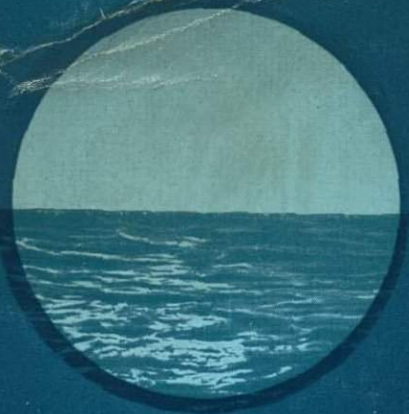
ОКЕАНОЛОГИЯ



ХИМИЯ ОКЕАНА

ГЕОХИМИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ

2

Во втором томе «Химия океана» («Геохимия донных осадков») рассмотрены закономерности распределения химических элементов в осадках океанов и морей; выяснен механизм, управляющий распределением химических элементов в стадии седиментогенеза. Рассмотрены химические, физические и микробиологические постседиментационные процессы, происходящие на дне после образования осадков; приведены данные по геохимии, закономерностям и механизму образования разных скоплений элементов в осадках океана. «Геохимия донных осадков» предназначена для широкого круга специалистов: химиков, геохимиков, геологов, биологов и океанологов широкого профиля, она может служить учебным пособием для студентов и аспирантов химических, геологических и биологических специальностей.



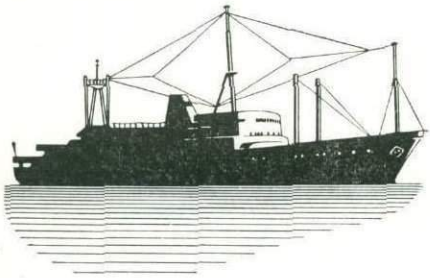
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Институт океанологии им. П. П. Ширшова

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ОКЕАНОЛОГИЯ



ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

член-корреспондент АН СССР
А. С. Монин

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

член-корреспондент АН СССР
П. Л. Безруков

доктор геолого-минералогических наук
О. К. Бордовский

доктор биологических наук
М. Е. Виноградов

кандидат химических наук
И. И. Волков

доктор физико-математических наук
В. М. Каменкович

член-корреспондент АН СССР
А. П. Лисицын

доктор физико-математических наук
Ю. П. Непрочнов

доктор физико-математических наук
О. Г. Сорохтин

ОКЕАНОЛОГИЯ

ХИМИЯ ОКЕАНА

Том 2

ГЕОХИМИЯ ДОННЫХ ОСАДКОВ

3049

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
кандидат химических наук
И. И. Волков

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1979



УДК 551.464

X $\frac{20806\text{-}437}{055\,(02)\text{-}79}$ БЗ-96-20-78. 1903030100.

© Издательство «Наука», 1979 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1968 г. в Предисловии к сборнику «Геохимия осадочных пород и руд» (М., «Наука») академик Н. М. Страхов писал: «В недрах литологии рождается новая ветвь... науки — геохимия осадочных пород и руд, задача которой — познание истории всей совокупности элементов при формировании осадков, пород и руд». Это было написано в момент начала широкого развития исследований донных осадков Мирового океана. Помимо расширения экспедиционных исследований, немалую роль в этом сыграли разработка и внедрение в практику исследований новых физико-химических методов анализа, позволивших значительно повысить производительность и точность определений. К настоящему времени накоплен огромный фактический материал по литологии и геохимии осадков морей и океанов.

Монография, предлагаемая вниманию читателей, представляет собой результат многолетних исследований, систематизирующих и обобщающих последние достижения в области изучения геохимии дна Мирового океана. Она состоит из двух частей. Первая часть посвящена изложению проблем и достижений в области изучения геохимии осадочного процесса в океане — геохимии седиментогенеза. Вторая часть — геохимия диагенеза — затрагивает вопросы превращения вещества и перераспределения химических элементов в ходе постседиментационных диагенетических процессов в осадках морей и океанов.

Первая часть написана академиком Н. М. Страховым. Это его последняя крупная работа, над которой он трудился буквально до последних дней жизни. В основу была положена монография «Проблемы геохимии современного океанского литогенеза» (М., «Наука», 1976 г.). Для настоящего издания она была в значительной мере переработана и дополнена. Геохимия седиментогенеза содержит 10 глав и посвящена исследованию фундаментальных процессов, управляющих морским и океанским осадконакоплением вообще и поведением химических элементов в ходе осадкообразования. Здесь приводятся данные по терригенному и вулканогенному (в эксплозивном и гидротермальном вариантах) питанию современного океана осадочным материалом и устанавливается значение каждого из них. Выявлен механизм, управляющий распределением в осадках терригенной кластики и биогенных взвесей, возникающих в самом океане. Особое внимание обращается на ведущую роль гидродинамики океанских вод в разносе осадочного материала. Описан механизм дифференциации вещества в океане и связанные с ним закономерности распределения химических элементов.

На основе применения метода абсолютных масс (в его различных модификациях) показано, что по характеру распределения в осадках океана химические элементы закономерно подразделяются на две основные группы: биогенную и терригенную (железо-марганцевую).

Биогенная группа включает элементы, прижизненно накапливающиеся в организмах (C, N, P, Br, J и др.), и компоненты, образующие скелетный каркас ($CaCO_3$ и SiO_2). Кроме того, в нее входят элементы, имеющие аналогичный характер распределения в осадках, накопление которых обязано не седиментационным, а диагенетическим процессам. Сюда включаются S, Se, а также отчасти As, Mo, Cu и, возможно, другие. Особенностью распределения всей этой группы является приуроченность максимальных абсолютных масс и концентраций к прибрежным областям океана и резкое падение и тех и других с переходом в пелагические осадки. Интенсивное накопление этих компо-

нентов в осадках окраинных частей океана связано с повышением здесь биологической продуктивности вод, что определяется спецификой гидродинамики океана.

Терригенная группа включает значительно большее число элементов и подразделяется на несколько подгрупп (подгруппы железа, гидролизатов, халькофилов и марганца). Распределение элементов терригенной группы в осадках океана происходит принципиально иначе, чем группы биогенной. Абсолютные массы элементов терригенной группы с уменьшением скоростей осадкообразования и абсолютных скоростей осадконакопления от берега в пелагиаль также уменьшаются. В отличие от биогенной группы концентрации элементов терригенной группы в том же направлении возрастают. Рост концентраций элементов в пелагическом направлении происходит в неодинаковой степени: минимально для элементов подгрупп железа и гидролизатов и максимально для марганцевой подгруппы. Механизмом, управляющим распределением элементов этой группы, является механическое фракционирование аллохтонных и автохтонных взвесей.

Фосфор и редкоземельные элементы в своем распределении в осадках океана имеют черты, свойственные и биогенной, и терригенной группам. Эти элементы занимают промежуточное положение и выделяются поэтому в самостоятельную переходную группу.

На основе детального исследования закономерностей океанской седиментации и геохимии осадков сделан закономерный и обоснованный вывод о том, что в основе механизма, формирующего вещественный и химический состав осадков, лежит процесс механической дифференциации аллохтонных и автохтонных, биогенных и неорганических взвесей. Поэтому величины абсолютных масс осадков (и элементов), вещественный и химический состав их контролируются в конечном счете гидродинамическим режимом вод океана.

Специфика осадкообразования и условий диагенеза в пелагиали океана позволяет говорить об особом новом типе литогенеза на планете, который выделен Н. М. Страховым и назван «осадочным океанским». Отличительные признаки океанского осадочного типа литогенеза строго им детерминированы: это — огромные размеры водоема, малая биологическая продуктивность пелагических областей и исчезающе малые содержания органического вещества в осадках, окислительные условия во всей толще отложений, ничтожные скорости осадкообразования, сопоставимые со скоростями диагенетических процессов, крайняя степень фракционирования осадочного материала и потому сильное обогащение осадков железом, марганцем и микроэлементами. Важно подчеркнуть, что указанные признаки реализуются только в осадках пелагических областей океана; ни в окраинных частях океана, ни в морях указанные условия не соблюдаются. Здесь за редкими исключениями господствует гумидный тип литогенеза.

Вторая часть монографии, состоящая из 8 глав (разных авторов) посвящена описанию постседиментационных диагенетических процессов, имеющих физическую, химическую и микробиологическую природу. В донных осадках Мирового океана в настоящее время наблюдаются диагенетические процессы двух типов — окислительные и восстановительные.

Окислительный тип диагенеза свойствен только глубоководным осадкам пелагических областей океана, где, как указано выше, реализуются условия океанского осадочного литогенеза. Эти осадки содержат ничтожно мало органического вещества, окислены на всю исследованную толщу и бедны даже бактериальной жизнью. Диагенетические процессы здесь имеют главным образом физико-химическую природу.

Исследования иловых вод показывают, что в такого рода осадках макросостав их остается практически неизменным даже в нижних горизонтах кернов глубоководного бурения. Иловая вода сохраняет морской тип.

Наиболее ярким, можно сказать грандиозным по масштабу, диагенетическим процессом окислительного типа диагенеза в океане является формирование океанских железо-марганцевых руд. В настоящее время мы располагаем уже весьма значительным объемом данных по химическому составу этих образований, по их морфологии и текстуре, по условиям залегания. Однако, несмотря на это, сейчас существует несколько гипотез механизма их образования, что позволяет считать этот вопрос нерешенным. Дискуссионным является возраст современного периода рудообразования в океане и скорость роста пелагических конкреций. К сожалению, при исследовании конкреций за редкими исключениями отсутствуют попытки поисков взаимосвязи их химического состава с составом вмещающих (подстилающих) осадков.

Диагенетическое аутигенное минералообразование в окислительных условиях пелагиали океана, конечно, не исчерпывается образованием конкреций. Вопросы цеолитообразования и геохимии цеолитов, закономерности обогащения костного фосфата рядом микроэлементов, геохимия процессов формирования аутигенных минералов глин в настоящее время начали интенсивно разрабатываться и пока не нашли отражения в книге.

Основная масса осадков современного океана испытывает превращения в диагенезе восстановительного типа. Все осадки окраин океана, а также осадки окраинных и средиземных морей находятся под воздействием восстановительного диагенеза. Изучение процессов восстановительного диагенеза начато давно и по этому вопросу накоплен большой фактический материал. В настоящей монографии сделана попытка обобщить имеющиеся данные и осветить проблему геохимии восстановительного диагенеза с разных точек зрения.

В основе многих диагенетических изменений лежат не чисто химические, а *биогеохимические процессы, происходящие в донных осадках с участием* микроорганизмов. В монографии изложены результаты изучения распространенности и геохимической роли различных групп бактерий (сапрофиты, сульфатредуцирующие бактерии, газообразователи), работающих как в аэробной, так и в анаэробной средах. Новые методические решения позволяют не только определять наличие или отсутствие микроорганизмов в осадках, но дают возможность получать прямые данные по интенсивности процессов, осуществляемых микробиологическим путем.

В процессе восстановительного диагенеза в первую очередь претерпевают изменения иловые воды, пропитывающие осадок. В ходе процессов в зависимости от интенсивности происходит более или менее глубокая метаморфизация состава иловых вод, и они из воды морского типа превращаются в хлоридно-щелочные воды, а в специфических условиях образуются также хлоридно-кальциевые воды. В восстановительных условиях иловые воды в значительной степени обогащаются продуктами анаэробного распада органического вещества — биогенными элементами в минеральной и органической форме. В результате создаются условия для возвращения части биогенных элементов в наддонную воду. Оценки интенсивности такого рода обмена через границу дно—вода представляют большой интерес, но имеют пока лишь ориентировочный характер.

В последнее время в связи с проблемами нефте- и газоносности морских акваторий резко усилились работы по изучению газовой составляющей осадков, по формированию и изменению ее в ходе диагенеза. Но изучение газов в осадках связано с большими методическими трудностями. Однако ценность получаемых данных как для проблемы нефтегазоносности осадков, так и для общей теории диагенеза очень велика.

Большую ценность для исследований в области аутигенного минералообразования и диагенеза вообще представляют данные по геохимии стабильных изотопов в донных отложениях. С помощью изотопной геохимии сравнитель-

но просто и однозначно решаются многие спорные вопросы об источниках элементов и природе процессов, приводящих к изменению вещества осадков в ходе диагенеза.

Литологи и геохимики при изучении пород всегда имеют дело с осадочным материалом уже измененным, прошедшим стадии диагенеза, иногда и катагенеза. Поэтому изучение превращения и перераспределения вещества и соединений элементов в твердой фазе осадков при диагенетических процессах, осуществляемых в настоящий момент, имеет огромное значение. В современных осадках мы имеем возможность изучать эти процессы в их динамике, сопоставляя производимые изменения осадков с интенсивностью как микробиологических, так и химических процессов.

Имеющиеся сейчас данные показывают, что степень диагенетической переработки осадочного материала прямо связана с содержанием органического вещества. От содержания органического вещества, попадающего в осадки, зависит интенсивность диагенетических процессов. В разных литолого-фациальных типах осадков морей и океанов с разным содержанием органического вещества диагенетический процесс протекает различно. Поэтому процессы диагенеза восстановительного типа целесообразно разделить на два подтипа: собственно восстановительный и переходный.

В осадках с восстановительным подтипом диагенеза, как правило, содержащих большое количество органического вещества, наблюдается интенсивное развитие сульфатредуцирующего процесса и, видимо, процессов газообразования. Диагенетическое преобразование осадков в этом случае идет в присутствии свободного сероводорода в сильно восстановительной среде. Здесь наблюдается тот случай, когда емкость восстановительного процесса превышает количество минеральной части осадка, способной принять и переработать бактериальный сероводород. Эти осадки характеризуются коренной перестройкой реакционноспособной части (железо, марганец, микроэлементы), по сравнению с формами, поступающими из кислородсодержащей воды на поверхность дна.

В осадках переходного подтипа, в связи с уменьшением содержания органического вещества, падает интенсивность и емкость восстановительного процесса. Эти осадки демонстрируют значительно большее разнообразие минеральных и химических форм элементов, что объясняется их распространением от полностью восстановленных осадков до окисленных пелагических глубоководных глин океана.

В написании второй части монографии помимо сотрудников Института океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР принимали участие специалисты и из других учреждений. Отдельные главы написаны сотрудниками Института биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР, Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова.

И. И. Волков

1. ГЕОХИМИЯ СОВРЕМЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

Глава 1

СООТНОШЕНИЯ ТЕРРИГЕННОГО И ВУЛКАНОГЕННОГО МАТЕРИАЛОВ В ПИТАНИИ ОКЕАНОВ. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Одной из характерных черт океанской седиментации является многообразие источников питания осадочным материалом и огромность его массы. В океаны реками сносятся продукты выветривания и денудации суши в виде взвешенного и влекомого материала, а также растворов соединений практически всех элементов. Волновая абразия берегов доставляет дополнительно некоторое количество твердых фаз. Ветры, дующие с континентов, несут с собой эоловую взвесь, оседающую в океанах. Ледники Антарктики и Арктики в высоких широтах и ледовый припай в более низких в свою очередь питают океаны. Наконец, вулканизм с его эрупциями поставляет эндогенный материал, притом в достаточно разнообразных формах.

Несмотря на многообразие источников материала, они легко разделяются на две генетически резко различные группы: экзогенную, поступающую с водосборов за счет их разрушения, и вулканогенную, идущую из глубин Земли. Для анализа геохимии океанских отложений весьма важен прежде всего количественный учет обеих групп и выделение доли каждой в общем питании океанов.

1.1. БАЛАНС ПИТАНИЯ МИРОВОГО ОКЕАНА ОСАДОЧНЫМ МАТЕРИАЛОМ

Подсчеты баланса ежегодно поступающих в океан веществ ведутся уже свыше 80 лет.

Вначале дело ограничивалось только речным выносом. Так, А. Пенк (Penk, 1894), оперировавший материалами по 16 рекам мира, нашел, что взвешенные вещества составляют около $20000 \cdot 10^6$ *т*, растворенные — $4100 \cdot 10^6$ *т*; прибавляя к ним еще влекомые, образующие, как мы знаем теперь, в среднем 10% от взвешенных, получаем, что общая сумма веществ, выносимых в океан, равна $26100 \cdot 10^6$ *т*.

Д. Салисбери в 1906 г. [1], экстраполируя данные только по одной Миссисипи, определил общий речной сток взвешенных веществ в $16000 \cdot 10^6$ *т*, а растворенных — в $5000 \cdot 10^6$ *т*; итого (добавляя 10% взвешенных) $22600 \cdot 10^6$ *т*.

По расчетам Г. В. Лопатина (1950), основанным на данных по 50 главнейшим рекам мира, сток взвешенных наносов составляет $12695 \cdot 10^6$ *т*, растворенных — $3600 \cdot 10^6$ *т*; в сумме, учитывая также влекомый материал, это

[1] Цит. по Г. В. Лопатину (1950).

дает $17565 \cdot 10^6$ *т*. Из них часть оседает в аридных бессточных областях, остальное поступает в собственно океан.

По одновременным подсчетам Г. Кюнена, вошедшим в сводку А. Полдерварта (1957), количество взвесей, выбрасываемых реками, составляет в год $32500 \cdot 10^6$ *т*, растворенных веществ — $5500 \cdot 10^6$ *т*, а всего, вместе с влекомым, $41250 \cdot 10^6$ *т*. В этих подсчетах масса материала, идущего с водосборов, колеблется от почти $18000 \cdot 10^6$ *т* до $41250 \cdot 10^6$ *т*, т. е. в два с небольшим раза. Это, конечно, невысокая точность, делающая оценки не количественными, в строгом смысле этого слова, а только приблизительными, что следует иметь в виду. Кроме того, в расчетах А. Пенка, Г. В. Лопатина, Г. Кюнена и других не приняты во внимание абразия берегов, эоловый внос, поступление материала из области ледового литогенеза.

После выделения вулканогенно-осадочного типа литогенеза (Страхов, 1956) естественно встал вопрос о его количественной роли среди других (климатических) типов. Решение требовало учета ежегодного поступления вулканического материала и сравнения его с терригенным сносом. Первый опыт такого учета был сделан автором в 1963 г. на основании данных К. Саппера (Sapper, 1929).

К. Саппер знал известных 450 действующих вулканов, причем масса выброшенного лавового и рыхлого материала была оценена (за срок подсчета, равный 400 годам) в 393 $км^3$. В среднем за год все вулканы Мира выносили около 1 $км^3$; из них 13% приходилось на лаву и 87% на пеплы. Принимая объемный вес продуктов извержений в среднем 2,0, получаем, что за год все вулканы выбрасывали около $2000 \cdot 10^6$ *т* веществ. В этом подсчете остались неучтенными подводные извержения. Принимая это во внимание, Н. М. Страхов, чтобы гарантировать результаты от преуменьшений (что в данном случае опаснее преувеличений), утроил суммарную оценку К. Саппера и принял массу вулканогенного материала в $6000 \cdot 10^6$ *т*. При сопоставлении с экзогенным выносом видно, что вулканогенный вклад по отношению к минимальным подсчетам Г. В. Лопатина составляет около 30%, а по отношению к подсчетам А. Полдерварта 14—15%. Без утроения будут следующие цифры: ~10% — по расчетам Г. В. Лопатина и ~5% — по расчетам А. Полдерварта. Близкие результаты были получены А. Ритманом (1964), Е. К. Мархининым (1967) и А. П. Лисицыным (1974); все они базировались по существу на исходных данных К. Саппера, несколько дополненных.

После 1963 г. по терригенному сносу было проведено много новых исследований, которые позволили А. П. Лисицыну (1973, 1974) дать новый, более развернутый расчет, который выглядит следующим образом (в 10^6 *т*):

Взвешенный сток рек	18 530	Эоловый материал	~ 1 600
Ледниковый сток в океан	1 500	Абразия берегов и дна	~ 500
Сток растворенных веществ	3 200	Вулканогенный материал	2000—3000
		Сумма	27330—28330

В этом балансе роль вулканогенного материала оценивается в 6—8%, что лежит как бы посередине между данными, приводимыми Г. В. Лопатиным (1950) и А. Полдервартом (1957).

Нетрудно видеть, что и до сих пор баланс питания Мирового океана осадочным материалом имеет только ориентировочный, оценочный, а не строго количественный характер.

Так как в дальнейшем мы будем иметь дело главным образом с Атлантическим и Тихим океанами, меньше — с Индийским, то естественно выяснить, в чем специфика питания каждого из них. Она выясняется сопоставлением общей величины терригенного стока в разные океаны с количеством поступающего в них вулканического материала.

1.2. ОСОБЕННОСТИ ПИТАНИЯ ТИХОГО ОКЕАНА

Твердый речной сток с континентов в разные океаны выражается следующими цифрами (табл. 1.1).

Таблица 1. 1. Твердый годовой сток с континентов (Лисицын, 1974)

Океан	Площадь водосборов рек*, 10^6 км	Твердый сток рек*, 10^9 т	Полный твердый сток рек, 10^9 т	Вклад Антарктиды, 10^9 т	Суммарный терригенный сток, 10^9 т	Модуль терригенного стока, т/км²
Атлантический и Северный Ледовитый	41,17	1,95	3,191	0,35	3,541	33,4
Тихий	7,61	2,98	7,152	0,35	7,502	41,6
Индийский	6,77	3,15	8,186	0,35	8,536	114

* Учтенные данные.

Обратим внимание на то, что, несмотря на огромную массу вещества, сносимого реками в Тихий океан, терригенный модуль его невысокий, 41,6 *т/км*²; он значительно уступает модулю Индийского океана и лишь слегка больше модуля Атлантического океана. В то же время количество вулканического материала очень велико: из общей суммы 393 *км*³ (за 400 лет) на Тихий океан приходится 377 *км*³, или 94%, тогда как на Атлантический и Индийский океаны совместно — только 15,5 *км*³, или 6% (Ритман, 1964; Влодавец, 1966). Иначе говоря, та величина в $(2 \div 3) \cdot 10^9$ *т*, которой измеряется общая масса вулканогенного материала, почти целиком приходится на Тихий океан. Сопоставив ее с суммарной терригенной массой $7{,}502 \cdot 10^9$ *т*, видим, что вулканический вклад равен половине терригенного или $^1/_3$ суммарной подачи твердого материала в Тихий океан, тогда как в остальных двух на него приходится $(0{,}12 \div 0{,}18) \cdot 10^9$ *т* против $14{,}536 \cdot 10^9$ *т* терригенного. Разница колоссальная! В огромной и абсолютной, и относительной роли вулканического вноса и заключается специфика тихоокеанской седиментации, отличающая ее от седиментации в других океанах. Она делает анализ геохимии тихоокеанских отложений одновременно очень трудной и очень увлекательной задачей, особенно если учесть разнообразие форм проявления самого вулканизма. Распутаться в сложном переплетении влияний на геохимию осадков терригенного сноса и вулканической деятельности будет одной из главнейших задач дальнейшего изложения.

1.3. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНОМ СТОКЕ

Для понимания распределения элементов в океанских отложениях важно знание форм их миграции в речном стоке. Они определяются соотношениями между растворенной и взвешенной частями общей массы каждого элемента, а также распределением элементов в гранулометрическом спектре взвесей.

Исследование этой проблемы начато было в середине 50-х годов в Отделе литологии Геологического института АН СССР, руководимом автором этих строк, на примере рек Черноморского бассейна (Глаголева, 1959) и р. Оби (Нестерова, 1960). Почти одновременно та же тема разрабатывалась в Гидрохимическом институте АН СССР в Новочеркасске (Коновалов и др., 1968) и в Сибирском научно-исследовательском институте геологии, геофизики и минерального сырья в Новосибирске (Конторович, 1968). Автору неоднократно приходилось подробно заниматься этим вопросом (Страхов, 1960, 1961,

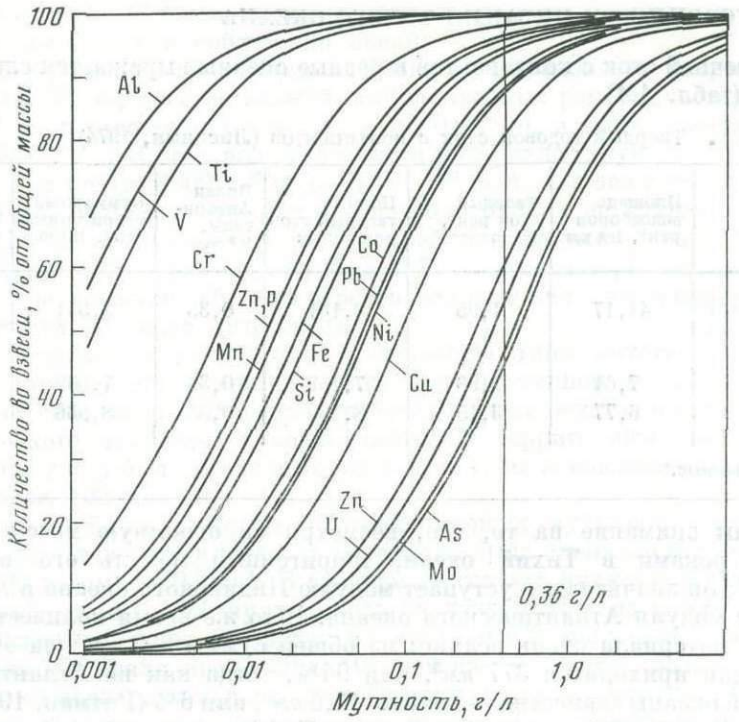


Рис. 1.1. Формы миграции элементов в речном стоке (Волков, 1975) (0,36 г/л — среднее содержание взвеси в мировом речном стоке)

1968 и др.). Поскольку выдвинутые им обобщающие положения не оспаривались, ограничусь здесь самым кратким их резюме.

Все элементы, исключая хлор, мигрируют в речных водах как в растворе, так и в составе взвесей. Соотношения между растворенной и взвешенной частями зависят не только от внутренних химических свойств элементов и их соединений (в частности, их растворимости), но и от физико-географического типа (и состава) водосборов. На низменных и плоских водосборах река несет меньше мути, чем растворенных соединений; здесь, следовательно, играет существенную роль растворенная фаза, у разных элементов, впрочем, в разной степени. С увеличением геоморфологической расчлененности и денудации количество мути возрастает и она становится все более преобладающей; соответственно относительное значение растворенной формы становится меньшим (хотя абсолютные массы их растут). У разных элементов трансформация форм миграции происходит в неодинаковой мере.

Закономерности эти были выражены недавно И. И. Волковым (1975) в виде геохимической подвижности элементов, воспроизведенной на рис. 1.1. Местные особенности отдельных регионов, несомненно, усложняют эту диаграмму. В частности, регионы заболачивания с обилием растворенного органического вещества усиливают миграцию многих элементов в виде растворимых органоминеральных комплексов, в том числе даже таких «неподвижных», как титан; это наглядно видно в работе А. Э. Конторовича (1968). Отсюда и ряд подвижности, как неоднократно приходилось отмечать автору, не является строго однообразным, но изменчивым; элементы могут заметно менять свои места, сдвигаясь то к началу ряда, то к его концу. Но при всех этих вариациях все же Fe, V, Cr, Ti, Ge, Al, Zr обычно оказываются наименее подвижными, т. е. растворенная форма у них минимальна; Pb, Zn, As —

Таблица 1.2. Формы железа во взвесях (в % от валового количества) (Глаголева, 1959)

Река	Пункт взятия проб	$Fe_{реакц}$			$Fe_{обл}$	$Fe_{обм}$
		Fe^{2+}_{HCl}	Fe^{3+}_{HCl}	$Fe^{2+}_{пир}$		
Дон	Донская	6,55	59,25	0,39	33,77	0,11
	Аксай	7,85	63,12	0,22	28,81	—
Дунай	Измаил	14,26	51,01	0,50	34,23	0,10
Днепр	Верхнеднепровск	17,80	46,96	—	35,23	—
Рион	Цхакая	1,20	70,89	0,59	27,32	0,14
Кубань	Темрюк	14,94	42,18	0,52	42,36	—
	Краснодар (1956 г.)	16,73	44,24	0,93	38,10	0,17
	Там же (1957 г.)	20,59	30,00	0,72	49,51	—
Чорох	Батуми (1956 г.)	19,09	34,12	7,51	39,28	—
	Там же (1957 г.)	25,82	17,39	—	56,75	0,16

более подвижными, а Mn, Co, Ni, Cu, Mo — наиболее подвижными, т. е. мигрирующими в заметной и даже большей степени в виде растворов. В соответствии со сказанным, в реках, берущих начало в горных областях, а затем долго текущих по все менее наклонной к морю равнине, происходит характерная смена форм миграции: растворы по мере приближения к устью все больше обогащаются наиболее подвижными микроэлементами (Co, Ni, Cu, Mo). Это было показано, например, на р. Оби (Нестерова, 1960).

Чрезвычайный интерес представляет изучение химических форм нахождения Fe и Mn во взвесях (суммарно). Оно было выполнено М. А. Глаголевой (1959) по методике, предложенной для Fe Н. М. Страховым совместно с Э. С. Залманзон (1955), для Mn — по вновь разработанной (табл. 1.2). Эти данные заставляют в корне пересмотреть некоторые общепринятые положения. Оказывается, что мигрирующее во взвесях железо вовсе не является однообразным по химической форме (Fe^{3+}) и далеко не все реакционноспособным, как это часто молчаливо принимается. В составе его имеется много $Fe_{обл}$, не поддающегося действию 2%-ной HCl, т. е. устойчивого, не реакционноспособного. В массе железа реакционноспособного, кроме Fe^{3+}, фигурируют заметные количества Fe^{2+}_{HCl}, входящего в состав хлоритов, и, что особенно важно, даже пирита! Последний находится в заметных, иногда существенных количествах.

В общем химические формы мигрирующего в речных взвесях железа сложны и принципиально те же, что присущи осадочным породам водосборов. Они просто унаследованы от этих пород и не успели приспособиться к новым условиям существования. Приспособление происходит позже, при длительном нахождении в морской воде и в самом верхнем слое (0—1 *см*) бассейна с нормальным кислородным режимом. Здесь, как показано впервые И. И. Волковым и А. А. Тихомировой (1966) на примере отложений кислородной зоны Черного моря и затем подтверждено на океанских осадках (Розанов и др., 1972, 1976), полностью исчезает $Fe^{2+}_{пир}$, Fe^{2+}_{HCl}, и железо присутствует только в виде Fe^{3+}_{HCl}, реакционноспособного и обломочного. Эта химическая трансформация химических форм железа, переносимых реками, в формы, присущие верхнему слою осадка, представляет интереснейшую деталь геохимии литогенеза, которую можно было вскрыть, только изучая современный осадочный процесс.

Таблица 1.3. Формы марганца во взвесях (в % от валового количества) (Глаголева, 1959)

Река	$Mn_{реакц}$		$Mn_{обл}$ ($Mn_{вал}$ — А)	MnO_2	Река	$Mn_{реакц}$		$Mn_{обл}$ ($Mn_{вал}$ — А)	MnO_2
	Mn, растворимый 5%-ной HNO_3 (А)	$Mn_{обм}$ (в поглощенном комплексе)				Mn, растворимый 5%-ной HNO_3 (А)	$Mn_{обм}$ (в поглощенном комплексе)		
Чорох	70	15,19	30,00	—	Дунай	90	13,00	10,00	—
Риони	40	1,81	13,45	46,55	Дон	67,5	16,25	32,50	—
Кубань	65	15,65	35,00	—					

Таблица 1.4. Среднее содержание элементов во фракциях речных взвесей

Фракция, мм	Fe	Mn	Ti	P	Zr	Cr	V	Co	Ni	Cu	Mo	W	Pb	Zn	Ga
	%				10^{-4} %										
0,1—0,01	3,95	0,17	0,27	0,04	208	74	83	14	42	37	0,08	64	37	132	16
0,01—0,001	4,92	0,50	0,37	0,06	194	85	105	16	61	44	1,00	62	54	197	20
<0,001	6,71	0,34	0,31	0,11	154	90	118	16	74	79	1,4	74	98	414	31

Аналогичная сложность химических форм присуща и взвешенному марганцу (табл. 1.3).

В недавней работе И. Ю. Лубченко и И. В. Беловой [2] (1973) было изучено распределение некоторых элементов по гранулометрическим фракциям взвесей рек Черноморского бассейна — Днепра, Дуная, Кубани, Риони, Чороха (табл. 1.4).

Наметились четыре группы элементов. В первой (Zr) содержание элементов убывает с уменьшением размерности фракции от алевритовой к субколлоидной; во второй (Ti, Co) концентрации практически одинаковы во всех трех фракциях; в третьей — остальные 12 элементов, содержание их отчетливо растет от тонкопелитовой фракции к субколлоидной, но в разной степени; для V и Cr — слабо, для Fe, Ni, Cu, Mo, W, Pb, Zn, P — значительно, в два-три раза.

Характерно, что тяготение к субколлоидной фракции не зависит от того, какое место в ряду подвижности занимает элемент, если судить по соотношениям его растворенной и взвешенной частей. Так, по этому последнему признаку Fe и Pb стоят в самом начале ряда подвижности, по тяготению же их к субколлоидной фракции они попадают в середину ряда. Марганец в ряду подвижности занимает высокое место, а тяготеет он не к субколлоидной, а к тонкопелитовой фракции. Но Cu, Zn, Mo, стоящие в конце ряда подвижности, обнаруживают и резко выраженное тяготение к субколлоидной фракции. Из этих наблюдений следует, что реальная геохимическая подвижность элемента определяется не только соотношением его растворенной и взвешенной частей, но еще и тем, как распределен элемент по гранулометрическим фракциям взвеси. Малое количество растворенной части элемента, по-видимому, компен-

[2] Работа выполнена в Геохимической лаборатории ГИН АН СССР, руководимой Н. М. Страховым.

Таблица 1.5. Величина сорбции малых элементов аморфными формами Fe и Mn (в % от общего содержания элементов)

Река	V	Cr	Ni	Co	Cu	Pb
			Фракция 0,01—0,001 *мм*			
Дунай	16	31,7	32,3	44,5	80,4	75,2
Кубань	18	20,5	29,5	43,5	56,3	43,0
Риони	23	29,1	50,9	60,0	45,1	46,7
Чорох	1,1	15,0	16,6	8,8	—	65,6
			Фракция $<0{,}001$ *мм*			
Дунай	—	1,1	32,5	35,8	67,4	63,6
Кубань	10,5	16,5	31,3	16,7	73,5	32,9
Риони	20,8	16,1	24,5	50,0	64,2	39,8
Чорох	—	7,1	24,1	28,8	80	—

сируется в известной мере усиленным концентрированием его в субколлоидной фракции взвесей, что, очевидно, должно повышать его миграционную способность, как видим это у Pb и Zn.

Была сделана попытка выяснить, какую роль в миграциях микроэлементов играет их сорбция главными мигрантами — железом и марганцем. С этой целью были выполнены определения Cr, V, Ni, Co, Cu, Pb, Mo тонкопелитовой и субколлоидной фракций в образцах после удаления из них аморфных Fe и Mn, по Миру и Джексону, и сопоставлены с содержаниями их до обработки (табл. 1 5). В этих цифрах две интересные черты. Хром и ванадий сорбируются окислами Fe и Mn слабее, чем Ni, Co, Cu и Pb, последние на $^1/_3$ — $^2/_3$ и более содержатся в образцах именно в сорбированном состоянии. Вместе с тем величина сорбции в субколлоидной фракции оказывается не большей, а меньшей, чем во фракции тонкопелитовой. Чем объясняется такая аномалия? Сопоставим содержание сорбентов в обеих фракциях (в %):

Фракция	Fe	Mn
Тонкопелитовая	4,92	0,50
Субколлоидная	6,71	0,34

Известно, что Ni, Cu и Pb энергичнее сорбируются марганцем, чем железом; это его типичные элементы-спутники, так же как хром и ванадий — спутники железа. Среднее содержание марганца в тонкопелитовой фракции взвесей выше, чем в субколлоидной. Этим, возможно, и объясняется усиленное нахождение Ni, Co, Cu, Pb именно в тонкопелитовой, а не в субколлоидной фракции взвеси.

Изложенная попытка изучать распределение микроэлементов в гранулометрических фракциях речной взвеси является первым шагом в этом направлении, показывающим, что такая работа актуальна и помогает полнее представить себе формы миграции элементов в речных водах.

1.4. ФОРМЫ ПОСТУПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ВУЛКАНИЧЕСКОГО ГЕНЕЗИСА

По составу вулканогенный материал принадлежит двум существенно различным типам: андезитовому и базальтовому.

Вулканизм андезитовый свойствен периферии океана, особенно широкой на западе; это андезитовая зона, по определению вулканологов. Тектонически

она отвечает современной геосинклинальной зоне океана, унаследованной от геологического прошлого. Базальтовый вулканизм свойствен центральной части океана, его ложу.

Эти два типа отличаются не только составом магмы, но и напряженностью вулканических проявлений и самым характером их. В андезитовой зоне в настоящее время насчитывается свыше 470 действующих вулканов начиная от Алеутско-Аляскинской зоны на севере до Южно-Сандвичевых островов. Базальтовый вулканизм центральноокеанской зоны насчитывает всего около 10 действующих вулканов: на Гавайских о-вах 4, на о. Самоа 3, на Галапагосских о-вах 3.

В андезитовой зоне извержения отличаются резко выраженным взрывным характером с массовым выносом пепла и малым количеством лавы; в базальтовой зоне преобладают излияния лавы при резко подчиненном количестве пеплов. Соотношение масс рыхлых продуктов и лавы получило наименование коэффициента эксплозивности (E). В андезитовой зоне они имеют (Sapper, 1929) следующий вид: островные гирлянды выбросили за 400 лет 241 $км^3$ рыхлых продуктов и 11,5 $км^3$ лав; их $E = 95\%$, на отдельных участках (например, Курильских о-вах) — 98%. Вдоль Кордильер и Анд выброшено 69 $км^3$ рыхлого материала и 2,5 $км^3$ лав; $E = 97\%$. В то же время в центральноокеанской области излилось лав около 15 $км^3$ при ничтожном количестве пепла, менее 1,5 $км^3$. Здесь средний $E = 10\%$. Эти цифры дают достаточное представление о большой интенсивности вулканической деятельности в геосинклинальной зоне и малой активности центральноокеанской области. И хотя в этой последней Г. У. Менардом (1966) насчитано свыше 10 000 подводных вулканических гор, доказательств их современной активности нет [3]. Сейсмически сейчас это спокойная зона, в которой допустимы лишь единичные активные вулканы, не имеющие значения в формировании современных осадков.

При наземных извержениях, которые до сих пор только и доступны исследованию, выбрасываются рыхлые продукты, изливается лава, выбрасываются газы. После извержения выброс твердых фаз прекращается, но длительное время выделяются газы и гидротермы.

Для геохимии океанских отложений первостепенный интерес представляет разнос рыхлых продуктов, а также относительная масса газовой фазы и ее состав.

Пространственная ограниченность лавовых потоков общеизвестна. Но пеплы, особенно тончайшие, могут разноситься на очень далекие расстояния от точки взрыва, измеряемые тысячами и десятками тысяч километров, как это было, например, при извержении Кракатау в 1883 г. Но как при этом распределяются массы пеплового материала, выяснилось совсем недавно. Оказалось, что «наибольшие мощности пепла, отложившегося за одно извержение, на расстоянии от вулкана в десятки километров могут достигнуть дециметров и метров; в сотнях километров — сантиметров и дециметров; и в тысячах километров — миллиметров и сантиметров. При этом слои пепла мощностью до сантиметра покрывают площади до сотен тысяч, а мощностью до дециметра — до десятков тысяч квадратных километров» (Калугин, 1967а, с. 9). Все же, судя по рис. 1.2, наибольшие пеплопады осуществляются на ограниченном расстоянии от очагов эксплозий, притом площадь их, как правило, резко вытянута в одном определенном направлении соответственно розе господствующих ветров в период выпадения пепла, а также направлению взрыва.

---

[3] Подавляющее большинство подводных гор имеет неогеновый, палеогеновый и меловой возраст (устное сообщение П. Л. Безрукова).

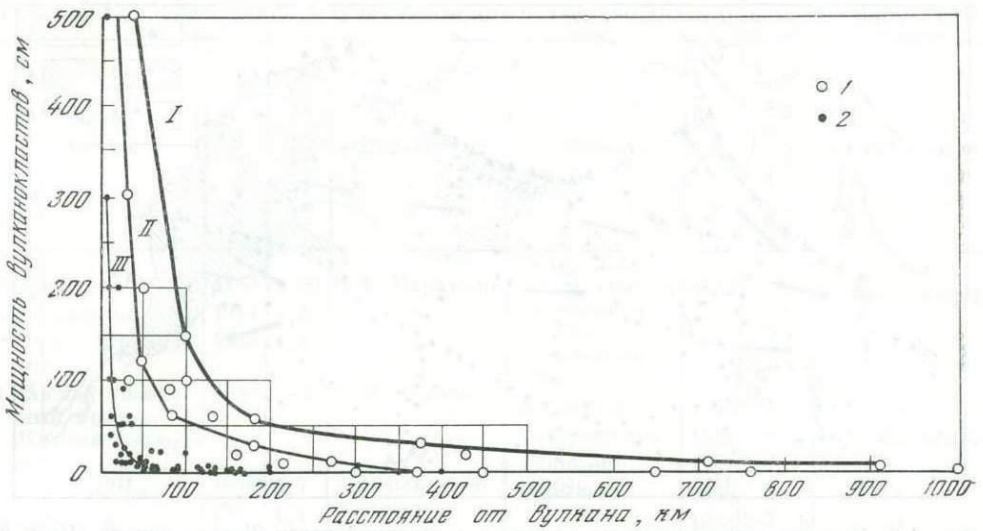


Рис. 1.2. График зависимости мощности современных пирокластов от расстояния до вулкана (Калугин, 1967)

I— график максимальных наблюдавшихся мощностей пепла на наибольших расстояниях от вулканов; *II, III* — графики изменения мощностей пепла для отдельных извержений первой и второй групп; *1* — извержения с наиболее мощными пеплопадами; *2* — извержения с менее мощными пеплопадами

3049

Нужно, однако, отличать распределение пеплов, отвечающее эксплозивному акту, от распределения, которое возникает позже, в результате перемыва и переноса его с наземной вулканической постройки в море деятельностью текучих вод (Дзоценидзе, 1969). Уже в момент взрыва дождем, сопровождающим взрыв, часть пеплового материала, осевшего на склонах и у подножия вулкана, выносится дальше от них. Те же явления продолжаются и все время, отделяющее данный взрыв от последующего, когда новый пеплопад консервирует то, что осталось на суше от предыдущего. В итоге в море попадает больше пеплового материала, чем было вынесено в процессе эрупции. Е. К. Мархинин (1967), изучая строение вулканических аппаратов Курильской островной гряды, установил следующий любопытный факт. «Количество пирокластических продуктов, вынесенных историческими извержениями, составляет около 98% от объема всего извергнутого материала. В составе же современных вулканических построек пирокластика занимает в среднем лишь около 50%. Следовательно, объемы современных вулканических построек в среднем составляют лишь 4% от объема материала, извергнутого вулканами в процессе их роста, а 96% его пошло на формирование главным образом морских вулканогенно-осадочных образований» (Мархинин, 1967, с. 120).

Этот факт приоткрывает существенную разницу в механизме отложения рыхлых продуктов извержения вблизи очагов наземных извержений и вдали от них. В первом случае рыхлый вулканический материал испытывает неоднократное переотложение и механическую переработку, в результате чего он становится вулканотерригенным или вулканокластическим (тефра). Во втором случае, выпадая на значительных глубинах, вне действия волнений, он не перерабатывается, сохраняет первичные свои черты и формирует характерные прослои глубоководных пеплов, почти лишенные примеси терригенного материала. Чем дальше от берега, тем меньшую мощность имеют такие прослои пеплов и, наконец, на очень больших расстояниях перестают улавливаться в разрезах колонок (рис. 1.3).



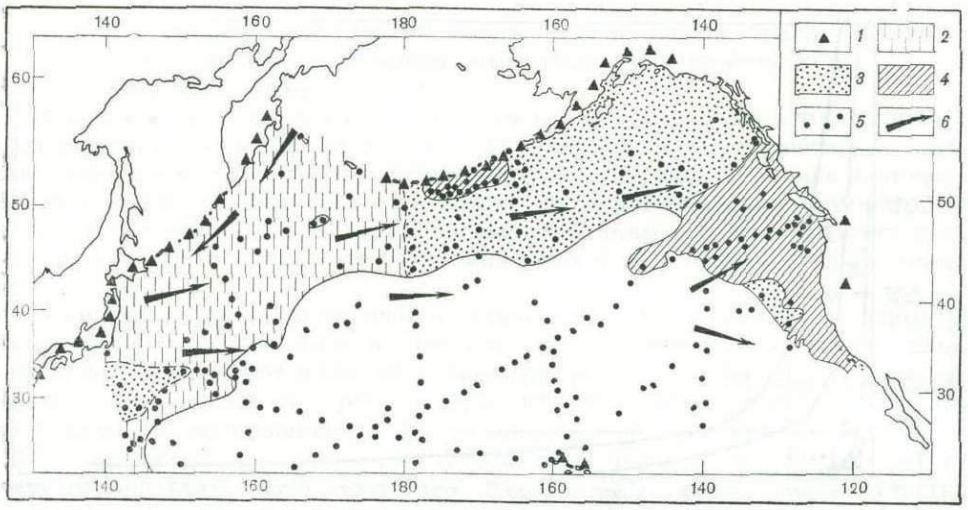


Рис. 1.3. Распределение пепловых прослоев в северной части Тихого океана (Horn et al., 1969)

1 — районы активного вулканизма; *2* — белый пепел; *3* — белый и бурый пепел; *4* — отложения турбидитов (пеплы очень редки); *5* — станции наблюдения; *6* — направления течений и ветров

Пирокластика легко улавливается в шлифах донных отложений, поэтому ее роль может быть более или менее правильно учтена. Хуже обстоит дело с летучей частью вулканических взрывов, которая труднее учитывается и роль которой в поставке материала в океаны до сих пор остается неопределенной, вызывающей резко различные толкования.

Известно, что химический состав вулканических эксгаляций находится в тесной связи с их температурой. На начальной высокотемпературной стадии (1200—2000° С) выделяется многокомпонентная газовая смесь, ее называют фумаролами. В тех или иных соотношениях в фумаролах содержатся все газы: H_2O, HCl, HF, SO_2, SO_3, H_2S, CO_2, CO, H_2, N_2 и менее распространенные соединения иода, брома, бора, мышьяка и других элементов; характерной чертой этой стадии является обилие галогеноводородных газов, особенно HCl и HF, иногда последний даже преобладает. На менее горячей сольфатарной стадии (200—80° С) галогеноводородные газы в составе эксгаляций резко убывают порою до полного исчезновения; начинают господствовать сернистые соединения, в частности H_2S, S, SO_2. При еще более низких температурах (100—20° С) исчезают и сернистые соединения и остается практически лишь CO_2; это стадия мофетт. Наконец, кислая часть в газах совсем пропадает и продолжают выделяться лишь пары воды. Такая стадийность газовыделения есть общее явление для поствулканической жизни вулкана, и наблюдается она как над центральным кратером, так и над побочными вулканическими очагами и даже — в менее полной форме — над лавовыми потоками, особенно если они имели связь с центральным кратером (Башарина, 1966). Длительность газовыделения в целом очень велика и измеряется многими десятилетиями, иногда столетиями. Но продолжительность отдельных стадий весьма неодинакова. Галогеноводородные высокотемпературные фумаролы живут в течение немногих месяцев; сольфатары — многие годы, иногда первые десятилетия; мофетты — многие десятилетия, иногда столетия.

Неоднократно предпринимались попытки оценить общее количество летучих, которые выделялись в момент извержения и в последующую поствулканическую стадию. При этом одни исследователи отправлялись от

Таблица 1.6. Содержание летучих в лаве при вулканических взрывах (Мархинин, 1967)

Вулкан	Год взрыва	Содержание летучих в лаве, вес.%	Автор расчетов	Вулкан	Год взрыва	Содержание летучих в лаве, вес.%	Автор расчетов
Асама	1783	3,99	Е. К. Мархинин	Хаммиумау начальная стадия	1952	2,5	Г. Макдональд
Сакурадзима	1914	1,26	»	последняя стадия		<1	
Касутсу-Ширанезан	1932	1,6	»	Мауна-Лоа	1940	<1	»
Билюкай (побочный кратер Ключевской сопки)	1938	~2	С. И. Набоко	Заварицкого	1957	2,4	Е. К. Мархинин
				Такетоми	1957	>2	»
Ниямилачира	1938	0,7	Дж. Верхуген	Сарычева	1930	2	»
Парикутин	1945	1,1	Ф. Фрайс		1946	>3—4	»
	1945	1,1	Е. К. Мархинин	Севергина	1933	>3—4	»
				Безымянный	1961	~4,5	»
				Шевелуч	1965	~4,5	»

непосредственных наблюдений во время взрывов (С. И. Набоко, Дж. Верхуген, Ф. Фрайс, Г. Макдональд), другие подходили к вопросу теоретически, исходя из масс выброшенного пеплового материала и энергии, необходимой для их выброса (Мархинин, 1967). Результаты определений показаны в табл. 1.6. Несмотря на разницу подходов, оценки получились достаточно близкие, расхождение в результатах от 1% до 4,5%; нужно учесть, что они сделаны для разных стадий извержения с разной напряженностью эруптивного процесса. В качестве средней величины Е. К. Мархининым принимается 3% от общего веса выброшенного пеплового материала.

Выделяющиеся газообразные компоненты, особенно галогеноводороды и сернистые соединения, в процессе эрупции сорбируются горячей пепловой тучей в тем больших количествах, чем выше температура газов. После оседания на поверхность суши пепловый материал начинает промываться метеорной водой. Сорбированные анионы переходят в раствор и затем разлагают некоторую часть пеплов, удаляя из твердой фазы катионы Ca, Na, Mg, Fe, Al и микроэлементы. При полном водном выщелачивании сорбированных анионов количество солей значительно варьирует. Средний состав их, полученный из водных вытяжек девяти образцов андезитовых пеплов Курильских вулканов (в *мг*/100 *г*), таков: Cl^- 206; F^- 4,1; Br 1,1; J — следы; SO_4^{2-} 462; SO_3^{2-} 3,4; HCO_3^- 39,7; Na 35,2; K 10,9; Ca 192,7; Mg 27,1; Al 9,6; Fe^{3+} 2,2; Fe^{2+} 3,8; SiO_2 9,6; HBO_3 2,7; S 22,2. Сумма — 1022,3 *мг*/100 *г*, что равно 1% от массы выброшенного пепла.

Следовательно, газовая масса, выброшенная в процессе взрыва и сорбированная пеплом, способна перевести в легкоподвижную форму только 1% общей массы пепла. А так как последняя измеряется, как мы видели, величиной $(2 - 3)\cdot10^9$ *т/год*, то в раствор переходит ежегодно $(2 \div 3)\cdot10^7$ *т*, или 20—30 млн. *т* вещества. Поскольку же общее количество летучих при взрыве составляет в среднем 3% от массы пепла, то, очевидно, из трех процентов геохимически «работает» примерно лишь $^1/_3$, остальные рассеиваются в воздухе и исчезают без следа, по крайней мере не оставляя следа в миграциях осадочного материала. Эта рассеиваемая часть приходится прежде всего на

неактивные компоненты летучих, т. е. на H_2O, N_2, H_2, но частично и на компоненты активные (HCl, HF и др.), которые просто не успели сорбироваться на пепловых частицах.

В поствулканическую стадию в фумаролах, сольфатарах, мофеттах продолжается выделение газов все понижающейся температуры. Попадая в подземные воды, циркулирующие в вулканической постройке, они растворяются и делают воды агрессивными по отношению к туфам, в которых эти воды мигрируют; начинается поствулканическое выщелачивание пеплового материала, аналогичное выщелачиванию свежей пирокластики водной вытяжкой. В раствор переходят все те же элементы, какие были перечислены выше, плюс микроэлементы.

Участки, на которых происходит выщелачивание, делаются рыхлыми, выветрелыми, постепенно теряя входящие в них металлы, изменяя первичную текстуру и превращаясь в более или менее типичные аналоги вторичных кварцитов. Неоднократно велись подсчеты масс разных элементов (макро- и микро-), вынесенных из таких зон гидротермального отбеливания, и получались обычно огромные (по человеческим представлениям) цифры в тоннах (Зеленов, 1963; Ткаченко, 1966; и др.). Естественно сложилось представление об огромной роли гидротерм как фактора питания океана растворенным веществом, особенно рудными элементами.

При этом не учитывались обычно два существенных обстоятельства. Авторы расчетов забывали установить: за какое время были вынесены рассчитанные ими массы и как соотносится этот гидротермальный вынос с растворенным стоком рек? Эти методические дефекты расчетов по существу дискредитируют делаемые из них широкие выводы.

Методически правильно подошел к этому вопросу Е. К. Мархинин на примере вулканических толщ Курильских о-вов, отложенных за последние $83 \cdot 10^6$ лет. Считая, что вынос летучих, адсорбированных пеплом, в момент извержения составляет 1% от массы пепла, он получил, что в момент извержений на древних Курилах было сорбировано и потом растворено водой $(87 \div 97) \cdot 10^{12}$ *m* летучих. С другой стороны, «если предположить, что в течение всех пяти этапов вулканизма на Курильских островах интенсивность сольфатарной деятельности в среднем равнялась современной, то придем к заключению, что за $83 \cdot 10^6$ лет должно быть вынесено»: гидросольфатарами $41 \cdot 10^{12}$ *m*, сольфатарами $106 \cdot 10^{12}$ *m*, а всего $147 \cdot 10^{12}$ *m*. «Сопоставление цифр показывает, что гидросольфатарами и сольфатарами в течение геологической истории (Курильских о-вов.— *Н. С.*) выносятся HCl, H_2SO_4 и другие ювенильные компоненты в массах того же порядка, что и при извержениях» (Мархинин, 1967, с. 209, 210).

Это заключение освещает проблему совсем иначе, чем было принято до сих пор. При извержениях ежегодно сорбируется и потом переходит в раствор около 1% общей массы пеплового материала. При поствулканической деятельности — величина того же порядка, т. е. около 1%; суммарно — около 2—3% от массы пепла, что отвечает $(40 \div 60) \cdot 10^6$ *m* растворенного вещества, получаемого ежегодно после суммарного воздействия летучих на пеплы. Сопоставим это с ежегодным стоком растворов в реках, рассчитанным О. А. Алекиным и Л. В. Бражниковой (1964) (табл. 1.7).

Так как из летучих «работают» главным образом HCl, HF, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, которые при выщелачивании пеплов метеорной водой дают главным образом хлоридные и сульфатные соли и SiO_2, то для правильного сопоставления из общей суммы речного стока следует взять также хлориды, сульфаты K, Na, Ca, Mg, коллоиды и микроэлементы, т. е. $(959 + 175 + 36) \cdot 10^6$ *m*, всего $1170 \cdot 10^6$ *m*. Относя к ним $(40 \div 60) \cdot 10^6$ *m* солей, возникающих в результате действия на пеплы летучих, получаем, что они составляют всего от 3,4 до 4,3% одновременного (годичного) речного стока растворов. Цифры достаточно

Таблица 1.7. Баланс растворенного речного стока в океане

Составляющие стока растворенных веществ	Количество, млн. *т*
Ионный сток	
карбонаты Ca, Mg,	1359
хлориды и сульфаты Na, K, Mg и др.	959
Органические вещества	720
Минеральные коллоиды	175
Микроэлементы	36
Неорганические биогенные вещества	18
Всего	3300

впечатляющие и коренным образом противоречащие ходячим на этот счет взглядам.

Так как в центральной части Тихого океана вулканическая деятельность резко ослаблена, а коэффициент эксплозивности низкий (менее 10%), поэтому учет здесь возможного поступления растворов со дна ничего не изменит в балансе питания вулканическим материалом.

1.5. ЭКСГАЛЯТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В СОСТАВЕ ОСАДКОВ, ИХ ЛОКАЛИЗАЦИЯ, ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ

Помимо пирокластики и растворов, вносимых в океан при эксплозивном вулканизме, существуют еще эксгаляции из глубин земной коры, не сопровождаемые пирокластикой. Об этом говорил еще К. Гюмбель (Murray, Renard, 1891), но особенно ясно это стало после обнаружения эксгалятивно-осадочных отложений в юго-восточной части Тихого океана, открытых экспедицией «Risepac» в 1966 г. (Boström, Peterson, 1966). Встал вопрос: как вообще обнаруживать наличие эксгалятивных компонентов в океанских отложениях? Сколь широко они распространены? Какую роль в общем питании океанов осадочным материалом играют?

До самого последнего времени объективные критерии наличия (или отсутствия) эксгалятивных компонентов в осадках отсутствовали, что вызывало бесплодные споры вокруг эксгаляций. В 1974 г. Н. М. Страхов обнаружил искомый критерий. Им оказалось отношение (Fe + Mn) : Ti, или железо-марганцево-титановый модуль. Оказалось, что в современных морях (Белом, Балтийском, Черном, Каспийском), в озерах Балхаш, Байкал, Аральском море, где нет никаких проявлений вулканизма вообще, модуль этот варьирует в пределах 10—25 единиц. Но там, где — по ряду признаков (высокий тепловой поток со дна, усиленная тектоническая активность — spreading, резкая обогащенность отложений рядом элементов) — эксгаляционная деятельность несомненна, модуль всегда больше 25 и достигает десятков и сотен единиц (до 1300) (рис. 1.4). Происходит это потому, что в областях эксгаляций вносится много Fe и Mn, а Ti — терригенный; усиленное разбавление терригенного компонента эксгаляционным существенно резко повышает модуль. Раз так, то, очевидно, железо-марганцево-титановый модуль может являться критерием не только наличия в осадке эксгалятивного материала, но в известной мере и степени его концентрации.

На карте (рис. 1.5) показаны железо-марганцево-титановые модули в разных точках океанов. Изучая ее, обнаруживаем два весьма важных факта. Повышенные (больше 20 ± 5) и высокие значения модуля встречаются в

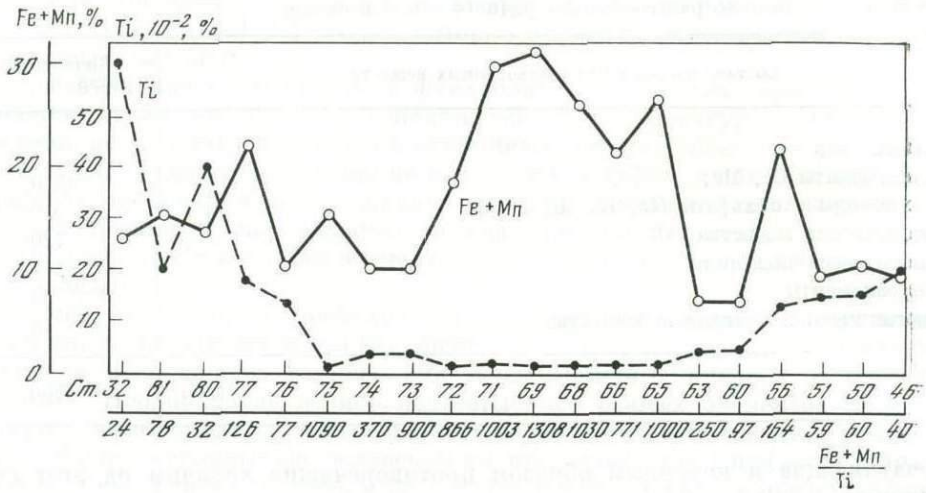


Рис. 1.4. Соотношение Fe, Mn и Ti на профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие (Boström, Peterson, 1969)

океанах редко, притом в специфической обстановке. В северной части Атлантического океана известны пока две площади с величиной модуля от 20 до 50, и обе локализованы на срединном поднятии. В южной Атлантике — еще одно пятно, несколько больших размеров, где наряду с величинами модуля 20—50 зарегистрирована градация 50—100; она лежит также на срединном хребте. В Индийском океане повышенные значения модуля образуют ореол большой величины. Основная часть характеризуется градацией 20—50, внутри же нее располагаются значения 50—100. Это пятно целиком локализовано на срединно-океаническом хребте. Но главной областью повышенных, высоких и очень высоких величин железо-марганцево-титанового модуля является юго-восток Тихого океана. По площади этот район равен примерно $^1/_4$ всего океанского дна. Значения модуля здесь быстро растут от периферии с величиной 20—50 единиц к центральной части, образуя концентрические полосы в 50—100, 100—150, 150—300, $>$ 300 единиц; максимум в центре — 1300 единиц. Это область развития эксгаляционно-осадочной формации, открытой в 1966 г. работами К. Бострома и М. Петерсона (Boström, Peterson, 1966, 1969). В составе нерастворимого осадка эксгалятивный материал составляет 60—90%, а иногда слагает практически его весь. Чрезвычайно высокий модуль (свыше 1000) свойствен и рудным осадкам рифтовой зоны Красного моря, открытым также в 1966 г.

Таким образом, повышенные и высокие значения железо-марганцево-титанового модуля локализованы на срединно-океанических хребтах и рифтовых зонах, а в Тихом океане еще в активной части океанского дна, прилегающей к Восточно-Тихоокеанскому поднятию. Всюду эти области характеризуются повышенным тепловым потоком, идущим со дна, своеобразными железо-марганцевыми осадками, богатыми микроэлементами, и тектонической активностью, сопровождаемой поступлением в океан веществ, идущих из глубины коры (или верхней мантии?).

Иначе обстоит дело на площадях океанов вне срединных хребтов. Поражает, что, за исключением одной точки в Тихом океане, которая лежит к западу от активного эксгаляционного поля и вблизи него, нигде на всей колоссальной акватории Мирового океана нет значений модуля, выходящих за пределы $(10 \div 20) \pm 5$. Очень часто вблизи берега модуль понижается до 10—13, а при переходе в пелагиаль растет до 16—20, редко до 20—24, но никогда не

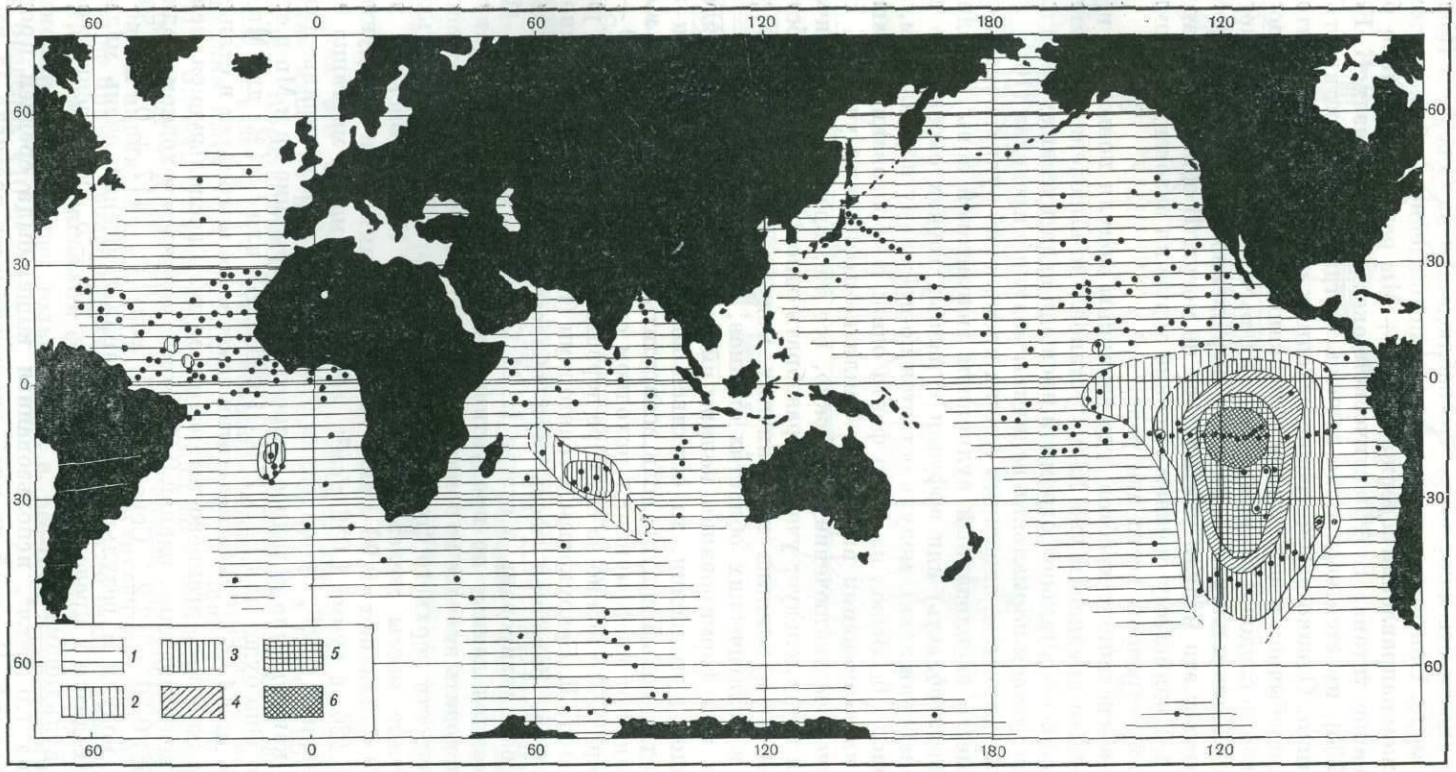


Рис. 1.5. Железо-марганцево-титановый модуль в осадках океанов

1) 10—20; *2*) 20—50; *3*) 50—100; *4*) 100—150; *5*) 150—300; *6*) > 300 (до тысячи) (точки — *станции наблюдения*)

переступает границы 25 и даже не достигает этой величины. Такие изменения модуля в точности отвечают тому, что наблюдается на Северном Каспии и в Аральском море. Они имеют экзогенное происхождение и обязаны тому, что в пелагическом направлении содержание Fe + Mn растет несколько быстрее, чем содержание титана. В Атлантическом океане, в анализах К. Корренса (Correns, 1935), имеется несколько случаев, когда модуль достигает 50—100 и более единиц. Однако рассмотрение исходных цифр показывает, что в этих анализах при обычном и даже малом содержании Fe + Mn очень мало титана, 0,1% и ниже, до следов. Совершенно очевидно, что появление высокого модуля обязано в данном случае очень резко выраженной экзогенной флюктуации Fe и Ti, поэтому эти модули учитываться не могут. В обширных материалах по Тихому и Индийскому океанам высокие значения экзогенно-сформированных модулей встречены всего два раза.

Итак, вне срединных хребтов, где величины модуля повышены и велики и где по разным признакам уже давно установлено выделение вулканических эманаций, на всей остальной огромной площади пелагических океанских илов неизменно встречаем нормальные величины модуля в пределах $(10 \div 20) \pm 5$, свойственные водоемам, лишенным всяких проявлений вулканизма. Даже там, где имеет место эксплозивный вулканизм андезитовой зоны (западная геосинклинальная область) или эффузии в разных точках океанского дна (например, Гавайская зона), модуль остается по-прежнему нормальным, как это видно из рис. 1.6. Вывод из этого факта один: в образовании пелагических океанских илов эманации из глубин Земли не принимали участия. Но хотя это ответственное заключение неизбежно, все же, прежде чем окончательно утвердиться в нем, следует учесть и разобрать одно существенное обстоятельство — возможное влияние на величину модуля конкреционного рудообразования в пелагических областях океанов, особенно Тихого.

Так как при формировании конкреций часть Fe, Mn и микроэлементов ушла из илов в стяжения, то естествен вопрос: не изменится ли железо-марганцево-титановый модуль, если возвратить вещество конкреций в осадки? Не станет ли этот коэффициент в исходном осадке выше нормы $(10 \div 20) \pm 5$? Проверить это можно на примере первого рудного поля (*I*) (см. рис. 1.6), выделенного П. Л. Безруковым с соавторами (1970а) в северо-западной части Тихого океана. Западная часть этой области (Японский профиль) была недавно проанализирована в статье Н. М. Страхова с соавторами (1973), в которой имеются данные по продуктивности стяжений и их составу.

Будем исходить вначале из допущения, что Fe и Mn в стяжениях поступили из всей мощности верхнего стратиграфического горизонта мощностью 10 *см*.

Абсолютные массы железа в осадках зоны IVб Японского профиля (см. с. 135) составляют 0,96 *г/см*^{2}, в конкрециях (при продуктивности 7,6 *кг/м*^{2}) 0,126, в сумме 1,086 *г/см*^{2}; абсолютные массы марганца в осадке 0,1, в стяжениях 0,186, сумма равна 0,286 *г/см*^{2}. Эти величины позволяют вычислить, каково было исходное процентное содержание Fe и Mn в осадке до стягивания. Оно будет для Fe 5,17% · (1,086/0,96), или 5,84%; для Mn 0,52% · · (0,281/0,1), или 1,46%[4]. Так как титан заметно не мигрирует в стяжения, то при расчете железо-марганцево-титанового модуля воспользуемся величиной его в современном осадке, равной 0,59. Тогда модуль в исходном осадке будет $(5{,}72 + 1{,}46)/0{,}59 = 12{,}2$. Современный модуль: $(5{,}17 + 0{,}52)/0{,}59 = 9{,}6$. Изменения модуля в результате образования стяжений очень малы, и он целиком находится в пределах нормы $(10 \div 20) \pm 5$, свойственной осадкам, лишенным вулканизма.

Величина 7,6 *кг/см*^{2}, использованная выше, была средней продуктивностью стяжений. В одной из проб продуктивность достигла 18 *кг/м*^{2}. По-

[4] Среднее содержание Fe в осадке 5,17%, Mn 0,52%.

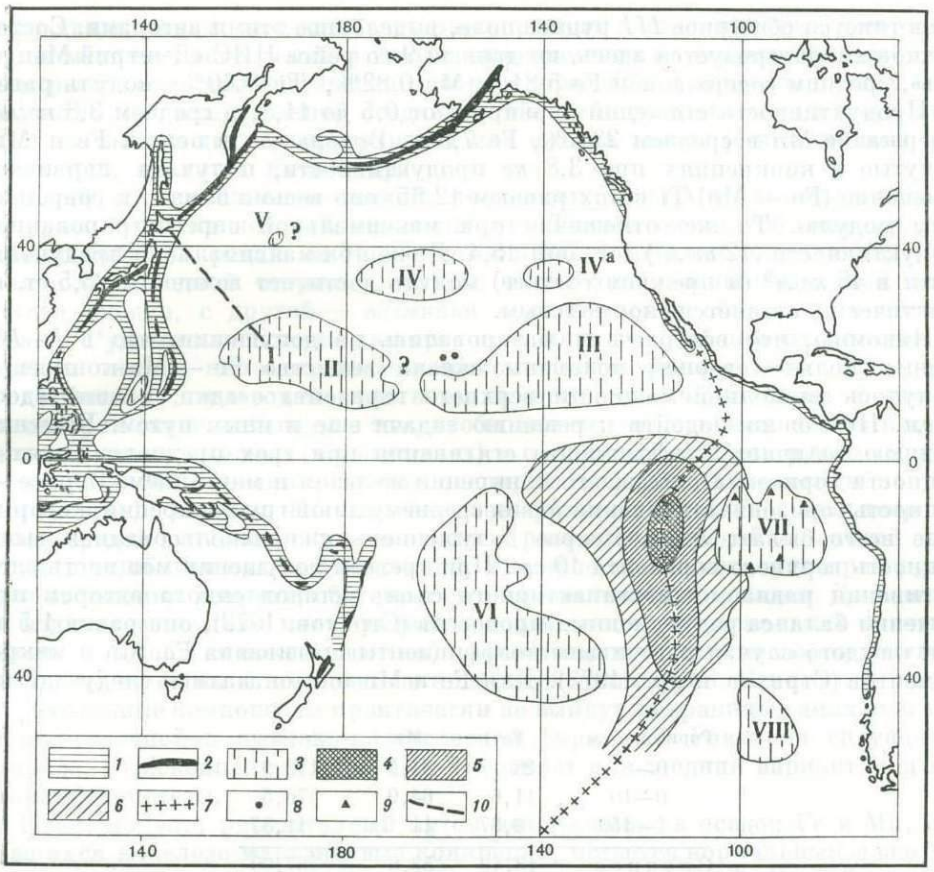


Рис. 1.6. Соотношения рудных площадей с территориями развития вулканизма в Тихом океане

1 — вулканокластические отложения; *2* — площади активного вулканизма эксплозивного типа; *3* — площади рудного конкрециеобразования (Безруков и др., 1970); *4* — площадь максимального поступления экзгаляций; *5* — площадь более слабого поступления эгсгаляций; *6* — площадь слабого поступления экзгаляций; *7* — ось Восточно-Тихоокеанского поднятия; *8* — район гавайского вулканизма; *9* — точки нахождения Fe—Mn-стяжений на площади Перуанской котловины (по карте Скорняковой, 1970); *10* — местонахождение Японского профиля; *I—VIII* — участки внутри площадей рудного конкрециеобразования, выделенные П. Л. Безруковым и др. (1970)

смотрим, как это отражается на железо-марганцево-титановом модуле. Абсолютная масса Fe в стяжениях будет уже 0,29, а всего $0,96 + 0,29 = 1,25$ *г/см*^{2}. Абсолютные массы Mn в стяжениях 0,64 *г/см*^{2}, а всего $0,1 + 0,64 = 0,74$ *г/см*^{2}. При этих условиях концентрация Fe в исходном осадке должна быть $5,17 \cdot (1,25/0,96) = 6,50\%$, а концентрация Mn $0,52 \cdot (0,74/0,1) = 3,84\%$. Отсюда железо-марганцево-титановый модуль первичного осадка $(6,50 + 3,84)/0,59 = 17,5$ — величина, полностью укладывающаяся в рамки нормального модуля и свидетельствующая о том, что в исходном осадке не присутствовало экзгаляций. Даже если продуктивность стяжений при прежнем их химическом составе достигнет 30 *кг/м*^{2}, железо-марганцево-титановый модуль будет только 22, т. е. все-таки нормальным, находящимся в пределах $(10 \div 20) \pm 5$.

Так обстоит дело в лучше изученном первом (*I*) (см. рис. 1.6) рудном поле, описанном П. Л. Безруковым с соавторами (1970а). К востоку от Гавайских

о-вов тянется обширное *III* рудное поле, выделенное этими авторами. Состав осадков характеризуется здесь, по данным 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев», средним содержанием Fe 5,81%, Mn 0,82%, Ti 0,60%; модуль равен 11. Продуктивность стяжений варьирует от 0,5 до 11,1, в среднем 3,8 *кг/м²*. Содержание Mn в среднем 23,4%, Fe 7,5%. Возвращая в осадок Fe и Mn, стянутые в конкрециях при 3,8 *кг* продуктивности, получаем первичное отношение (Fe + Mn)/Ti в них равным 12,65; оно весьма близко к современному модулю. То же отношение при максимальной зарегистрированной продуктивности (12 *кг/м²*) составит 15,4. Даже при максимальной продуктивности в 45 *кг/м²* (и прежнем составе) модуль достигнет величины 25,5, т. е. практически останется нормальным.

Напомню, что все расчеты базировались на допущении, что в *I—III* рудных полях северной половины океана вещество Fe — Mn-конкреций стянулось из полной мощности верхнего горизонта осадка, равной здесь 10 *см*. Но можно подойти к решению задачи еще и иным путем. Выясним среднюю величину коэффициента стягивания при трех предположениях о мощности горизонта, питавшего конкреции железом и марганцем. Первое — мощность горизонта стягивания равна среднему диаметру конкреций, который чаще всего бывает 3 *см*. Второе допущение — уже использованная выше мощность верхнего горизонта 10 *см*. При третьем допущении мощность слоя стягивания равна мощности активного слоя, установленного автором при изучении баланса редукционных процессов (Страхов, 1972), она равна 1,5 *м*. Для каждого случая рассчитаны коэффициенты стягивания Fe, Mn и микроэлементов (Страхов и др., 1973). Для Fe и Mn они оказались следующими:

Горизонт, *см*	Fe	Mn	Fe+Mn
0—3	28	84,9	112,9
0—10	11,6	64,9	76,5
1—150	0,87	11	11,87
Среднее	13,49	53,6	67,09

При принятой методике средний коэффициент стягивания, вероятно, более отвечает реальной его величине, чем при использовании только одного верхнего горизонта 0—10 *см*, как это было сделано выше.

Сопоставляя средний коэффициент стягивания Fe и Mn с коэффициентом только для горизонта 0—10 *см*, нетрудно видеть, что первый заметно ниже, чем второй (67,09 против 76,5). Это значит, что при среднем коэффициенте стягивания мы получаем (после расчета) меньшие, чем были найдены выше, величины первоначальных содержаний Fe и Mn в осадке и, стало быть, меньшие первичные железо-марганцево-титановые модули в нем, чем найденные ранее. Величины этих модулей при всех градациях продуктивности конкреций от самых малых до самых больших не только целиком вместятся в пределы $(10 \div 20) \pm 5$, свойственные осадкам водоемов, лишенных всяких проявлений вулканизма, но останется еще, выражаясь фигурально, «запас прочности».

Для расчета других рудных полей, к сожалению, нет нужных конкретных данных по осадку. Однако, опираясь на результаты проверки главного рудного пояса, включающего рудные поля *I* и *III* (Безруков и др., 1970а), можно с полным основанием принять, что и на других полях после пересчетов величина железо-марганцево-титанового модуля окажется нормальной.

Возможен, однако, еще и иной ход мысли. С воздействием эксгаляций связывается не обогащенность пелагических илов как таковых микроэлементами, а только возникновение железо-марганцевых стяжений, особенно когда они массовы и образуют рудные скопления. В этой концепции допускаются

сразу два процесса: далекий занос растворенных эксгаляционных компонентов от мест их поступления в воду и одновременно формирование стяжений не в результате диагенетического перераспределения веществ в илах, а в результате непосредственной осадки Fe, Mn и микроэлементов из наддонной воды на выходящих на поверхность ила кусках пемзы (с замещением ее), зубах рыб, отолитах кита и др.

Проверить реальность такой концепции можно с помощью карты (см. рис. 1.6), на которой показаны для Тихого океана области рудных накоплений конкреций, а также возможные источники эксгаляций. Ими являются, с одной стороны, области эксплозий геосинклинальной зоны Тихого океана, с другой — активная вулканическая область юго-востока океана. Рудные накопления на карте отодвинуты от районов их питания на сотни и тысячи километров. Это обстоятельство решает дело. Прогонять вулканические газо-водные растворы от источника через сотни и тысячи километров океанской воды с тем, чтобы они могли, наконец, осесть в центральных частях океанов (в халистазах) и сформировать здесь рудные накопления Fe — Mn-стяжений, значит оперировать физико-химическим нонсенсом, невозможностью. Ибо наибольшее физико-химическое противоречие между средой вулканических газо-водных растворов и средой океанской воды существует вблизи очагов эксгаляций, и именно здесь эксгаляции разгружаются от несомых веществ, обогащая своими компонентами осадок. Движениями воды осевшие гели могут несколько смещаться, до нескольких десятков километров, но, как показывают наблюдения над древними месторождениями, отнюдь не на сотни и тем более не на тысячи километров. В масштабе карты эксгалятивные компоненты практически не выйдут за границы самих эксгалятивно-осадочной и вулкано-кластической формаций. Реальная ситуация в природе, отраженная на рис. 1.6, устраняет и последний вариант эксгаляционной гипотезы.

Итак, модуль, рассчитанный путем возвращения в осадок Fe и Mn, стянувшихся в железо-марганцевые конкреции, остается нормальным даже при очень высокой — предельной — продуктивности стяжений. Это обстоятельство, бесспорно, доказывает, что эксгаляции со дна не участвовали при формировании пелагических отложений. Вывод, сделанный выше, полностью оправдался после расчета воздействия диагенетического перераспределения Fe и Mn. Локализация же рудных фаций железо-марганцевых стяжений относительно потенциальных источников эксгаляционного материала полностью исключает возможность такого питания. Глубинные эманации не могут более привлекаться в качестве источника повышенных содержаний Fe, Mn и сопровождающих их элементов в пелагических осадках океанов вне срединных хребтов.

Существенный интерес для дальнейшего представляет примерная оценка масс эксгалятивного материала, поступающего снизу на срединных хребтах, и сравнение их с количеством терригенной кластики и пирокластики. Так как Fe и Mn образуют главную, подавляющую, массу эксгалятивного материала, то для суждения о роли последнего воспользуемся учетом только названных двух компонентов и оставим пока без внимания микроэлементы; ниже будет показано (глава 9), что такой подход оправданн.

Соответствующие расчеты были выполнены автором (Страхов, 1974а) и дали следующие цифры (в *г/см*^{2} за 1000 лет):

Океан	Fe	Mn	Σ
Атлантический	1,04	0,76	1,80
Индийский	2,93	0,51	3,44
Тихий	11,02	4,54	15,56
Всего	14,99	5,81	20,80

Как видим, общая масса эксгаляций Fe и Mn на хребтах мизерна и составляет 1,80 *г/см²* за 1000 лет на Атлантическом хребте, 3,44 *г/см²* в Индийском и 15,56 *г/см²* в Тихом океане; в сумме это дает 20,80 *г/см²* за 1000 лет. Тихий океан выделяется среди других повышенной интенсивностью газовыделения. Выражаясь фигурально, здесь локализуется главная газоточащая рана океана, и по ней одной никак нельзя судить о роли эксгаляций как источника рудных элементов в океанских осадках вообще.

Неодинаковость интенсивности эманационной деятельности объясняется неодинаковой тектонической активностью разных срединно-океанических хребтов, в частности быстротой их расширения и величиной теплового потока.

«Тепловой поток со дна Тихого океана в месте, где были взяты образцы экспедиции «Risepac» (12°49′ — 14°42′ ю.ш.), имеет максимальную величину, в то время как на Северо-Американском хребте ... минимальную, в Индийском океане — промежуточную силу. То же наблюдается и у скоростей расширения океанского дна. Расширение (spreading) в районе экспедиции «Risepac» имеет скорость 3,66 *см/год*, в Индийском океане ... 2,03 *см/год*, а в Северной Америке 1,33 *см/год*. Геохимические данные по элементам, характеризующие разные хребты, являются как бы зеркалом данных геофизических. Чем выше тепловой поток со дна, чем больше скорость их расширения, тем выше концентрация элементов в осадках хребта» (Horowitz, 1970, с. 256). Это сказывается, впрочем, не только на количественной стороне эксгалятивного осадконакопления, но и на качественной, в частности, на разнообразии и величине набора элементов, что будет рассмотрено ниже.

Сопоставим теперь массы эксгалятивных Fe и Mn с массами их, одновременно поступающими в составе терригенного и пирокластического материала. Общее количество последнего составляет, по последней сводке А. П. Лисицына (1974), около $25000 \cdot 10^6$ *т*, при суммарной площади океанов $358 \cdot 10^6$ *км²* на каждый *км²* приходится 70 *т*, что отвечает 7000 *г/см²* за 1000 лет. При среднем содержании Fe + Mn во вносе 4,6% масса их равна 322 *г/см²*. Отсюда роль эксгалятивного компонента в общей массе Fe + Mn в океанах будет оцениваться как $20{,}80/(322 \cdot 3 + 26{,}5) = 0{,}021$, или 2,1%.

Напомню, что объемный вес поверхностных фораминиферовых отложений, содержащих эксгаляции Fe и Mn, принимался в расчетах (1974 г.) равным единице. В действительности он несколько меньше и достигает, по М.Бендеру с соавторами (Bender et al., 1970), 0,7—0,8. Отсюда реальная доля эксгаляций 1,5—1,7%.

Насколько надежна такая оценка роли эксгаляций?

Совершенно очевидно, что это не количественное определение, сделанное с точностью $\pm$ 10%, вряд ли его можно отнести даже и к полуколичественному с ошибкой в 20—30%. Осторожнее считать его более или менее вероятной оценкой с погрешностью порядка минимум 50% от найденной величины. Поэтому окончательной формой оценки будет $1{,}5 \pm 0{,}7$ и $1{,}7 \pm 0{,}8$%.

Несмотря на свой оценочный характер, полученная величина представляет несомненный интерес, ибо впервые выражает цифрой роль срединно-океанических эксгаляций во вносе в океан рудных элементов. И оказывается, что значение их, в общем-то ничтожное, и не выходит за пределы 1—2%.

1.6. ОБЩАЯ КАРТИНА ПИТАНИЯ ОКЕАНОВ ВУЛКАНИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ В РАЗНЫХ ЕГО ФОРМАХ

Итак, эндогенный эксгаляционный материал участвует в формировании химического состава пелагических осадков только на ограниченных участках срединных поднятий Атлантического, Индийского и Восточной части Тихого океанов, там, где железо-марганцево-титановый модуль высок и очень высок:

$>$ 25 и до 1300. За пределами названных ареалов, где модуль становится низким и укладывается в рамки $(10 \div 20) \pm 5$, эксгалятивного компонента в осадках нет.

Пирокластика в Тихом океане составляет в среднем около 30% от общей массы поступающего в него осадочного материала. Но она сосредоточивается главным образом в непосредственной близости к вулканическому очагу, с удалением от которого ее влияние на осадконакопление быстро ослабевает и делается неуловимым (Страхов, 1976а).

На огромном пространстве между срединными хребтами и зонами вулканокластических формаций в Тихом океане, несмотря на постоянное присутствие в осадках некоторой (небольшой) примеси пирокластики, химические процессы в отложениях в решающей степени определяются не ею, а составом терригенного компонента, поступающего в океан и разносимого в нем течениями.

Еще отчетливее решающая геохимическая роль именно терригенного компонента выступает в Атлантическом океане, где вообще внос вулканогенного материала весьма мал ($<$ 1%) и где он локализуется главным образом около вулканических очагов — о-вов Исландия, Канарских, Зеленого Мыса и др. То же относится и к океану Индийскому.

Если же взять Мировой океан в целом, то совершенно очевидно, что ведущую роль и решающее значение в его геохимическом процессе играет разнос и осаждение терригенного материала (взвешенного и растворенного) и только локально — на срединных поднятиях и около вулканических очагов — этот процесс осложняется воздействием вулканизма. Этот вывод имеет фундаментальное значение для всего последующего анализа геохимических процессов в океанах. Он заставляет сосредоточить основное внимание на истории терригенного компонента.

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОКЕАНСКОЙ ВОДНОЙ ТОЛЩИ. ВЗВЕСИ

Чтобы в разных частях океана из материала, поступающего с континента, возник осадок, необходимо, чтобы он был доставлен сюда и отложен. Единственной движущей силой, выполняющей эту работу, является океанская вода. Даже если какая-то часть вещества принесена ветром, она, попав в воду, испытывает судьбу материала, доставленного реками: вместе с ним движется, сортируется, отлагается. Из этих соображений следует, что анализ геохимической истории в океане материала, поступившего с континента, следует начинать с разбора гидродинамического режима океанской водной массы.

2.1. ОБЩАЯ СТРУКТУРА ОКЕАНСКОЙ ВОДНОЙ ТОЛЩИ

Хотя гидрологическое исследование океанов насчитывает уже много десятков лет, знания гидродинамики океанов еще далеко не достаточны. Ниже излагаются лишь самые общие представления о движениях воды на разных уровнях океанской толщи, которые базируются главным образом на сводных работах В. Н. Степанова (1974) по Мировому океану, Д. М. Толмазина (1976) и В. А. Буркова (1968, 1972) по Тихому океану.

В настоящее время в водной толще океанов различаются четыре слоя, неодинаковых по характеру и интенсивности движений водной массы.

Поверхностный слой обнимает верхние 200—250 *м* океанской воды. Он находится в теснейшей связи с процессами, протекающими в атмосфере и непосредственно отражает ее циркуляционный режим. Горизонтальные скорости движений в этом слое значительны, достигают 100—200 *см/сек*. Одновременно верхняя часть этой зоны (90—100 *м*) захвачена волновыми движениями, что дополнительно усиливает общую активность слоя.

Промежуточный слой имеет мощность от 600—800 *м* до 1200—1400 *м*, т. е. его нижняя граница располагается на глубине 1000—1800 *м*. Влияние атмосферы здесь убывает с глубиной постепенно. Скорости горизонтальных движений в среднем 2—8 *см*, т. е. на 1—2 порядка ниже, чем в поверхностном слое.

Глубинные водные массы обладают мощностью 1500—2000 *м*, так что нижняя их граница проходит в среднем на глубине, близкой 4000 *м*. Скорость движений воды меньше, чем в промежуточном слое; обычно она 0,2—0,8 *см/сек*.

Придонные водные массы подстилают глубинные; их нижняя граница определяется дном океана. По расчетным данным, их средние скорости порядка 0,1—0,2 *см/сек*, но локально-инструментальным путем обнаружены значительно большие, до 20—25 *см/сек*.

Из сказанного видно, что, вообще говоря, гидродинамическая активность океана убывает от его поверхностных слоев ко дну, хотя вблизи дна вновь возрастает по причинам, пока неясным. При такой ситуации внимание наше, естественно, привлекают прежде всего поверхностные и промежуточные воды. Каков их конкретный гидродинамический режим? И на сколько проникает он в более глубокие слои и влияет на седиментацию?

2.2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЗОНЫ (ТЕЧЕНИЯ)

С точки зрения воздействия на осадочный процесс в сложном гидродинамическом режиме океанов следует различать два типа участков: *активные*, характеризующиеся не только разнообразием, но и интенсивностью горизонтальных и вертикальных движений воды, большой кинетической энергией, и *пассивные*, в которых движения водной массы резко ослаблены и обладают несравненно меньшей кинетической энергией. К числу первых принадлежат циркулярные течения.

В идеальной схеме океана, со всех сторон окруженного континентами, издавна различали четыре кольца течений, опоясывающих соответственно четыре области спокойной воды (халистазы) разных размеров (рис. 2.1): северное — в умеренных широтах (*I*), северное субтропическое (*II*), южное субтропическое (*III*), субантарктическое (*IV*) (Книпович, 1938). В настоящее время эта идеальная схема усложнилась. В самой северной части схемы появилось дополнительное кольцо, отвечающее Северному Ледовитому океану, в южном же полушарии между *III* и *IV* кольцами в полосе океана, лишенного континентальных массивов, выявилась широкая (до 2000 *км*) полоса течения, постоянно идущего с запада на восток и известного под названием Течения Западных ветров. Добавление этих двух элементов к прежней схеме коренным образом ее изменило: симметричное расположение колец — по два к северу и югу от экватора — сменилось отчетливо выраженным асимметричным по меридиану (Степанов, 1974).

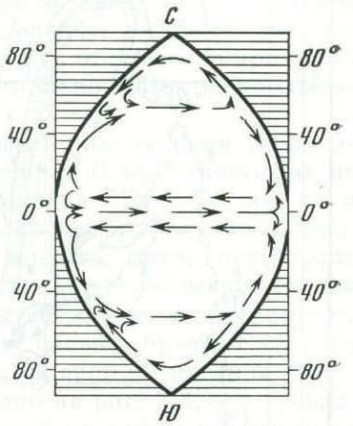


Рис. 2.1. Схема течений в океане (Книпович, 1938)

Конкретная картина пролегания крупных циркулярных течений, конечно, гораздо сложнее схемы. Она показана на рис. 2.2. Наиболее близка к идеальной схеме циркуляция в Тихом океане. Первый (северный) круговорот (халистаза *I*) на средних и высоких широтах имеет сравнительно ограниченные размеры; движение воды здесь циклоническое; второй (северный субтропический) круговорот (*II*) — огромный антициклонический; третий (южный субтропический) круговорот (*III*) тоже огромный, антициклонический; затем широкая зона Течений Западных ветров и антарктический, циклонический (*IV*) круговорот. Все четыре связаны друг с другом, и воды одного переходят в воды другого. Связь круговоротов северных с южными осуществляется в экваториальной области. Система течений здесь отличается большой сложностью и разными авторами рисуется неодинаково. Важнейшим элементом является так называемое экваториальное противотечение, зарождающееся в западной окраине океана и движущееся в восточном направлении, пересекая океан несколько севернее экватора. У берегов Америки часть его, поворачивая на север, сливается с Северо-пассатным течением и идет далее в западном направлении; другая часть, поворачивая на юг, сливается с Южно-пассатным течением и также движется на запад. Между Экваториальным противотечением и соседними с ним Северным и Южным течениями возникают узкие полосы спокойной воды (халистазы), ширина которых в разных местах неодинакова: то северная халистаза расширяется за счет южной, то наоборот. Некоторые авторы рисуют здесь несколько колец циклонического и антициклонического типов (Степанов, 1974).

В Индийском океане из-за ограниченных размеров имеются только три круговорота: небольшой (реликтовый) *II*, затем *III* и *IV* (приантарктиче-

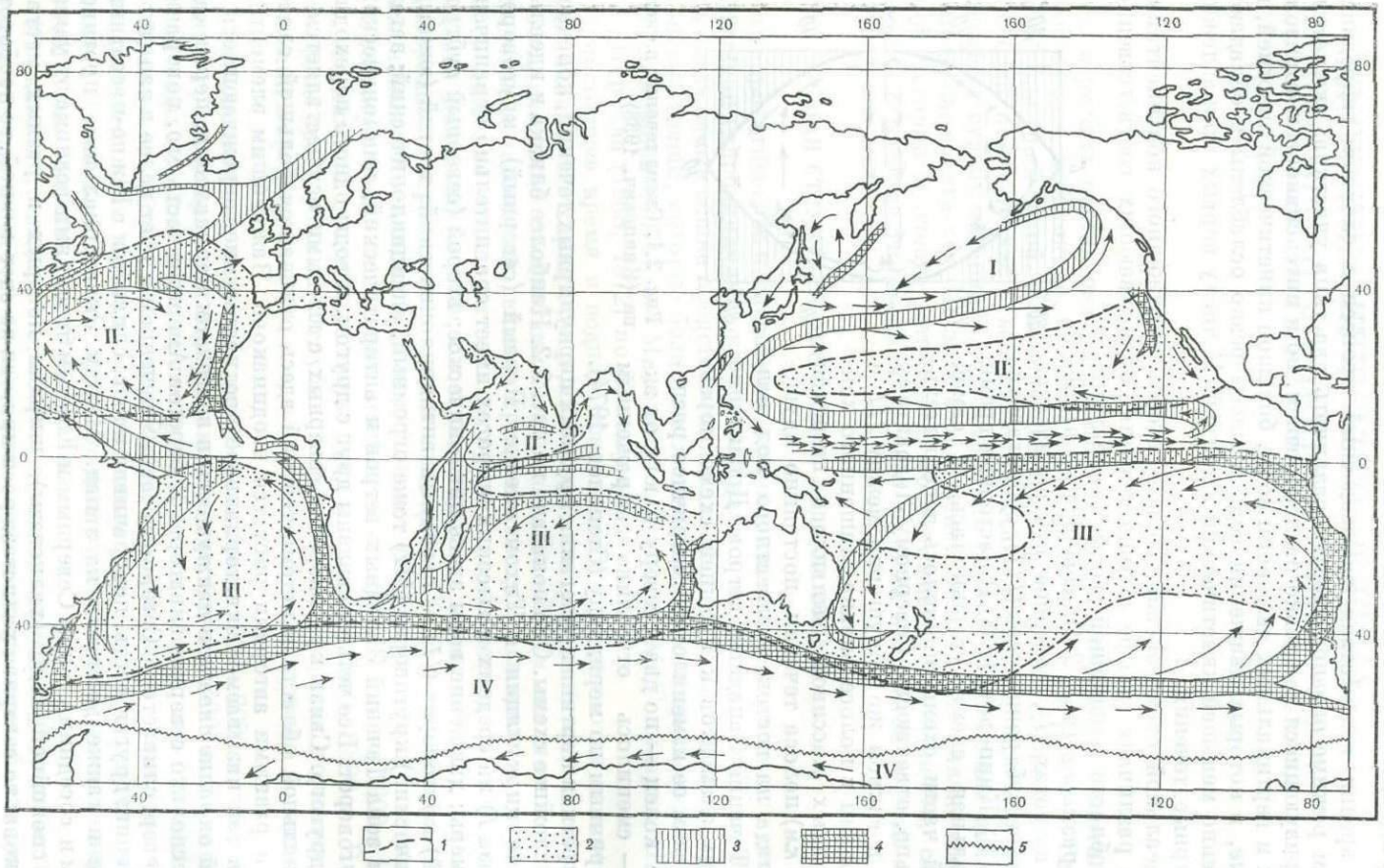


Рис. 2.2. Общая схема гидродинамического режима поверхностных вод и размещение зон аридного климата

1 — граница аридных зон; *2* — площадь аридных зон; *3* — теплые течения; *4* — холодные течения; *5* — положение антарктической дивергенции; *I—IV* — халистазы (стрелками обозначено движение вод)

ский); Экваториальное противотечение сохранилось, но в сильно урезанном виде.

В Атлантическом океане отчетливо выражены субтропические круговороты *II* и *III* конвергентного типа (связанные с опусканием вод) и слабый реликт Экваториального противотечения в Гвинейском заливе. В экваториальной области хорошо виден переход вод круговорота *III* в круговорот *II* и последнего — в северную часть Атлантики, где возникают сложные, многочисленные частные завихрения и более слабые круговороты. В Индийском и Атлантическом океанах между халистазами *III* и *IV* располагается широкая зона Течений Западных ветров.

Размеры круговоротов огромны, особенно субтропических антициклонических (*II* + *III*). Они простираются здесь от одного побережья до другого на расстояния от 6—7 тыс. *км* (в Атлантическом океане) до 14—15 тыс. *км* (в Тихом океане). По меридиану их можно проследить от экватора примерно до 40 параллели на протяжении 4—5 тыс. *км*, минимально (в Индийском океане) — 3 тыс. *км*.

Сообразно огромным линейным размерам циркулярные течения захватывают большую мощность океанской воды на глубину. В них участвуют не только воды поверхностной структурной зоны океана (200—250 *м*), но и промежуточной (250—1800 *м*, в разных случаях на разную глубину), т. е. система течений охватывает по существу весь верхний ярус, постепенно замедляясь с глубиной. Это одна из самых грандиозных динамических систем гидросферы, порождаемая аналогичной динамической системой в атмосфере. Нижние приземные слои атмосферы и верхний ярус океана образуют здесь по существу единое динамическое целое. О единстве этой системы наглядно говорят пути движения ураганов (тайфунов). Как видно на рис. 2.3, эти грандиозные атмосферные явления зарождаются и следуют по путям северного и южного пассатных течений, повторяя все последующие очертания их территории и захватывая прилежащие участки суши только там, где океанское течение, их породившее, круто изменяет свое направление.

Линейные скорости циркулярных потоков неодинаковы в поверхностных слоях и на глубине. На поверхности скорости варьируют от 75—95 до 100—130 *см/сек*, редко больше; на глубине 500 *м* они убывают примерно в 2 раза, на глубине 800 *м* еще наполовину, но сохраняются и на больших глубинах. На графиках, составленных для Тихого океана В. А. Бурковым (1968, 1972), скорости до 5—20 *см* прослеживаются до 1200 *м* и уходят вниз от его расчетной границы.

Максимальными поверхностными скоростями отличается экваториальное противотечение Тихого и Атлантического океанов: 120—130 *см/сек* — в первом, 75 *см/сек* — во втором. Быстры также Северо-пассатные и Южно-пассатные течения: 65—85, даже 95 *см/сек*. «С приближением к экватору,— пишет В. Н. Степанов (1974, с. 82),— она (скорость.— *Н. С.*) повышается благодаря увеличению силы пассатов. В приэкваториальной зоне скорость течения доходит до 50—100 *см/сек*, а в отдельных случаях до 150—200 *см/сек*». Теплые сточные течения, возникающие у западных берегов океанов и идущие в северном полушарии к северу и северо-востоку, в южном — к югу и юго-западу, постепенно теряют скорость, так что, когда достигают противоположного берега океанов, течение падает до 10—15 *см/сек*.

При своих гигантских размерах циркуляционная система в океанах отличается большой устойчивостью. «Одни и те же макроциркуляционные системы сохраняются в сечение круглого года в воде и воздухе. Это объясняется однородностью подстилающей (водной) поверхности и относительно малой изменчивостью свойств вод» (Степанов, 1974, с. 73). Но небольшие изменения все же происходят, что очень важно для понимания седиментационных процессов. «Для сезонной изменчивости переноса воздушных масс характерно

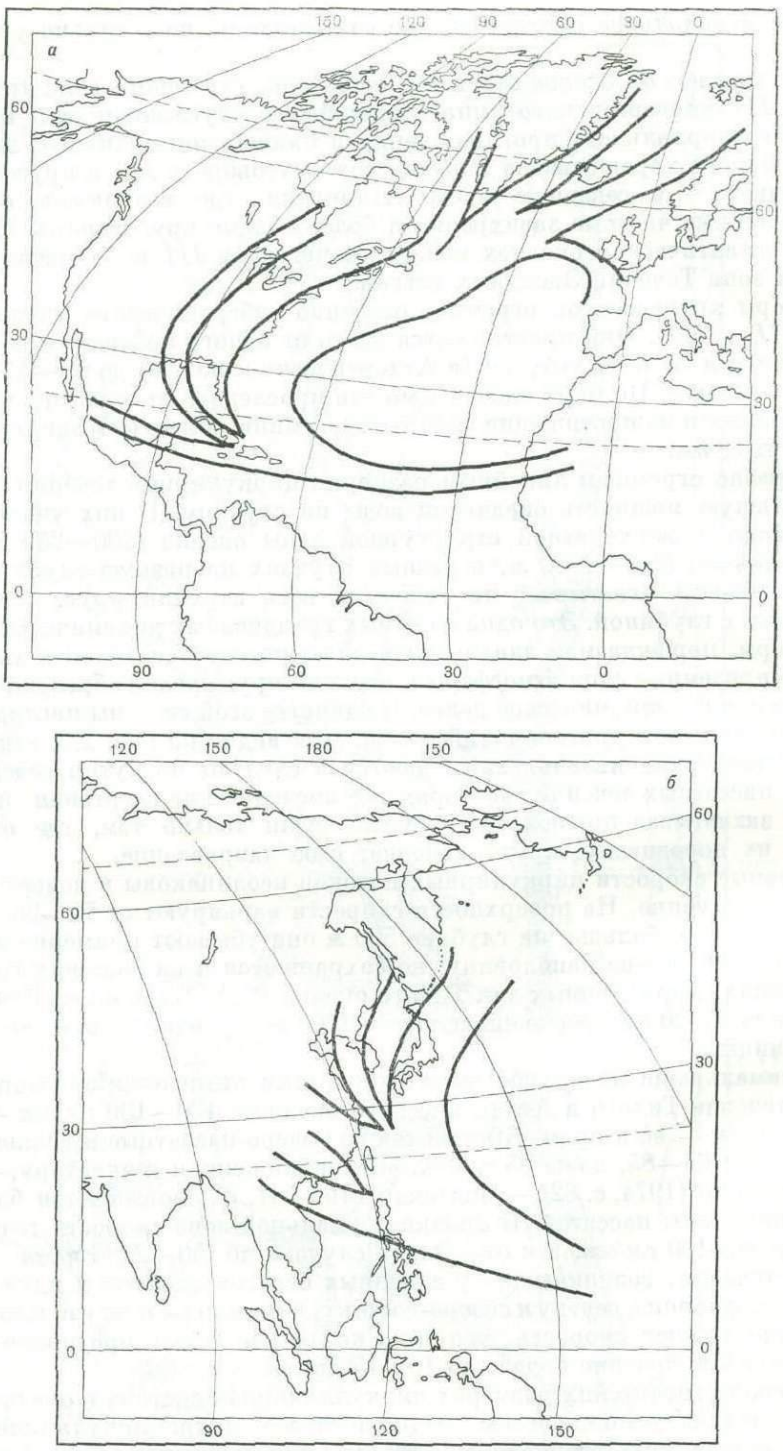


Рис. 2.3. Пути ураганов в Атлантическом секторе (*а*) и в Тихоокеанском секторе (*б*) (Наливкин, 1969)

небольшое смещение в холодное время года макроциркулярных систем в меридиональном направлении, а также усиление интенсивности циркуляции в результате увеличения температурных контрастов между тропическими и полярными широтами» (там же).

Особенно ярко выражена эта изменчивость в области низких широт или в экваториальной полосе. На севере Индийского океана, в области муссонов например, в зимнее время Южно-пассатное течение располагается несколько южнее 10° ю. ш.; по экватору проходит Экваториальное противотечение, а несколько севернее экватора — Северо-пассатное течение. Кроме этих трех на пространстве от Сомалийского полуострова по направлению к южному концу Индостана протягивается в виде дуги, выгнутой к северу, муссонное течение, значительно отодвинутое в зимнее время от побережья. В летний период все четыре водных потока смещаются в северном направлении настолько значительно, что из четырех уцелевают практически только три южных; муссонное настолько прижато к побережью, что почти не улавливается. Экваториальное противотечение в Тихом океане зимой гораздо ближе придвинуто к Южно-пассатному, чем летом. Восточно-Австралийское течение в Тихом океане летом выражено очень слабо, так что западная ветвь Южно-пассатного течения уходит в пролив между Новой Гвинеей и Австралией. В Атлантическом океане летом Северо-пассатное течение сдвинуто в северном направлении и больше удалено от Южно-пассатного, благодаря чему Экваториальное противотечение в промежутке между ними выражено гораздо более отчетливо, чем зимой.

Таким образом, зона экваториальных течений во всех океанах то расширяется (по меридиану), то сокращается — обстоятельство, важное для понимания осадочного процесса и его геохимии в этой части океана. Некоторые смещения в обе стороны от среднего положения (до 100—120 *км*) наблюдаются и у других течений внутри каждого кольца; с возрастанием глубины слоя сезонные изменения, понятно, убывают. Очень существенна еще одна особенность циркуляционного режима. У некоторых звеньев циркулярной системы под поверхностным слоем обнаруживается течение противоположного знака. Таково, например, так называемое течение Кромвела под экваториальной зоной в Тихом океане, глубинное противотечение Ломоносова под Антильско-Гвианским, течение Тареева в Экваториальной зоне Индийского океана. Эти течения усложняют общую циркулярную систему в верхнем ярусе, но не разрушают ее.

Одновременно с горизонтальными движениями в циркулярных течениях наблюдаются и вертикальные, вызывающие перемешивание воды. Механизм перемешивания сложен. Прежде всего это общее турбулентное движение воды, сопровождающее каждый горизонтально движущийся поток. Но значение его в общем перемешивании все же, по-видимому, второстепенное; основную же роль играет совокупность других процессов, связанных со сложным струйным строением потоков движущейся воды, в частности, с расхождением или схождением как отдельных струй внутри течения, так и разных обособленных течений. При схождении в результате накопления вод возникают подъем уровня и нисходящие движения воды. Они особенно значительны в тех местах, где сходятся воды теплого и холодного течений. Нисходящие движения происходят до тех пор, пока плотность опускающихся вод не станет равной плотности окружающих; на этом уровне возникает горизонтальный отток вод. При расхождении течений или отдельных струй в течении уровень воды понижается; для компенсации его возникает подъем вод. Участки встречи течений именуются гидрологическими фронтами. Из них особенно сильно выражен так называемый Полярный фронт между теплым Гольфстримом и холодным Лабрадорским течением в Атлантическом океане, а также между теплым Куросиво и Курильским течениями в Тихом океане.

Еще более значительными факторами перемешивания являются сгонные или нагонные ветры. Первые возникают в зоне пассатов, дующих с востока и, следовательно, у западных берегов Америки и Африки. Отгон поверхностных вод в океан вызывает у берегов подъем холодных глубинных вод, формирующих течения, направленные из более высоких широт в низкие. Примером таких течений являются Калифорнийское и Перуанское в Тихом океане, Канарское и Бенгельское в Атлантическом. В муссонной зоне Индийского океана существуют сезонные как сгонные, так и нагонные ветры; это район с наиболее интенсивным вертикальным перемешиванием воды.

В целом внутренний гидродинамический режим циркулярных течений оказывается достаточно сложным. Движение воды происходит как в горизонтальной плоскости (поступательное), так и в вертикальной, но с резко различающейся интенсивностью: горизонтальное поступательное движение воды на 4—5 порядков интенсивнее вертикального. В то же время наблюдаются горизонтальные латеральные перемещения воды, перпендикулярные поступательному,— от берега в пелагиаль. Они выражены очень слабо, их интенсивность гораздо меньше горизонтального, поступательного движения. Для понимания процессов седиментации эта особенность весьма важна: если в круговорот океанских течений с берега попадает каким-то образом осадочный материал, он гораздо энергичней разносится в горизонтальном направлении, чем перемещается латерально от берега к центру водоема.

Так как океанские круговые течения охватывают большие по вертикали массы воды, то в прибрежных областях они пролегают вне шельфа, локализуясь над континентальным склоном, частью над ложем океана. Между ним и собственно берегом находится шельфовая площадь с глубинами в среднем 200—250 *м*. По напряженности гидродинамического режима область шельфа должна трактоваться, несомненно, в качестве активной зоны, но с режимом, резко отличным от режима океанских циркулярных течений. Движения воды здесь вызываются приливами и отливами и изменчивым ветровым режимом. Поэтому в шельфовой области существуют главным образом непостоянные течения быстро меняющихся направлений, а также локальные (в зоне пассатов) сгонно-нагонные. Вертикальное перемешивание воды этими течениями, а также штормовыми волнениями здесь интенсивное.

Причленение шельфовой зоны к циркулярным океанским течениям упрощает общую схему активного режима океанских вод. Между 50° с. ш. и 50° ю. ш. она слагается из двух элементов. Первый — это меридиональные циркумконтинентальные активные зоны, протягивающиеся вдоль побережья всех континентов с севера на юг и отвечающие их шельфу, континентальному склону и частично окраине ложа океана. Второй элемент — широтный, три пояса океанских течений, связывающих меридиональные активные зоны: а) экваториальный, слагающийся из Северо-пассатного течения, Экваториального противотечения и Южно-пассатного течения вместе взятых; б) северный пояс, отвечающий Северо-Тихоокеанскому течению, ограничивающему халистазу *II* в Тихом океане, и Гольфстриму (в широком смысле) в Атлантическом; в) южный, в который объединяются широтные части южных антициклонических колец. Севернее описанной активной системы — в Северном Ледовитом океане — локализуется антициклонический круговорот.

2.3. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХАЛИСТАЗ

В ячеи активной гидродинамической системы океана как бы вставлены участки пассивного режима — халистазы. Основной признак халистаз — ослабление поверхностных течений, доходящее в центре почти до полной неподвижности воды. При этом гидродинамическая система в антициклонических и циклонических халистазах неодинакова.

В халистазах, обрамленных антициклоническими круговоротами течений с их центростремительными силами, возникают конвергентные движения водной массы к центру халистазы. Здесь образуются избыточные накопления водных масс и происходит опускание их на глубину; по периферии же конвергентных халистаз происходит подъем воды, компенсирующий опускание в срединной полосе халистаз (Степанов, 1974).

По гребню поднятий воды в конвергентных халистазах проходит зона опусканий, конвергенций. Так обстоит дело в пяти крупных субтропических халистазах Атлантического, Индийского и Тихого океанов, обозначенных на карте цифрами *II* и *III* (см. рис. 2.2); то же имеет место и в антициклонической халистазе Северного Ледовитого океана.

В циклонических круговоротах течений, обрамляющих халистазу, в воде возникают центробежные силы, вызывающие отток водной массы из центральных частей к периферии; в центре образуется динамическая ложбина, на пополнение которой идет вода из глубин, или дивергенция, по периферии же халистазы, наоборот, возникает компенсационное погружение водных масс (Степанов, 1974). Так обстоит дело в циклонических (или дивергентных) халистазах *I* и *IV*, а также в ограниченных по размерам циклонических экваториальных халистазах, образующихся при взаимодействии пассатных течений и Экваториального противотечения.

Таким образом, при резко ослабленных движениях воды на поверхности халистаз происходят характерные вертикальные перемещения водных масс. Глубины, до которых происходит опускание вод в антициклонических халистазах и поднятие в циклонических, не одинаковы на разных широтах.

Так, «вертикальное развитие экваториальной антициклонической системы в основном ограничивается поверхностной структурной зоной. Несколько глубже (до нижней границы поверхностного слоя, т. е. до 500 *м*) ее влияние может сказаться в Тихом океане, где она отличается большой интенсивностью» ... «Антициклонические круговороты вод сильно размываются в тропиках, почти целиком смещаясь в умеренные области. В промежуточной структурной зоне они располагаются примерно между 20 и 40° с. и ю. ш., а в глубинной зоне в южном полушарии даже между 30 и 50°. Антициклонические системы значительно больше размываются в северном полушарии; в Атлантике их удается проследить только в верхней части глубинной зоны, а в Тихом океане, судя по косвенным данным, антициклоническое обращение, по-видимому, захватывает всю массу глубинных вод» (Степанов, 1974, с. 105, 106).

«Тропические циклонические системы получают значительное развитие только в восточных частях океанов... Их ложбины по обе стороны от экватора почти целиком размываются в пограничном слое, разделяющем поверхностную и промежуточную структурную зоны. Ниже едва заметные вертикальные движения можно обнаружить по характеру физико-географических полей... Влияние же циклонических систем в восточно-тропических областях сказывается в основном до оси промежуточной структурной зоны (800—1000 *м*). В довольно слабой форме его можно проследить по картам геострофической циркуляции и более ярко по физико-химическим свойствам вод, особенно по содержанию кислорода. Восходящими потоками в верхние слои выносятся воды промежуточной структурной зоны с пониженной температурой и содержанием кислорода, но с высокой концентрацией биогенных элементов» (там же, с. 105). «Влияние антарктической циркумполярной и циклонической высокоширотных систем прослеживается вплоть до дна океана» (там же, с. 106).

Из сказанного явствует, что мощности вод, участвующих в халистатических круговоротах циклонического и антициклонического типов, характерно изменяются в направлении от полюсов к экватору. Они максимальны

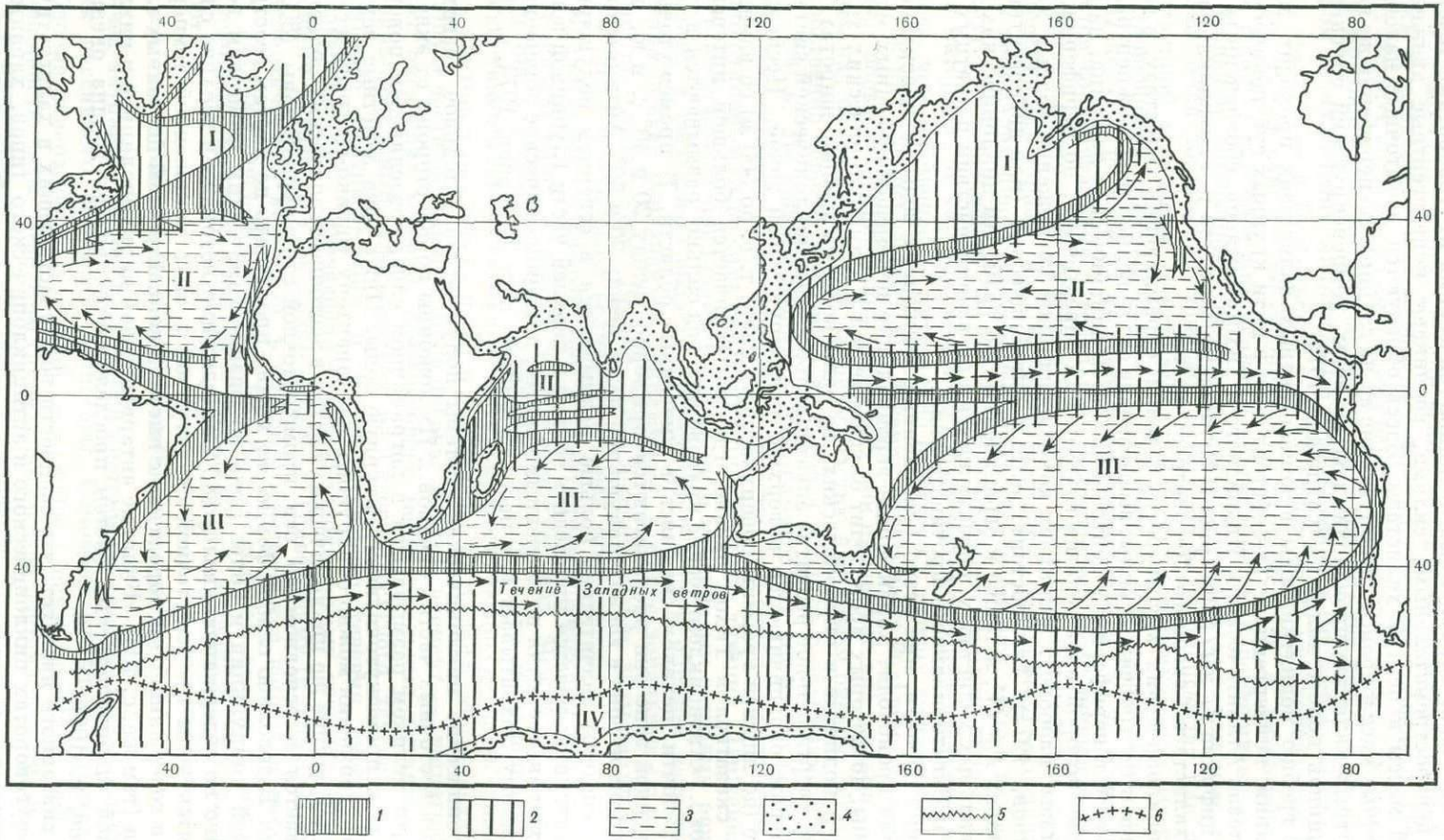


Рис. 2.4. Гидродинамические пояса и положение халистаз (*I—IV*) Мирового океана (стрелками показано движение вод)

1 — основные течения; *2* — гидродинамически активные зоны; *3* — гидродинамически пассивные зоны; *4* — области прибрежного перемешивания; *5*, *6* — положения соответственно антарктической конвергенции и антарктической дивергенции

в околополярных областях, где захватывают всю толщу воды, убывают в сторону низких широт; под экватором в халистатических круговоротах участвует лишь поверхностная зона. Описанное изменение глубины халистатических круговоротов стоит в прямой связи с интенсивностью ветрового режима по меридиану.

«Антарктида — страна ураганных ветров: именно здесь находится полюс ветра. На Земле Адели средняя скорость ветра за 2 года составляет 70 *км/час*. Нигде на Земле таких высоких скоростей не наблюдалось. По наблюдениям в Мирном в зимние месяцы число дней со штормом составляет 20—25 в месяц; нередки ураганные ветры со скоростью 100—150 *км/час*. Еще сильнее ветры в оазисе Бангера, где они достигают скорости 150—200 *км/час*» (Лисицын, 1961). Неудивительно, что в приантарктической полосе вертикальное перемешивание захватывает всю толщу океанской воды до дна. С перемещением к северу, в низкие широты, средняя интенсивность ветров убывает, и порождаемые ими движения воды в халистазах резко убывают, захватывая только поверхностную структурную зону или несколько глубже. По направлению к Арктике интенсивность ветров вновь усиливается и воздействие их делается более глубоким, захватывая промежуточную толщу и даже часть глубинной зоны.

Итак, области *I* и *IV* халистаз, в противоположность пяти субтропическим (*II* и *III*), отличаются в целом достаточно высокой гидродинамической активностью и потому халистазу *I* следует включить в состав северного активного пояса, намеченного выше, а халистазу *IV* — в состав южного пояса. В дальнейшем оба эти пояса будут трактоваться в таком расширенном против прежнего объеме (Страхов, 1976а). Гидродинамически пассивными областями будем именовать лишь пять субтропических халистаз (*II* и *III*).

Очерченные таким образом пелагические гидродинамические пояса (рис. 2.4) приблизительно отвечают пяти климатическим зонам: северный пояс — умеренному и холодному гумидному климату на широтах севернее 40° с. ш., пассивные халистазы *II* и *III* — аридным субтропическим северной и южной зонам между 40—15° с. ш. и 15—40° ю. ш.; экваториальный активный пояс — гумидной тропической зоне от 15—12° с. ш. до 10° ю. ш.; южный гумидный — умеренной и холодной зоне халистазы *IV* южнее 40° ю. ш. Циркумконтинентальная активная система меридионально пересекает все эти пелагические гидродинамические пояса.

2.4. ГЕНЕЗИС ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ЗОНАЛЬНОСТИ ОКЕАНА

Спрашивается, что создает описанную гидродинамическую зональность пелагической области океана? Так как она в общих чертах совпадает с локализацией гумидных и аридных зон, естественно искать причину в действии климата на водную массу океана. Но как конкретно представлять себе это действие? Разными авторами оно рисуется по-разному. А. П. Лисицыным оно изображается, например, так. «Баланс влаги в поверхностных слоях океана (испарение, выпадение атмосферных осадков) определяет распределение солености. В свою очередь в сочетании с температурой соленость определяет плотность и динамику вод (плотностные течения). На динамику вод воздействуют также и ветры, возникающие как следствие барической неоднородности, т. е. в конечном счете неравномерного распределения тепла и влаги. Динамикой вод определяется возникновение зон дивергенции. От плотности, определяемой температурой и соленостью, зависит положение скачка плотности, регулирующего поступление питательных элементов в слой фотосинтеза. Таким образом, в конечном счете первичная продукция и количество биогенного материала в океане (через сложную систему промежуточных звеньев) определяются сочетанием тепла и влаги» (Лисицын, 1974, с. 36, 37).

Перечисление факторов гидродинамического режима поверхностного слоя океанов дано в столь общей форме, что перейти от него к конкретной гидродинамической схеме, описанной в предыдущем разделе, невозможно [1].

Для получения более конкретного представления о генезисе гидродинамической активности поверхностного слоя океанской воды нужно иметь в виду, что климат — сложное природное явление и в нем присутствуют три стороны, или иниградиента: а) режим тепла; б) режим влаги; в) режим горизонтальных и вертикальных движений атмосферы на контакте с земной поверхностью. На поверхность континентального блока и океана эти иниградиенты действуют неодинаково. На блоке в жарком тропическом поясе воздушные приземные массы, богатые влагой, поднимаются вверх, охлаждаются и изливают потоки воды; возникает тропический влажный пояс и отвечающий ему гумидный тип литогенеза в его низкоширотной фации (или модификации). Севернее и южнее тропиков, на широте 15—40° с. ш. и 15—40° ю. ш., воздушные массы, освобожденные от влаги, опускаются и создают аридные климатические зоны с их барическими максимумами, пассатными ветрами и характерным осадкообразованием, названным мной аридным типом литогенеза.

Севернее и южнее аридных зон воздушные массы, движущиеся из областей полярных барических максимумов, взаимодействуют с теплыми массами субтропического воздуха и образуют зоны циклонов, характеризующиеся избытком метеорных осадков над испарением: возникает гумидная зона умеренных широт; здесь локализуется умеренно-климатическая фация гумидного типа на суше. Около полюсов на континентальных участках (Антарктида, Гренландия и другие крупные острова), где развиты вечные льды и находится постоянный барический максимум, локализован ледовый тип литогенеза.

При резко выраженном влиянии на осадочный процесс континентального блока вертикальной циркуляции, обусловливающей режим тепла и влаги в разных климатах, действие горизонтальной составляющей циркуляции почти не проявляется. Объясняется это тем, что поверхность блока в решающей своей части (~80%) сложена твердыми породами, не поддающимися воздействию атмосферных движений. Поддаются им только водные массы в озерах и внутриконтинентальных морях; но возникающие в них течения одинаковы по своему характеру в водоемах гумидной и аридной зон и поэтому ничего дополнительного для характеристики аридного и гумидного типов литогенеза не дают.

В океанском секторе Земли дело обстоит иначе. Режим влаги, создаваемый здесь вертикальными движениями атмосферы, порождает легкое опреснение поверхностных вод в гумидных поясах и соответственно легкое осолонение поверхностных вод в аридных. Соседство двух зон с различающейся соленостью и, значит, плотностью воды порождает меридионально направленный барический градиент и соответственное движение воды. Сила Кориолиса отклоняет движение вод в северном полушарии вправо, в южном полушарии влево, в результате чего вокруг полосы осолоненной воды возникают широтные круговороты, иначе говоря, формируются халистазы *II* и *III* с обрамляющими их течениями. Расчеты гидрологов показывают, однако, что скорости таких течений очень малы, порядка 1—3 *см/сек* (Толмазин, 1976, с. 63). Резкое ускорение их до реальных природных скоростей достигается действием ветрового режима приземных частей атмосферы. Уже отмечалось,

[1] Нельзя не отметить, что среди этих факторов совсем отсутствует сила Кориолиса. А между тем она играет огромную роль в становлении циркулярно-халистатической системы, придавая упорядоченность движениям воды; без нее эти движения имели бы, вероятно, хаотический характер.

что на низких широтах, в субтропиках и тропиках, горизонтальная циркуляция приземных частей атмосферы по направлению близко совпадает с барически вызванной циркуляцией в поверхностных водах океана (Степанов, 1974). Это именно и делает ветер важным фактором в создании поверхностных движений океанских вод, ее циркулярно-халистатической системы.

Таким образом, если общая схема системы закладывается и поддерживается вертикальной циркуляцией атмосферы, с ее режимом влаги и тепла на разных по меридиану участках поверхности океана, то «... за большие скорости течений ответствен ветер. Под его влиянием возникают не только верхние дрейфовые течения, но и глубинные. Энергия ветра накапливается в океане путем перестройки температуры и солености, а также при деформации свободной поверхности, что возбуждает в толще вод градиент давления,— силу, поддерживающую течения» (Толмазин, 1976, с. 80).

На умеренных и высоких широтах вертикальные движения атмосферы, порождающие зону циклонической деятельности, создают действием тепла и влаги также незначительные градиентные движения воды, которые резко ускоряются ветром. При этом если на низких широтах циркулярные движения атмосферы антициклонические, то на средних широтах они имеют циклонический характер. И если в халистазах *II* и *III* горизонтальные движения воды в циркулярных потоках порождают нисходящее движение воды (штопорообразное), то в циклонических системах высоких и умеренных широт оно имеет восходящий характер (халистазы *I* и *IV*). Добавим, что в околополярных областях Антарктики и в Арктике холодные воды погружаются на большие глубины и порождают здесь меридиональные глубинные и придонные течения в направлении к экватору.

Таким образом, в то время как твердый субстрат континентального блока реагирует на климатический режим формированием трех четко выраженных климатических типов литогенеза — гумидного, аридного, ледового,— жидкая водная масса океана отвечает возникновением на поверхности океана системы разнообразных движений, которые в целом складываются в пять гидродинамически отличных поясов: тропический активный, два субтропических пассивных — к северу и югу от него (или иначе халистазы *II* и *III*) — и два гидродинамически активных — к северу от 40° с. ш. и к югу от 40° ю. ш. в области гумидного умеренного и холодного климата.

Подчеркнем эту принципиальную разницу в роли климата на континентальном блоке и в океане. На первом климат непосредственно влияет на осадкообразование, порождая его широтно расположенные литогенетические типы. В океане климат создает разнообразные движения воды, как горизонтальные, так и вертикальные, которые гомогенизируют основной солевой состав воды и тем самым определяют однотипность осадочного процесса, который на всем протяжении по меридиану сохраняет биогенно-терригенный характер. Вместе с тем климат порождает в поверхностных водах океана зоны разной гидродинамической активности — пассивные и активные,— которые, не меняя однотипности океанского литогенеза, создают, как увидим ниже, разные условия для жизни организмов: в одних — благоприятные по пищевым ресурсам, в других — неблагоприятные, что находит отражение в интенсивности биогенной седиментации и придает ей — составом организмов — индивидуальную окраску в активных и пассивных зонах.

2.5. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГЛУБИННЫХ И ПРИДОННЫХ ОКЕАНСКИХ ВОД

В структурном слое глубинных вод непосредственное воздействие атмосферы уже исчезает и передается лишь через вертикальные и горизонтальные движения верхних слоев.

Глубинным водам вне высоких широт свойственны большая гомогенность и небольшая интенсивность обращения (Степанов, 1974, с. 29). Мощность их около 2000 *м*. Главным направлением движений является меридиональный обмен; он зарождается уже в промежуточном слое в низах. Глубже меридиональный обмен прослеживается — по В. Н. Степанову — на большей части Атлантического, Индийского и Тихого океанов.

Граница между глубинными и придонными водами располагается примерно на глубине 4000 *м*. Придонные воды образуются главным образом в Антарктике, откуда перемещаются затем на север по наиболее глубоким котловинам и соединяющим их переходам. Они прослежены в Тихом океане до экватора, местами до 10—12° с. ш., в Индийском — до материкового склона Аравийского моря и о. Явы, в Атлантическом океане — до 40° с. ш. Распространяясь по обширнейшим пространствам, они воспринимают поток тепла из недр Земли и находятся в химическом взаимодействии с донными отложениями. Это создает ряд характерных химических особенностей придонных вод. Содержание O_2 в них резко падает, а щелочность увеличивается за счет растворения падающего сверху известкового материала и карбонатов осадка. Сильно увеличивается у дна содержание фосфора, аммонийного азота и других микроэлементов.

«Картина циркуляции глубинных и придонных вод построена пока только для Тихого океана. Эта циркуляция по направлению большей частью противоположна циркуляции верхних слоев, причем скорости в ней несколько увеличиваются при приближении ко дну, и у линий тока возникает тенденция следовать изобатам рельефа дна. Переход от циркуляции верхних слоев к противоположной циркуляции глубинных и придонных вод происходит на глубинах 1—2 *км*, где скорости соответственно ослабевают» (Монин и др., 1974).

§2.6. ВОДООБМЕН В ОКЕАНАХ И ЕГО ФАКТОРЫ

Две особенности характерны для химии океанских вод: малая изменчивость общей солености воды, которая колеблется в пределах $35{,}73 \pm 1‰$, и постоянство соотношений главных солевых компонентов — Na, Ca, Mg, Cl, SO_4, которое позволяет определять основной состав океанской воды в данной точке по количеству содержащегося в ней хлора. Обе эти особенности создаются энергичным водообменом между океанами, а также горизонтальным и вертикальным перемешиванием воды.

Основным механизмом водообмена является описанная выше циркулярно-халистатическая система и движения глубинных и придонных вод. «Южные антициклонические круговороты и формирующее их периферию циркумполярное течение являются той системой, за счет которой осуществляется обмен вод между антарктической областью и остальными частями океанов. По западной периферии этих круговоротов (*III*) воды выносятся из океанов, увлекаемые далее циркумполярным течением, а по восточной их окраине приносятся воды с юга. Таким образом, происходит обмен вод, энергии и веществ между океанами» (Степанов, 1974, с. 106).

У разных океанов полный водообмен, т. е. замена всей массы воды на аналогичную новую, происходит с разной скоростью. Общий водообмен Тихого океана происходит примерно за 110 лет, Атлантического — за 46 лет, Индийского — за 40 лет.

Существенную роль в водообмене и перемешивании воды в поверхностном структурном слое океана играет климатический режим. В самом деле, все пять субтропических огромных халистаз лежат в аридном климате; температура поверхностной воды колеблется за год мало, на 2—3°, но испарение с поверхности очень велико; это создает повышенную соленость поверх-

ностных вод, которые здесь опускаются вниз, усиливая тем самым аналогичное, но гидродинамически обусловленное погружение вод.

Циклические халистазы лежат в умеренном и холодном поясах, причем годовые амплитуды температуры здесь значительно (до 10°) выше, чем в субтропиках. Охлажденные воды, опускаясь вниз, входят в соприкосновение с поднимающимися по чисто гидродинамическим причинам глубинными водами и при этом смешиваются с ними. Между глубинными и поверхностными водами возникает временный контакт, сопровождающийся обогащением последних некоторыми микроэлементами, нужными для развития жизни — планктона. Особенно резко выражен этот процесс в циклонической системе, обрамляющей Антарктический континент. Здесь глубинные воды в зоне гидродинамического поднятия выходят на поверхность и распространяются далеко на север, где затем «ныряют» под более теплые воды Течения Западных ветров. Спускающиеся с Антарктики льды, понижая температуру вод антарктического круговорота, усиливают вертикальное перемешивание, вызванное чисто гидродинамическими причинами.

Так, температурный режим поверхностных слоев и режим влаги, накладываясь на чисто гидродинамически вызываемое вертикальное перемешивание вод в циркулярно-халистатической системе, содействуют более отчетливому его проявлению.

2.7. СХЕМА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АВТОХТОННЫХ БИОГЕННЫХ ВЗВЕСЕЙ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ

Гидродинамический режим океанов — это механизм, который распределяет и укладывает на дно массу твердого осадочного материала, поступающего в океан извне, с водосборов, и порождаемого в самом водоеме. И тот и другой, прежде чем осесть на дно, проходят через более или менее длительную стадию взвешенного состояния, взвесей — аллохтонных, минеральных — для веществ, поступающих с берега, автохтонных, биогенных и химически образованных — для возникающих в самом бассейне. Поэтому для понимания распределения компонентов в осадке необходимо предварительно выяснить, как распределяются сказанные взвеси в водной толще океанов и какую роль играет в этом гидродинамический режим поверхностного слоя.

Напомню одну важную особенность жизни «живого вещества», которая резко отличает ее от минеральных взвесей. Для своего существования живые организмы — и прежде всего растительные — требуют непрерывного подтока и использования минеральных соединений, из которых особенно важны соли, содержащие азот, фосфор, кремнекислоту и некоторые микроэлементы. Так как атмосферная влага (дожди) стерильна в отношении названных компонентов, то единственным реальным источником получения их является поступление снизу — из глубин океана, где запасы их колоссальны. Доставка питательных солей осуществляется в природе с помощью движения поверхностного слоя океанской воды, порождающего ее перемешивание. Отсюда с неизбежностью возникает органическая связь распределения биогенных взвесей (т. е. клеток организмов) с гидродинамическим режимом поверхностных слоев океанской воды. Существующий материал полностью подтверждает это.

Имеется несколько способов характеристики биогенных взвесей: распределение числа клеток фитопланктона в 100-метровом слое воды, распределение биомасс зоопланктона, распределение первичной продукции $C_{орг}$ за день. Все они дают весьма близкие картины, поэтому мы ограничиваемся анализом всего одной из них — распределением числа клеток фитопланктона в 1 *л* воды в 100-метровом слое,— заимствовав ее из работы В. В. Волковинского и др. (1972). На карте (рис. 2.5) обращают на себя внимание прежде всего

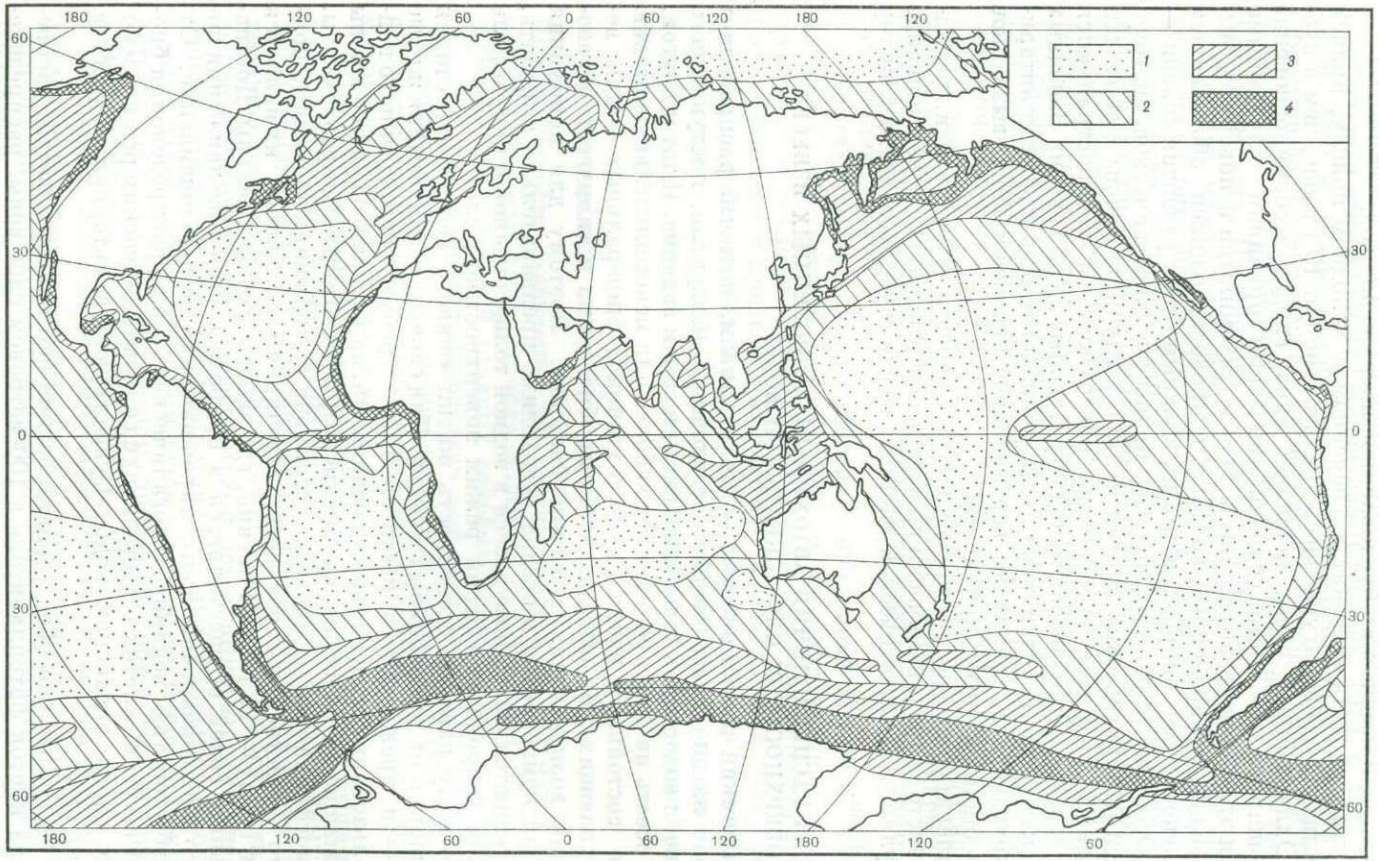


Рис. 2.5. Количественное распределение клеток фитопланктона в поверхностном слое (0—100 *м*) Мирового океана (Волковинский и др., 1972)

Количество клеток в 1 *л* воды: *1*) $< 10^2$; *2*) 10^2—10^3; *3*) 10^3—10^4; *4*) >1

пять крупных участков в низких широтах океанов, отличающихся весьма малым количеством клеток в 1 *л* воды ($<10^2$), т. е. малой продуктивностью. Из сопоставления рис. 2.5 и 2.4 видно, что эти участки отвечают пяти конвергентным субтропическим халистазам, *II* и *III*, особенно их более внутренним частям. Причины бедности фитопланктоном кроются в гидродинамическом режиме указанных халистаз. Он характеризуется, как мы знаем, гидродинамически обусловленным погружением поверхностных вод в центральных частях халистаз. Поступление азота и фосфора в поверхностные воды здесь резко ослаблено и осуществляется главным образом латеральным сносом воды из периферических частей халистаз, точнее — циркулярных течений, откуда приходят ничтожные остаточные массы питательных солей (Страхов, 1977а, б).

Халистатические «пустыни» окружаются зонами с повышенным и высоким содержанием клеток, 10^3 — 10^4 и 10^5 *кл/л*, т. е. с высокой продуктивностью. Эти зоны слагаются из циркумконтинентальной полосы и трех гидродинамически активных широтных поясов: северного, экваториального и южного.

В северном тихоокеанском и атлантическом поясах число клеток измеряется тысячами в 1 *л*. Экваториальный пояс хорошо виден в Атлантическом и Тихом океанах, в Индийском океане выражен фрагментарно. Число клеток — сотни в 1 *л*, т. е. заметно (на порядок) ниже того, что в северном поясе. В южном поясе число клеток в 1 *л* максимальное ($> 10^4$).

Повышение числа клеток в трех гидродинамически активных широтных поясах связано именно с их активностью, обусловливающей интенсивное вертикальное перемешивание воды и поступление снизу в зону фотосинтеза питательных веществ (P, N, SiO_2, микроэлементы).

Вспомним, что в осевой части халистазы *I*, входящей в северный пояс, гидродинамический режим обусловливает поднятие глубинных вод, богатых фосфором, азотом и кремнием, а большая амплитуда годовых колебаний температуры, создавая глубокое сезонное перемешивание, содействует дальнейшему проникновению этих соединений вверх. Местами глубинные воды временно просто выходят на поверхность (участки дивергенций). В антарктической халистазе *IV*, входящей в южный пояс, круглогодично существует обширная циркумполярная дивергенция. В экваториальном поясе имеются, как известно, и циклонические, и антициклонические участки ограниченных размеров, неустойчивые в течение года. Незначительная роль циклонических систем в сочетании с температурным режимом, отличающимся малыми амплитудами, обусловливает здесь существенно меньшее перемешивание воды и отсюда — обедненность клетками зоны фотосинтеза, к тому же биомасса смещена в восточную часть пояса.

Внутри активных зон интенсивность развития фитопланктона, однако, значительно варьирует от места к месту. Так, в циркумконтинентальной зоне максимальные содержания приходятся на северо-западное побережье Северной Америки, зону Алеутских островов, Берингово море, Охотское море, Нью-Фаундлендскую банку, северо-восточное побережье Южной Америки и ее юго-восточную часть, почти все западное побережье Африки, особенно на северо-востоке ее, ряд участков Перуанского побережья Южной Америки. Причиной «цветения» планктона на этих участках является повышенное, сравнительно с другими, вертикальное перемешивание воды. В частности, площадь Нью-Фаундлендской банки приходится на стык холодного Лабрадорского течения и теплого Гольфстрима. На юго-западном побережье Африки и Южной Америки участки высокого содержания планктона отвечают местам развития сгонных ветров и поднятия в зону фитосинтеза глубинных вод, богатых фосфором и азотом.

Подчеркнем, что районы «цветения» планктона на участках пассатных сгонных ветров на побережье Африки и Америки, столь богатые планктоном, при-

ходятся на типично выраженную аридную зону и находятся в близком соседстве (к западу) с «биологической пустыней» в аридных же халистазах *II* и *III*. Аридность климата в прибрежной зоне не тормозит развития фитопланктона только потому, что гидродинамический режим здесь активный, а не пассивный, как в аридных халистазах.

Другим районом активного гидродинамического режима является Индийский океан. От северных берегов до широты 40° ю. ш. он расположен практически в аридной зоне, за исключением небольшого участка на северо-востоке. В то же время юг океана в пределах малоподвижной аридной халистазы *III* весьма беден планктоном (<100 *кл/л* воды). В северной части, непрерывно волнуемой и перемешиваемой муссонными ветрами, количество клеток измеряется как минимум сотнями в 1 *л*, т. е. на порядок выше, а в циркумконтинентальной полосе даже тысячами и десятками тысяч, т. е. на два порядка выше.

Из изложенного видно, что *в основе распределения клеток фитопланктона в поверхностном слое* (0—100 м) *океанской водной толщи лежит его гидродинамический режим: клеток больше там, где более активны движения воды в горизонтальной и вертикальной плоскости, т. е. ее перемешивание. Там, где гидродинамически обусловленное перемешивание уже имеет место* (*северный и южный пояса — халистазы I* и *IV*), *оно усиливается имеющимся здесь режимом температур — значительной их годовой амплитудой* (до 10° С), *а там, где гидродинамическое перемешивание ослаблено* (*халистазы II и III*), *температурный режим с очень малой годовой амплитудой температур* (*до* 2° С) *и плотностей содействует еще большему его ослаблению. Но сами по себе, вне гидродинамического режима, аридность или гумидность климата никакого влияния на количественное развитие планктона не имеют.* И понятно почему: ведь атмосферные осадки не несут с собой растворов питательных солей, и потому большое количество дождей в гумидных зонах и очень малое в аридных не оказывают ни положительного влияния на продуктивность в первых, ни отрицательного во вторых.

Совершенно такую же трактовку можно найти в трудах гидробиологов, например В. Г. Богорова. «Известно,— пишет он, — что температура воды влияет на размножение, скорость роста и другие процессы жизнедеятельности. Однако и в холодных водах полярных морей, и в теплых водах тропической области имеются районы с высокой и малой биологической продуктивностью, зависящей от организмов, условий проникновения света в воду, обилия питательных солей и перемешивания вод» (Богоров, 1967, с. 847).

Особенно большое значение В. Г. Богоров придавал перемешиванию воды, ибо «... речной внос питательных солей в океан составляет менее 1% необходимого запаса питательных солей, все остальное подается из нижних слоев океанской воды». Вот почему «... *разработка теории биологической продуктивности океана выдвинула на первое место процесс удобрения слоя фотосинтеза за счет перемешивания вод*» (там же, с. 646) (*курсив мой.— Н. С.*). Это основной и общепризнанный принцип гидробиологии в разделе, касающемся продуктивности.

«Среди важнейших условий, способствующих подъему глубинных вод к поверхности,— по Богорову — находятся сгонные ветры, циклонические круговороты, дивергенции, сезонные перемешивания вод. Штормовые условия также содействуют перемешиванию вод... Муссонная циркуляция создает чередующуюся по сезонам благоприятную обстановку для подъема глубинных вод к поверхности». «Течения содействуют перемешиванию вод. При этом особенно богаты жизнью районы стыка теплых и холодных течений (полярный фронт)».

«Циклонические круговые течения вызывают подъем глубинных вод и значительное обогащение питательными веществами слоя фотосинтеза. Подъ-

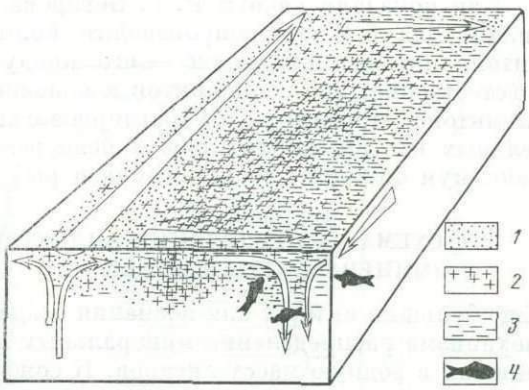


Рис. 2.6. Блок-схема распределения различных трофических звеньев планктона и рыб в зоне дивергенции экваториальных течений (Богоров, 1974)

1 — максимальное развитие фитопланктона; *2* — растительноядный зоопланктон; *3* — микропланктон; *4* — скопления крупных рыб (стрелками обозначено движение вод)

ем глубинных вод в результате дивергенции существует повсеместно. В тропической области дивергенция осуществляется на громадном пространстве в центральной части океанов» (там же, с. 845). Все перечисленные обстановки перемешивания вод в максимальной степени реализуются на участках океана, названных мною гидродинамически активными, а наименьшей — в областях гидродинамически пассивных — халистазах *II* и *III*. Эта закономерность и видна на рассмотренной выше карте (см. рис. 2.5). Поэтому общей формулой, резюмирующей распределение продуктивности фитопланктона в океане, будет такая: *наибольшая продуктивность* (*а значит максимум биогенных взвесей*) *приурочена к гидродинамически активным зонам, хотя и варьирует здесь по величине в зависимости от локальной интенсивности перемешивания воды*; *наименьшая продуктивность размещается в гидродинамически пассивных областях, также испытывая локальные изменения.*

Несколько иначе трактует дело А. П. Лисицын. Он, конечно, не отрицает *роли вертикального перемешивания*, *например*, *арктическую дивергенцию*, полярные фронты. Но при общей формулировке закономерности, контролирующей продуктивность, он указывает не гидродинамический режим океана, а климат — климатические зоны. «Три широтных пояса высоких содержаний фитопланктона,— пишет он,— пространственно совпадают, как видно, с гумидными зонами. Минимальные значения выявляются в аридных и ледовых зонах» (Лисицын, 1977а, с. 10).

Но хотя пространственно гумидные пояса в общем близко (но не точно!) отвечают активным гидродинамическим зонам, а аридные — пассивным (халистазы *II* и *III*), все же в общей формулировке продуктивности представляется целесообразным не просто указывать тип климата, но особо оговаривать характер гидродинамического режима. Это подчеркнет реальные связи природных явлений в их общей цепи. Цепь эта выглядит следующим образом:

Атмосферная циркуляция над океаном в целом

↓

Гидродинамический режим поверхностных вод океана в целом

↓

↓	↓
Гидродинамически активные участки океана (халистазы *I* и *IV*, гидрологические фронты, апвеллинги, экваториальный пояс)	Гидродинамически пассивные участки океана (халистазы *II* и *III*)
↓	↓
Обилие пищи (N, P), обилие жизни	Скудость пищи, скудость жизни

Как показали работы В. Г. Богорова (1974), распределение биомасс зоопланктона близко воспроизводит количественное распределение клеток фитопланктона, или иначе — его продуктивность в годичном цикле. Это и естественно, ибо зоопланктон в конечном счете развивается за счет фитопланктона. Но имеется и характерное отличие. В то время как число растительных клеток максимально в непосредственной близости к дивергенции, максимум биомассы зоопланктона и рыб несколько удален от ее (рис. 2.6).

2.8. СХЕМА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЛОХТОННЫХ (МИНЕРАЛЬНЫХ) ВЗВЕСЕЙ

Еще больший интерес для познания осадочного процесса имеет расшифровка механизма распределения минеральных взвесей, тем или иным путем поступивших в водную массу океанов. К сожалению, этот вопрос изучен сейчас в гораздо меньшей степени сравнительно с биогенной взвесью. Достаточно сказать, что до сих пор нет карты минеральных взвесей как таковых. Поэтому о распределении минеральных взвесей до сих пор приходится судить косвенно — путем сравнения карты суммы взвешенного материала вообще с картой биогенной взвеси. Распределение совокупной массы взвешенного материала (т. е. минеральной и биогенной взвеси) показано на рис. 2.7. Основу его составляет карта, опубликованная А. П. Лисицыным (1974), с некоторыми изменениями и дополнениями. Так, взвеси в Атлантическом океане показаны на карте, опубликованной в 1974 г. в коллективной монографии об осадкообразовании в этом океане. Она существенно отлична от карты А. П. Лисицына, опубликованной в том же году. В Тихом океане использованы материалы по гидрооптическим данным, которые хотя и не являются прямой мерой массы взвесей, но особенности их распределения отражают хорошо. Кроме того, на эту карту нанесены в схематизированном виде данные по Восточно-Китайскому, Желтому и Южно-Китайскому морям. Наконец, я позволил себе интерпретировать материал несколько иначе, чем А. П. Лисицын (1974). Это принципиально допустимо, так как фактический материал недостаточно велик, чтобы считать интерпретацию этого автора однозначной. Добавим, что карта дана в весовом выражении, в отличие от разобранной выше карты фитопланктона, что не мешает их сравнению.

Как видим, карта суммарных взвесей фрагментарна, в ней много белых мест, причем в самых интересных для литолога участках океана. Но несмотря на это, она достаточно интересна, и в сопоставлении с картой распределения клеток фитопланктона позволяет сделать несколько существенных— и притом однозначных! — заключений.

Первое — это *большое сходство в основных чертах обеих карт*. В распределении суммарных взвесей легко улавливаются как циркумконтинентальная зона, так и три широтных пояса, хотя все они не сплошные, а устанавливаются лишь по отдельным более или менее крупным фрагментам. Циркумконтинентальная полоса наиболее отчетливо выражена в Атлантическом океане, фрагментарно в западной части Тихого океана и кое-где на его восточном побережье. В Индийском океане она не может быть выделена при принятых весовых градациях взвесей. Однако, учитывая, что циркумконтинентальная зона суммарных взвесей везде, где она установлена фактически, совпадает с такой же зоной активного гидродинамического режима и в сущности им и порождается, мы вправе мысленно распространить циркумконтинентальную полосу суммарных взвесей на всю карту. Очень отчетливо выступают на весовой карте малые содержания минеральных взвесей в конвергентных халистазах *II* и *III* в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах; белым пятном является халистаза *III* в Атлантическом океане, для объективного выделения которой пока нет цифрового материала.

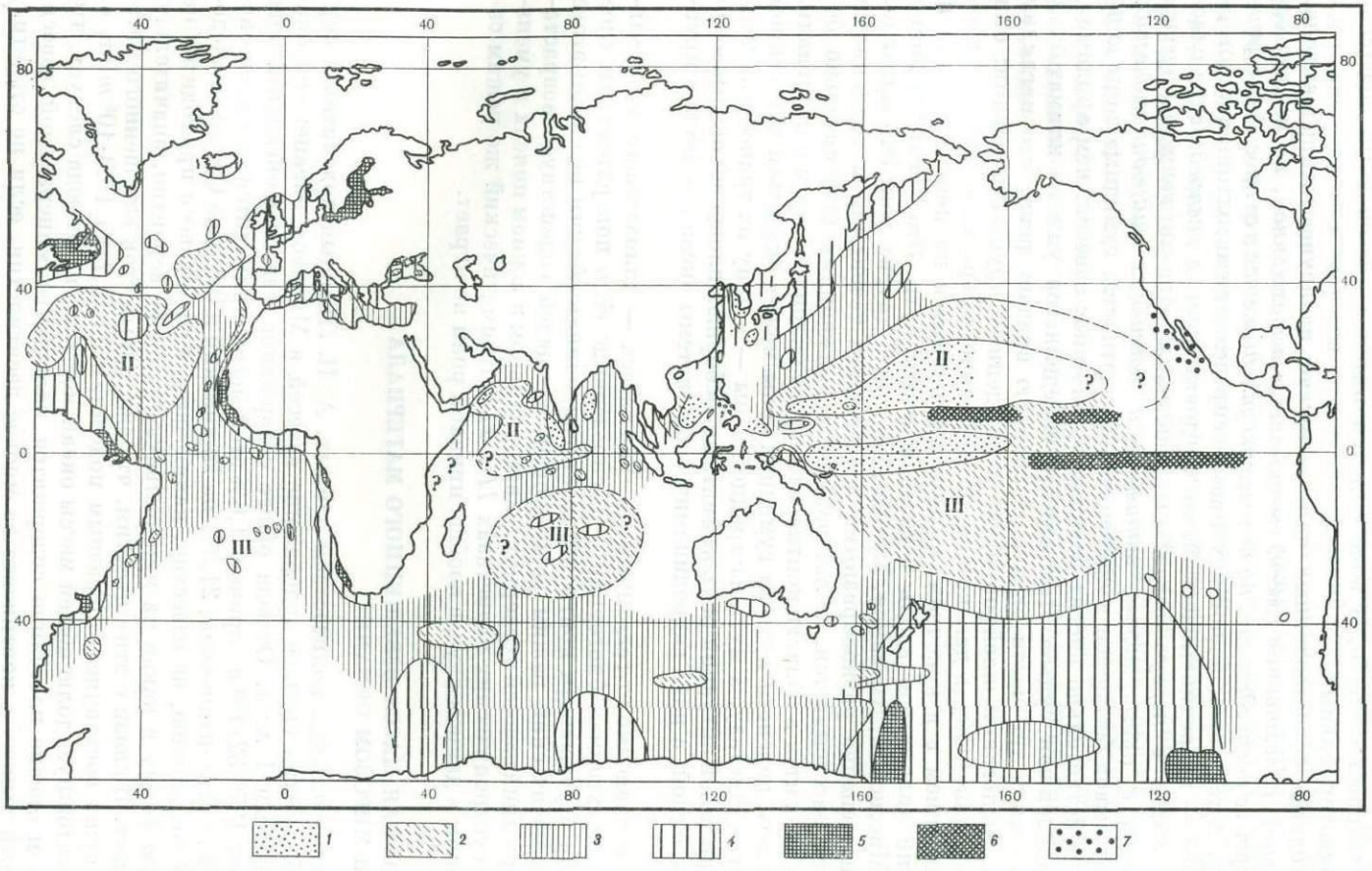


Рис. 2.7. Распределение суммарных количеств биогенных и минеральных взвесей (в *мг/л*) в 100-метровом поверхностном слое воды (по Лисицыну, 1974)

1) < 0,25; *2*) 0,25—0,5; *3*) 0,5—1; *4*) 1—2; *5*) > 2; *6*) гидрооптические определения; *7*) определения мутности (условные)

В Тихом океане намечаются северный пояс взвесей, экваториальный и южный антарктический. В Индийском — только последний, в Атлантическом — северный и слабо, в виде цепочки пятен с повышенным содержанием,— экваториальный.

Из сходства сопоставленных карт вытекают два существенных вывода. *Минеральная аллохтонная взвесь, смешиваясь с автохтонной, не меняет основных черт ее распределения, но полностью укладывается в ее пространственную схему.* А так как основной механизм распределения автохтонной (биогенной) взвеси — гидродинамический, то, следовательно, и *распределение аллохтонной взвеси в первую очередь и решающим образом контролируется размещением в пространстве активных и пассивных гидродинамических полос.* Этот вывод бесспорен и однозначен. В частности, гумидные зоны континентов действительно вносят больше терригенных взвесей, чем аридные.

Но дальнейшая судьба этих взвесей определяется уже не климатом, а гидродинамикой той части океана, в которую впадает река. Это наглядно видно на пролегании шлейфов мути, порожденных крупными реками: они не идут сколько-нибудь далеко перпендикулярно к берегу, но всегда отклоняются течением и в конечном счете прослеживаются на многие десятки и даже сотни километров вдоль береговой ленты мути. Это наглядно видно у устья Миссисипи, Амазонки, Хуанхэ, Желтой и других рек. Это правило. Только постепенно разнообразными шельфовыми течениями и волнениями язык мути рассасывается, и латеральными движениями (относительно берега) она сносится в область континентального склона, а затем в пелагиаль. При сложном переносе муть из гумидной зоны может оказаться занесенной в аридную халистазу, а муть из аридной зоны — в одну из трансокеанских полос. При такой ситуации роль климата водосборных площадей оказывается весьма скромной, а роль гидродинамической системы океана — весьма крупной.

Итак, независимо от генетического типа взвеси — аллохтонная минеральная или автохтонная биогенная — распределение ее в поверхностном слое в основном и решающем контролируется гидродинамическим режимом этого слоя. Климатический режим водосборных площадей содействует возрастанию содержаний взвесей в северном, экваториальном и южном поясах и уменьшению в субтропических халистазах *II* и *III*. Климатический же режим самих океанов в данном случае вообще никакой роли не играет.

2.9. ОБЩАЯ МАССА ВЗВЕШЕННОГО МАТЕРИАЛА В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

Располагая большим количеством данных, А. П. Лисицын подсчитал в первом приближении среднее содержание взвесей в Мировом океане; оно оказалось равным 1 *мг/л*. Отсюда общее содержание взвеси в океанской воде составляет $1370{,}32 \cdot 10^9$ *т*, причем 51,6% этой массы приходится на Тихий океан, 23,6% на Атлантический, 21,3% на Индийский и 0,8% на Северный Ледовитый. К сожалению, не известно, какая часть общей взвеси приходится на биогенную форму и какая на минеральную. Первая, вероятно, значительно преобладает. В связи с этим отметим, что ежегодный сток взвешенного материала с суши составляет, по разным подсчетам, от 12,7 до $18{,}3 \cdot 10^9$ *т*, т. е. совсем ничтожную долю общей массы океанской взвеси. Отсюда следует, что в Мировом океане постоянно содержится количество минеральной взвеси, отвечающей выносу с континента за многие десятилетия, если не столетия, особенно если учесть, что минеральная взвесь очень мелкозерниста.

При всех разнообразных перемещениях взвешенного вещества в океанской воде почти всегда присутствует составляющая, направленная вниз, ко дну, и приводящая в конце концов к возникновению осадка. Естественно

встает вопрос: насколько количественное распределение разных компонентов осадка на дне отвечает распределению их в верхнем слое океанской воды? Иными словами: находит ли свое отражение в массах и составе осадков различных участков дна гидродинамический режим верхнего яруса океанских вод, где разносился внесенный в океан минеральный (аллохтонный) материал и где возникали новые твердые фазы (автохтонные)?

Решить этот трудный и ответственный вопрос можно только методом сопоставления карты гидродинамического режима поверхностных слоев водной толщи океана со схемами распределения на дне океана абсолютных масс разных компонентов осадка или скоростями их накопления (что практически одно и то же). Скажем прямо, что таких данных пока мало, они фрагментарны. И чтобы получить общую картину, эти фрагменты приходится складывать, постоянно оглядываясь на размещение взвесей в поверхностном слое океанской воды. Что получается от такого складывания фрагментов, будет видно из дальнейшего.

Глава 3

ДВЕ СХЕМЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА МЕЖДУ ПЕРИФЕРИЕЙ И ПЕЛАГИАЛЬЮ ОКЕАНА

3.1. СХЕМА А. П. ЛИСИЦЫНА (1977б)

Уже Д. Меррей и А. Ренар (Murray, Renard, 1891) знали, что скорость накопления разных типов океанских отложений неодинакова и подчиняется характерной закономерности: терригенный материал быстро аккумулируется по периферии континентов, в отложениях шельфа и континентального склона и резко убывает с удалением от берегов. В пелагических осадках его нет либо ничтожно мало. Эту схему в настоящее время пробуют уточнить цифрами абсолютных масс в *т/км*^{2} или (где объемный вес не установлен) кубометров осадка, отлагающегося на 1 *км*^{3}*/год*. Это было сделано А. П. Лисицыным в работах 1974 и 1977 гг.

Собрав в книге 1974 г. много цифр по терригенному стоку с континентов и по абсолютным массам осадка в океане, впоследствии А. П. Лисицын (1977б) произвел расчет седиментационного процесса и прежде всего выяснил коренной вопрос о скоростях осаждения терригенного материала по периферии океана (шельф, континентальный склон, глубоководные желоба), с одной стороны, и в пелагиали (глубже 3000 *м*) — с другой.

Расчет для терригенного материала в пелагических осадках дал $1{,}73 \cdot 10^9$ *т*. Вычтя эту величину из $22{,}12 \cdot 10^9$ *т*, т. е. из суммарного определенного им терригенного стока в океан, он получил, что по периферии океана оседает ежегодно $20{,}1 \cdot 10^9$ *т*. Это означает, что подавляющая масса терригенного материала, а именно 92,2%, оседает в пределах периферии океана, и только 7,8% достигают пелагиали. Процесс терригенной седиментации в прибрежной зоне оказывается весьма энергичным; терригенная кластика практически почти вся оседает по окраине океанов, едва проникая в пелагиаль. Чтобы разница интенсивностей терригенного накопления в этих двух областях океана стала более отчетливой, отнесем ее к единице площади, как это требуется по методу абсолютных масс. Так как периферия океанов (без придаточных морей) составляет 53 078 000 *км*^{2}, то, разделив $20{,}21 \cdot 10^9$ на указанную площадь, получим 380 *т/км*^{2},— величину грандиозную! Площадь пелагиали составляет 272 616 000 *км*^{2}; при $1{,}73 \cdot 10^9$ *т* ежегодно отлагаемой кластики на 1 *км*^{2} ее придется всего 6,4 *т*. Стало быть, скорость осаждения терригенной кластики убывает от 380 *т* по периферии до 6,4 *т* в пелагиали, т. е. в 60 раз. Механическая седиментация оказывается действительно катастрофически быстрым процессом, чем-то вроде селевого процесса.

Невольно встает вопрос, какими же силами осуществляется этот почти молниеносный процесс? По А. П. Лисицыну — фильтрующим действием биоса, как планктонного, так и донного. В его статье (1977а) приводятся примеры интенсивности фильтрационной деятельности организмов, перечисляются приспособления для фильтрации. В этих данных нет точного количественного учета, но качественной стороной они способны увлечь автора, создать грандиозную картину воздействия организмов на ход механической седиментации, на колоссальное ускорение ее по узкой периферии океана и формирование почти идеально чистого химического раствора в пелагиали.

Что касается общепризнанных процессов механического и химического осаждения и фракционирования материала в океане, то А. П. Лисицын

относит их в статье 1977 г. (1977а и других) к числу второстепенных явлений, незаслуженно выдвигаемых некоторыми литологами на первый план и только затемняющих грандиозную картину океанской седиментации, создаваемую работой биоса, прежде всего биофильтраторами, а затем и другими биоформами.

Итак, А. П. Лисицын предлагает полную перестройку прежних представлений о механизме океанской седиментации. Его концепция — это предельная биологизация океанского осадконакопления. Оно охватывает не только процессы биохимического осаждения растворенных веществ, что общепризнанно, но и *садку механически внесенного терригенного материала, почти молниеносно осуществляемую по узкой периферии океана биофильтраторами.* Биофильтрационная концепция, сочетающаяся с выделением в океане ледового, гумидного и аридного типов литогенеза, в сущности и образует основу теоретической концепции океанского седиментогенеза, как она пока изложена в его работах.

Спрашивается, насколько обоснована биофильтрационная гипотеза А. П. Лисицына? Насколько отвечает природе — если не отрицание, то резкое принижение процессов гранулометрического и геохимического фракционирования поступающего с берега материала? Как видно из предыдущего, концепция эта порождена грандиозным несоответствием поступающего с берега терригенного материала $22{,}12 \cdot 10^9$ *т* и мизерностью его содержаний в пелагиали — $1{,}73 \cdot 10^9$ *т*. Поэтому при разборе концепции нужно прежде всего выяснить, насколько достоверны цифры терригенного твердого стока в океане и оценка абсолютной массы его в пелагиали океанов.

3.2. ПРОВЕРКА СХОДИМОСТИ ВЕЛИЧИН ТВЕРДОГО СТОКА И ТЕРРИГЕННОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Объектом, на котором удобно произвести первый опыт проверки, является северный транстихоокеанский профиль, изучавшийся последние годы в Геологическом институте АН СССР (Лаборатория геохимии осадочных пород) и в Институте океанологии АН СССР (Отдел химии океана) (рис. 3.1, 3.2). Профиль этот идет от Сангарского пролива на атолл Уэйк, оттуда на Гавайские о-ва и затем к устью Калифорнийского залива. Общая длина его 11 575 *км*, на нем выполнено 48 станций с колонками 7—8 *м*. Изучалось распределение абсолютных масс в поверхностном горизонте осадка, отвечающем по времени примерно 100 000 лет. При отбивке этого горизонта руководствовались главным образом картой скоростей осадкообразования А. П. Лисицына (1971), отчасти новыми определениями скоростей и немногими палеонтологическими определениями на горах Маркус-Неккер.

Таблица 3.1 суммирует полученные результаты. Она родилась не сразу. Вначале она была составлена для западной (японской) части профиля (Страхов и др., 1973). Позже Н. А. Лисицына с соавторами (Лисицына и др., 1976) распространили ее на весь профиль, а затем я переработал ее для настоящей книги. В таблице показаны литолого-фациальные зоны, установленные названными авторами на профиле, причем одинаковость цифр указывает на сходство осадков. В отличие от Н. А. Лисицыной с соавторами, автор показывает абсолютные массы осадка не в *г/см*^{2} за 1000 лет, как это обычно практикуется в океанологии, а в *т/км*$^2 \cdot$*год*; переход от одной системы размерностей к другой осуществляется через равенство: 1 *г/см*^{2} за 100 000 лет = $= 0{,}1$ *т/км*$^2 \cdot$*год*. Новая система размерностей имеет большое преимущество перед прежней, так как позволяет представить профиль в виде ленты шириной в 1 *км* и длиной в 11 575 *км*. Это облегчает и делает наглядным всякие вычисления на ее площади. Кроме того,— и это особенно важно! —

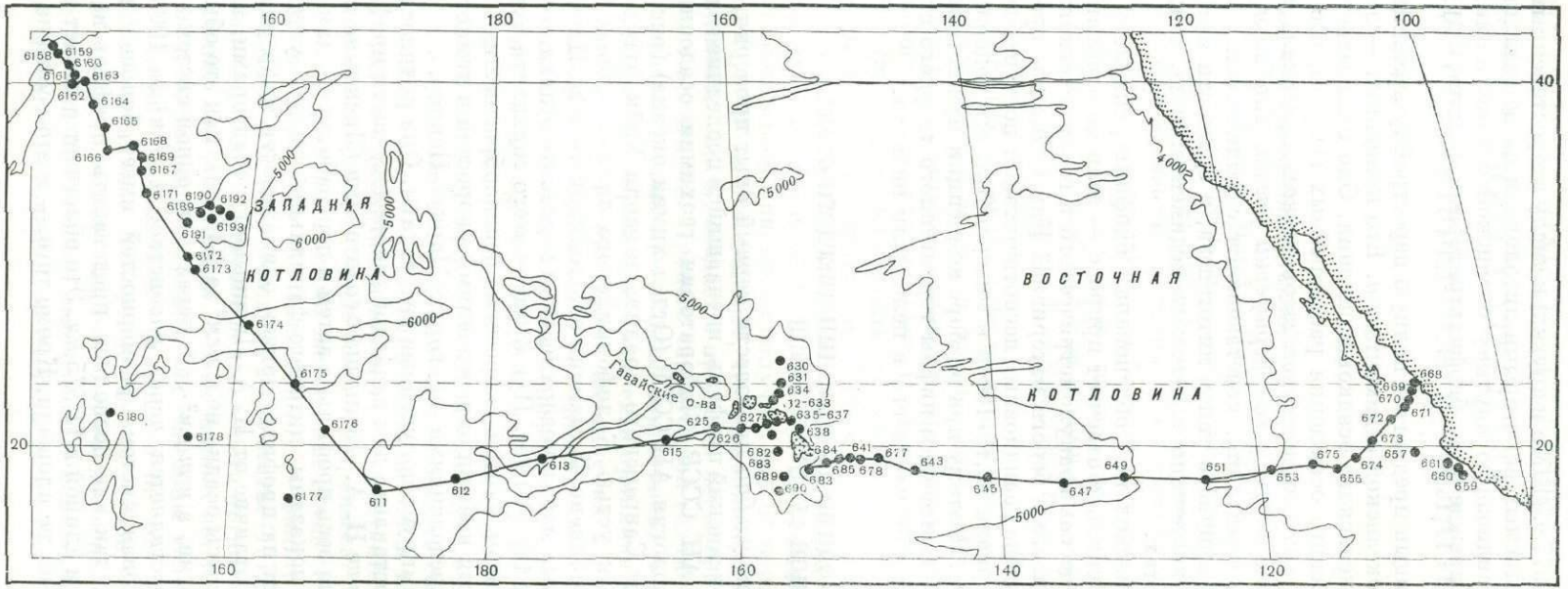


Рис. 3.1. Расположение транстихоокеанского профиля (Лисицына и др., 1976)

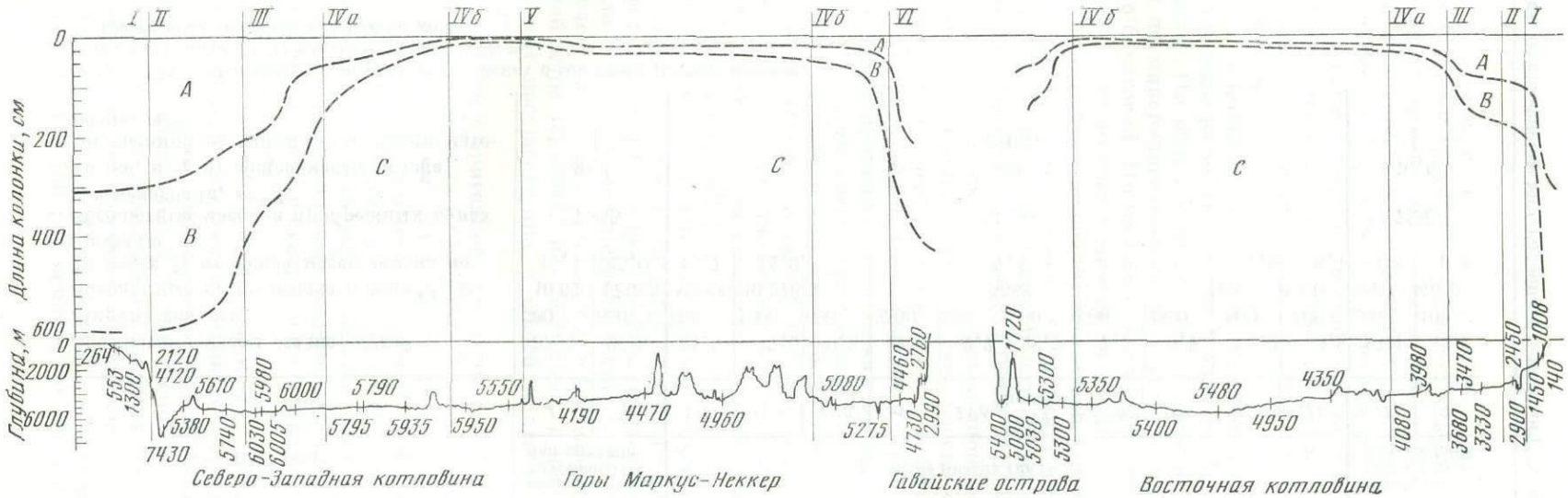


Рис. 3.2. Литолого-фациальные зоны (*I*—*VI*) и мощности стратиграфических горизонтов (*A*, *B*, *C*) на трансгихоокеанском профиле (Лисицына и др., 1976)

Таблица 3.1. Распределение абсолютных масс (годовое питание) на профиле через Тихий океан

Параметр	Литолого-фациальные зоны													
	шельф, склон, глубоководная впадина		ложе океана (пелагиаль)										шельф, склон, глубоководная впадина	
	I	II	III	IVа	IVб	V	IVб	VI (запад)	VI (восток)	IVб	IVа	III	II	I
Абсолютные массы осадка, $т/км^2$	35,4	26,5	21,5	7,9	0,8	2,6	2,7	22,3	7,2	0,7	2,2	8,8	13,1	46,8
Ширина зон, км	300	650(?)	600	1300	600	2500	625	200	600	2800	500	500	200	100
Абсолютные массы осадка в зоне[*1], т	10 620	17 225	12 900	10 270			5568				1100	4400	2620	4630
То же, в % от общей массы осадка по профилю	15,4	25,0	18,7	14,9			7,4				1,6	6,4	3,8	6,8
Абсолютные массы в прибрежных зонах и в пелагиали, т[*2]	27 845						34 288						7250	
То же, в % от общей массы осадка	40,4						49						10,6	
Внутренний источник обломочного материала, т[*3]	—	—					16 069						—	—

[*1] Зоны IVб — VI к западу и востоку от Гавайских о-вов имеют местное питание.
[*2] Всего по зонам I и II запада и востока 35 090 т.
[*3] Приведенная величина в баланс не входит.

позволяет сразу выяснить, насколько сходны величины терригенного стока с водосбора с величинами средней терригенной аккумуляции на дне океана.

Данные по характеристике зон целиком заимствованы у указанных авторов, остальные величины вычислены автором. Новым существенным элементом таблицы является подразделение ее на три поля: западное (зоны *I* и *II*), отвечающее западному шельфу, континентальному склону и глубоководным желобам; восточное, аналогичное западному полю; срединное, совпадающее с океанским ложем и его пелагическими отложениями, возникшими на глубинах 3000 *м*.

Задача таблицы — показать, как распределен по профилю терригенный материал, доставляемый разными путями в океан с берегов. Она решается следующим образом. На обоих концах профиля, в зонах *I* — *IVa*, по условиям рельефа и по минералогическому составу материала несомненно, что он действительно береговой. Но на большей части профиля начиная от зоны *IVб* на западе до *IVб* на востоке в минералогическом составе осадка и в абсолютных массах его на 1 *км*^{2} существуют достоверные указания на то, что кроме обычного берегового терригенного компонента имеется еще материал *местного происхождения, возникший за счет подводного размыва* г. Маркус-Неккер и разрушения Гавайского поднятия (зоны *IVб*, *V*, *VI*). При расчете всего профиля эти два генетически разнородных компонента должны быть разделены и учитывать нужно лишь принесенную с берега часть, принимаемую за терригенную. Но как это сделать? Поскольку на концах профиля в зонах *IVб* абсолютные массы равны 0,8 *т*/*км*^{2} на западе и 0,7 *т*/*км*^{2} на востоке, кажется вероятным, что в промежуточном между ними пространстве, занимающем 7425 *км*, абсолютные массы терригенного компонента равны средней из краевых величин, т. е. 0,75 *т*/*км*^{2}. Такая (или близкая к ней) масса осаждалась бы в пелагиали, точнее, срединной ее части, если бы рельеф дна был равнинным. При таком допущении, высказанном Н. А. Лисицыной с соавторами, легко установить, что на срединном участке палагической полосы отлагается в год 5568 *т* (0,75·7425).

Ежегодное отложение на остальных участках получается путем умножения их абсолютных масс в *т*/*км*^{2} на ширину каждой полосы. Полученные величины показаны в таблице. Суммируя их, получаем, что общая масса терригенного материала во всей полосе профиля составит 69 433 *т*/*год*. Эта величина, вероятно, слегка завышена, так как в действительности в срединную полосу пелагиальной зоны заносится не 5568 *т*/*год*, а несколько меньше. Но возможная поправка несущественна и общей картины терригенной седиментации не меняет.

Напомню, что модуль терригенной аккумуляции (т. е. частное от деления общей массы терригенного стока на площадь Тихого океана), по А. П. Лисицыну (1974), равен 41,6 *т*/*км*^{2}. Умножая эту величину на длину профиля, получаем, что на отвечающей ему ленте дна шириной в 1 *км* ежегодно отлагается 481 520 *т*. *Это примерно в 7 раз больше того, что рассчитано по данным абсолютных масс, установленных в разных точках профиля.* Расхождение между рассчитанным А. П. Лисицыным терригенным стоком и тем, что получается на профиле, построенном в сущности по его же данным о скоростях седиментации, почти на порядок!

В других океанах расхождения также огромны. А. П. Лисицын рассчитал по стоку, что модуль терригенной аккумуляции (или среднее количество *терригенного материала на 1 км*^{2} *дна*) *составляет для Атлантического океана* (вместе с Северным Ледовитым) 33 *т*/*км*^{2}, для Индийского 114 *т*/*км*^{2}, для Тихого 41,6 *т*/*км*^{2}. Между тем градации абсолютных масс (*т*/*км*^{2}) на картах двух последних океанов имеют совершенно иной вид (рис. 3.3 и 3.4). Это означает, что количество терригенного материала на площади первой градации в Тихом океане будет в 166 раз меньше, чем полагалось бы по модулю

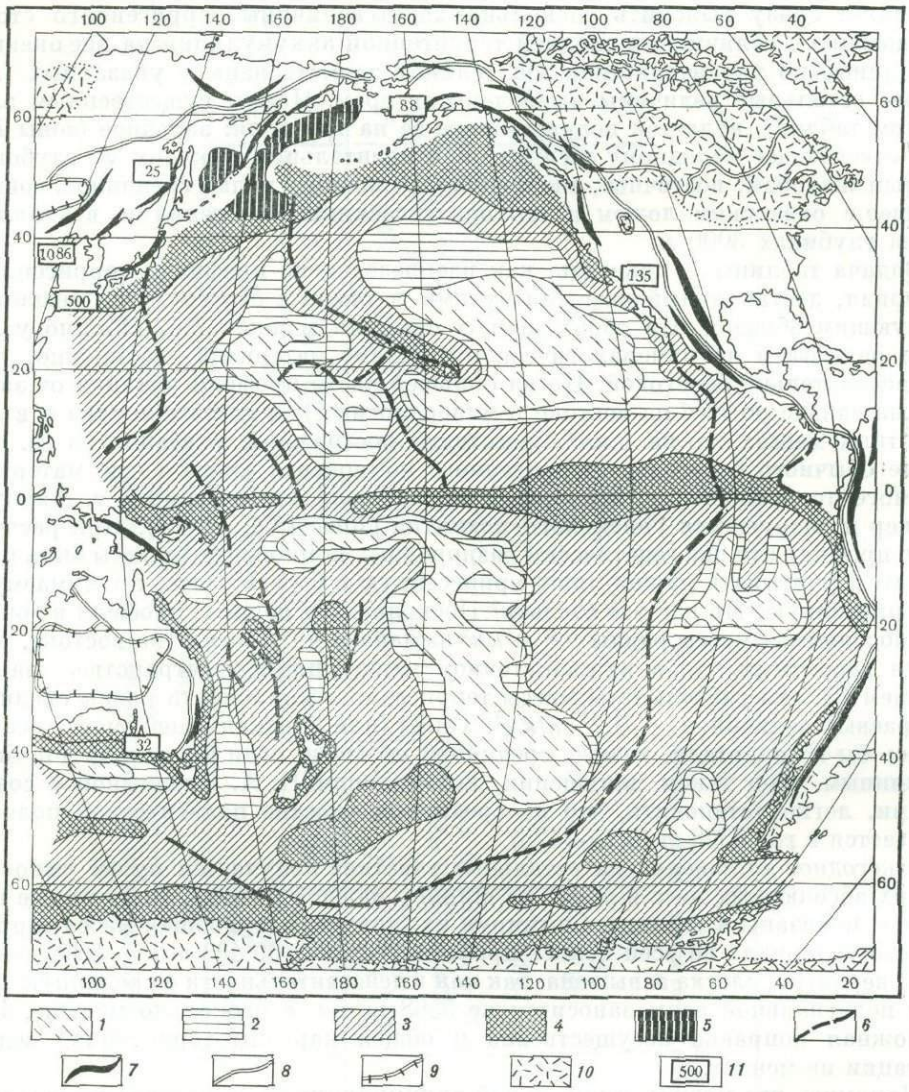


Рис. 3.3. Распределение абсолютных масс осадочного материала в Тихом океане для голоцена (Лисицын, 1974)

Абсолютные массы в *г/см²* за 1000 лет или (в скобках) в *т/км²·год*: *1*) < 0,05; (< 0,5); *2*) 0,05—0,2 (0,5—2); *3*) 0,2—0,5 (2—5); *4*) 0,5—2 (5—20); *5*) >2 (> 20) (для наглядности величины масс в *т/км²* нанесены на карту); *6* — полосы аномального осадконакопления близ хребтов; *7* — простирание основных хребтов на суше; *8* — границы водосбора океана; *9* — границы областей бессточных и внутреннего стока; *10* — области четвертичного оледенения; *11* — твердый сток рек (млн. *т*)

(41,6/0,25), на площади второй — в 33 раза (41,6/1,25), третьей — в 12 раз (41,6/3,5), четвертой — в 3,3 раза (41,6/12,5), пятой — примерно в полтора раза ниже модуля (41,6/20). На рис. 3.3 на градациях, принятых А. П. Лисицыным для Тихого океана в *г/см²* за 1000 лет, проставлены их эквивалентные выражения в *т/км²·год*. Нетрудно убедиться, что реальные содержания абсолютных масс осадка всегда меньше принятого модуля терригенной аккумуляции и часто во много раз. При этом надо еще иметь в виду, что абсолютные массы осадков в среднем на 36—40% сложены биогенным компонентом

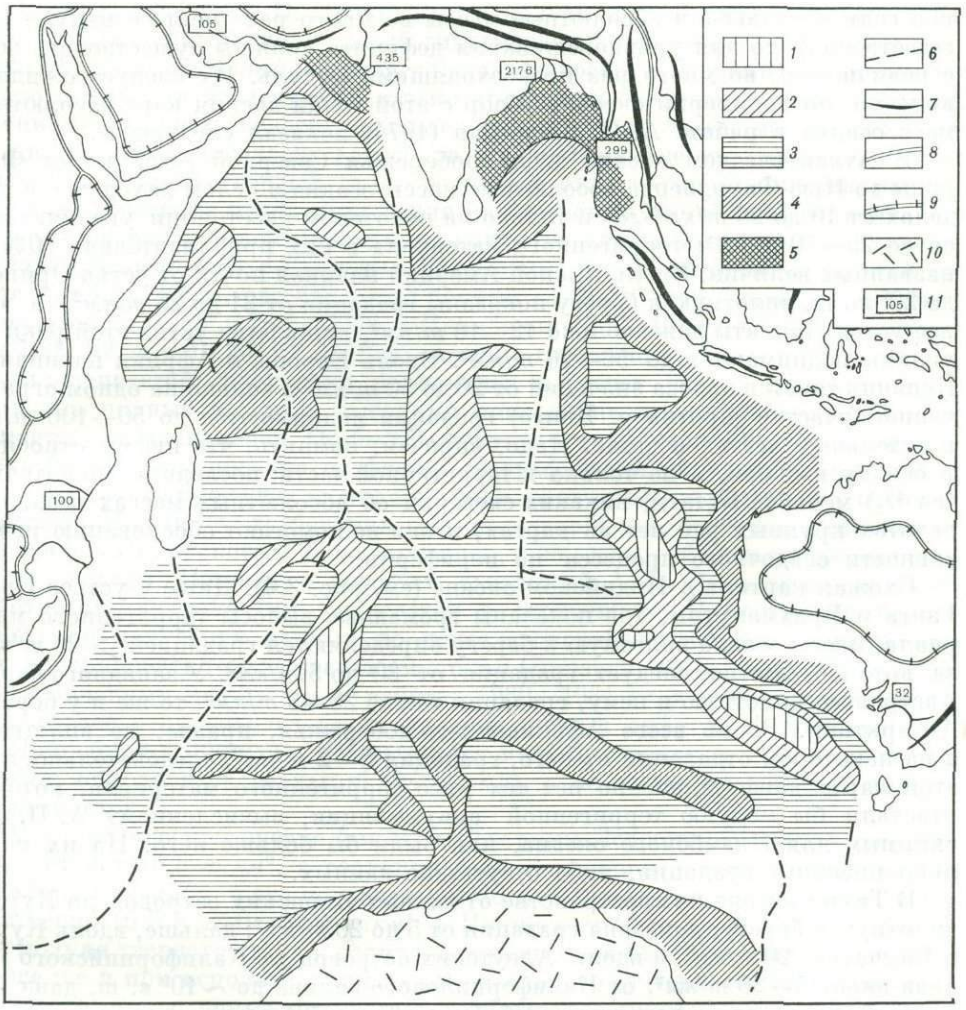


Рис. 3.4. Распределение абсолютных масс осадочного материала в Индийском океане для голоцена (Лисицын, 1974) (обозначения см. на рис. 3.3)

($CaCO_3 + MgCO_3 + SiO_2$), стало быть, реальное содержание терригенного материала гораздо меньше, чем показано на карте.

Аналогична картина в Атлантическом океане. Но особенно резкое несоответствие имеет место в Индийском океане. Модуль терригенной аккумуляции здесь 114 *т/км*^{2}, а градации абсолютных масс осадка те же, что и в Тихом океане. Поэтому первая градация ($< 0{,}5$ *т/км*) в 456 раз (114/0,25) меньше модуля, градация вторая в 88 раз (114/1,25); градация третья в 33 раза (114/3,5); градация четвертая в 8,3 раза (114/12,5); градация пятая минимум в 2—3 раза. При этом постоянно нужно помнить, что в карте абсолютных масс (см. рис. 3.4) помимо абсолютного материала почти всегда присутствует еще компонент биогенный, составляющий в среднем 36—40% (Лисицын, 1977а).

Итак, реальные содержания терригенного компонента в океанских осадках находятся в резком противоречии с рассчитанными модулями терригенной аккумуляции.

Особый интерес с этой точки зрения представляет прослеживание абсолютных масс терригенного материала в периферических областях океанов,

ибо если в пелагиали абсолютные массы во много раз меньше модуля (что естественно), то для уравновешивания дефицита должны существовать зоны с величинами, во много раз превосходящими модуль. Их следует ожидать, конечно, по периферии океана. Обзор с этой точки зрения карт абсолютных масс осадка в работе А. П. Лисицына (1974) показал следующее.

В Атлантическом океане вдоль побережья Северной Америки от Флориды до Нью-Фаундленда абсолютные массы осадка в целом находятся в пределах от 10 до 20 *т/км²·год* и только на некотором расстоянии увеличиваются до 25—50 *т/км²*; терригенного материала в них приблизительно 60% от названных величин. Вдоль Южной Америки начиная почти от устья Ориноко до 20° ю. ш. вплотную к берегу показаны градации от 21 до 28 *т/км²*, а южнее устья Ла-Платы даже только 12—16 *т/км²*, лишь близ устья этой реки величины поднимаются до 56—76 *т/км²*. Вдоль Европы и Африки начиная от Испании тянется полоса значений от 20 до 50 *т/км²* и только на одном ограниченном участке (против р. Конго) градации поднимаются до 50—100 *т/км²* в отдельных местах и выше. Надо, впрочем, помнить, что цифры относятся к осадку в целом, а не только к терригенной части; последняя значительно (на $^1/_3$) меньше. Кстати, никаких сведений об абсолютных массах осадков в дельтах крупных рек нет на картах, и они не помогают обоснованию интенсивности осадочного процесса по периферии.

Схожая картина в Индийском океане (см. рис. 3.4). Даже у устьев Инда, Ганга и Брахмапутры, где показаны громадные выносы терригенного материала, массы осадка вплотную к берегу определяются градацией $>$ 20 *т/км²*, за которой быстро следует градация от 20 до 5 *т/км²*. У западного берега Австралии, вплотную к нему, градация также 20—5 *т/км²*, то же и у берегов Антарктики. Вдоль всего Африканского побережья, правда, не вплотную, а на некотором отдалении от него, градация 5—2 *т/км²*, следовательно, и на этой карте даже отдаленно нет тех масс терригенного материала, которые отвечали бы модулю терригенной аккумуляции, вычисленному А. П. Лисицыным для Индийского океана, или были бы больше него. На их месте либо мизерные градации, либо отсутствие данных.

В Тихом океане на пространстве от южных Японских островов до Курил, вплотную к берегу, показана градация от 5 до 20 *т/км²*; дальше, вдоль Курил и Камчатки, 20 *т/км²*, а вдоль Алеутских островов до Калифорнийского залива вновь 5—20 *т/км²*; от Калифорнийского залива до $\sim$10° с. ш. даже 2—5 *т/км²*, вдоль всего западного побережья Южной Америки — градация 5—20 *т/км²* (хотя обосновывающих ее станций нет) (см. схему *IX*,— Лисицын, 1974). Вдоль Антарктики и вокруг Австралии, вплотную к берегу, та же градация 5—20 *т/км²*. Таким образом, и в Тихом океане по его периферии нет никаких указаний на существование полосы с модулем 41,6 *т/км²* и выше, что можно было ожидать, и, следовательно, нет и сильно ускоренной седиментации. Обзор карт показывает, что по периферии океанов не только нет абсолютных масс, во много раз превышающих модуль терригенной седиментации, но не реализуются даже нормальные величины модуля. *Вывод однозначен*: содержания абсолютных масс терригенного материала во всех океанах резко занижены против принятого твердого стока, причем у каждого океана по-разному: у одних очень сильно (Индийский океан), у других — меньше; наименьшее занижение, по-видимому, у Атлантического океана.

3.3. ПРИЧИНЫ РАСХОЖДЕНИЯ В ОЦЕНКЕ АБСОЛЮТНЫХ МАСС

В чем причина расхождения масс терригенной кластики, присутствующей в океанах, сравнительно с рассчитанными ее количествами по стоку и модулю терригенной аккумуляции? Прежде всего в методике подсчета стока с континентов.

В книге 1974 г. А. П. Лисицыным различаются два вида твердого стока: *реальный* (учтенный), полученный гидрологами по сумме данных об исследованных реках, и *полный*, со всей площади водосбора. Первый всегда меньше второго, так как исследуются только крупные и средние по размерам реки, дренирующие часть водосборной площади от $^2/_3$ до $^1/_3$ ее; мелкие реки, текущие на остальной части водосбора, гидрологами не учитываются. Чтобы получить полный твердый сток, реальный сток распространяется на всю площадь водосбора путем умножения на соответствующий коэффициент. Что получается после такой процедуры, видно из следующих цифр: в Атлантическом океане (вместе с Северным Ледовитым) реальный (*учтенный*) сток составляет $1{,}85 \cdot 10^9$ *т*, рассчитанный полный $3{,}19 \cdot 10^9$ *т*; в Тихом океане соответственно $2{,}88 \cdot 10^9$ и $7{,}15 \cdot 10^9$ *т*; в Индийском $3{,}15 \cdot 10^9$ и $8{,}86 \cdot 10^9$ *т*, в сумме же $7{,}88 \cdot 10^9$ *т* и $19{,}20 \cdot 10^9$ *т*. Расхождение громадное!

Спрашивается: насколько правомерен пересчет реального (учтенного) стока на полный со столь высокими поправочными коэффициентами? Мне думается, не правомерен. Он был бы допустим, если бы необследованная площадь была бы аналогична по физико-географическим признакам изученной, и на ней достоверно существовали бы реки, сравнимые по размерам с обследованными. Но эти два требования не удовлетворяются, особенно в отношении водосборов Индийского и Тихого океанов, в чем легко убедиться, изучая карту их рельефа. Поэтому и пересчет, сделанный А. П. Лисицыным вслед за некоторыми гидрологами, нуждается в уточнениях. В настоящее время, вплоть до получения данных по неисследованным площадям, правильнее всего оперировать только реальным стоком (Лопатин, 1950), может быть, слегка увеличенным на $^1/_4$—$^1/_3$. В работах 1960—1961 гг. я именно так и поступил, отчего и происходят различия моих цифр и цифр А. П. Лисицына.

Попробуем прикинуть, как выглядят модули твердого стока, если их получить, опираясь на реальный (учтенный), а не на так называемый полный твердый сток.

В Атлантическом океане (вместе с Северным Ледовитым) модуль твердого стока станет 18,3 *т/км*^{2}, а реальные величины терригенного компонента по периферии океана и в его пелагиали от 20 до 0,6 *т/км*^{2}, в Тихом океане соответственно 16,5 и 12,0—0,50 *т/км*^{2}; в Индийском 42 и 12—0,6 *т/км*^{2}. Значения модуля твердого стока и величина терригенной аккумуляции сблизились, но все же и при использовании только реального (учтенного) твердого стока величины, вычисленные по картам, существенно ниже модулей, даваемых по стоку. Это расхождение имеет глубокий смысл. Реальный твердый сток с континента установлен гидрологами фактически, мы не можем его уменьшить. Стало быть, причина расхождения не в нем, а в картах абсолютных масс осадка, составленных А. П. Лисицыным. Даваемые на них величины терригенного компонента занижены по сравнению с действительными и притом, очевидно, значительно. Проверить это можно с помощью того же северного транстихоокеанского профиля. Умножив новый модуль — 16,5 *т/км*^{2} — на длину профиля, получим 190 987 *т*. Это в 2,8 раза больше массы кластики, реально находящейся на профиле. Иными словами, *масса терригенного материала, реально присутствующего на профиле, в 2,8 раза меньше той, какая отвечает реальному стоку; она занижена против него.* Сопоставляя все три расчета для северотихоокеанского профиля, получим следующий ряд абсолютных масс терригенного компонента:

По данным А. П. Лисицына (1974) По данным Н. М. Страхова (1960) По данным настоящей работы

481 520 *т* ←— 2,5 раза —→ 190 987 *т* —— 2,8 раза ——→ 69 433 *т*

Принимая величину 192 146 *т* за близко отвечающую природной величине, видим, что расчет твердого стока А. П. Лисицыным (по модулю 41,6) в 2,5 ра-

за превышает реальный (учтенный) твердый сток, а 69 433 *т*, рассчитанные по его карте абсолютных масс, в 2,8 раза занижают величину, какая должна быть на профиле по учтенному гидрологами реальному твердому стоку (модуль 16,5 *т/км*^{2}); отсюда разница между первым и третьим расчетом — в 7 раз.

Спрашивается, в чем причина заниженности абсолютных масс терригенного компонента, проявляющаяся у всех океанов? Она кроется прежде всего в геохимии радиоактивных элементов ^{238}U, Pa, Io, Ra и других, используемых в разных комбинациях в методах абсолютной геохронологии океанских отложений [1].

Характерная особенность геохимии этих элементов состоит в том, что Io, Pa и Ra находятся в морской воде в количествах, *во много раз меньших*, чем те, которые отвечают радиоактивным равновесиям с их родоначальником — ураном. Так, по данным Ю. В. Кузнецова (1969, с. 254), равновесное количество Io в водах Тихого и Индийского океанов превосходит реальное содержание Io в 90 раз. В поверхностных осадках, наоборот, реальное содержание Io в Тихом океане — в 116 раз, в Индийском — в 54 раза *превосходит равновесное его количество с присутствующим в осадке* ^{238}U. Такие соотношения доказывают, что Io, возникающий в океанской воде в результате распада ^{238}U, в подавляющей массе своей (больше чем на 95%) выпадает (вместе с коллоидами Fe, Mn и др.) на дно, резко обогащая осадки. «В глубоководных осадках практически весь ионий аутигенен. Терригенная составляющая иония ... оказывается незначительной» (там же, с. 255). То же относится и к Pa.

В водах Тихого океана наличный растворенный Pa в 20,6—33,2 раза, в северной Атлантике даже в 500 раз меньше равновесного, тогда как в осадках Тихого океана в 50—100 раз выше равновесного с ^{235}U. «Механизм извлечения Pa из океанской воды столь же эффективен, как и в случае ^{230}Th (Io)» (там же, с. 255). Аналогичная картина и у Ra, который в воде находится в резко неравновесном состоянии: «Недостаток Ra ~90% к равновесному с U» (Виноградов, 1967, с. 153). В верхних же слоях красной глины он находится в избытке против равновесного.

Итак, верхние слои осадка резко обогащены всеми дочерними радиоактивными элементами семейств U, Ac и Th. Здесь происходит медленный распад избыточных против равновесия количеств Pa, Io, Ra и др. Где-то в глубине под поверхностью ила эти избыточные количества, наконец, исчезают и остаются количества, равновесные с U. Только с наступлением равновесия возможно использование определений Pa, Ra, Io и других для целей геохронологии. Однако отыскание точки, с которой начинаются равновесные соотношения, весьма трудно. Убыль неравновесного (избыточного) Io, Pa, Ra происходит по экспоненциальной кривой, особой у каждого элемента. Но, как пишет А. П. Лисицын (1974, с. 242), «идеальная кривая ионий в колонках в осадках ... практически никогда не встречается. Обычно иониевая кривая имеет сложный характер с многочисленными минимумами и максимумами, происхождение которых часто выяснить не удается. Естественно, что с использованием только иониевой кривой установление возраста бывает невозможным или неуверенным. Крайне важно для суждения о возрастных соотношениях в колонке использовать вертикальное распределение не одного какого-либо элемента (например, радия или иония), а трех основных элементов — радия, урана и иония» ... Но «... даже при одновременном определении в колонке всех четырех радиоактивных элементов (радия, урана,

[1] Автору известно, что помимо радиохимических методов океанологи используют еще и иные, собственно стратиграфические (по фауне и флоре, палеотемпературный, палеогеомагнитный), но они не везде реализуемы, и сопоставление данных этих методов с радиохимическими далеко не всегда возможно с достаточной уверенностью. Главными все же до сих пор являются радиохимические методы.

иония, тория) далеко не во всех случаях удается однозначно интерпретировать результаты и получить надежные возрастные определения» (там же, с. 242).

Учитывая большую трудность и ненадежность отыскания участков в колонках с равновесными содержаниями дочерних элементов с ураном, следует принять, что в большинстве (вероятно, подавляющем) участки, трактуемые в качестве равновесных, в действительности были мниморавновесными и находились еще в пределах неравновесных отношений с U, т. е. содержали некоторое количество избыточного Pa (Io, Ra). Как это могло отозваться на расчете возраста мниморавновесного участка колонки? *Завышением его*, т. е. увеличением времени между моментами образования осадка в данной точке колонки и на верхней ее границе. *Это уменьшало результаты расчета скорости осадкообразования в единицу времени и, следовательно, занижало величины абсолютных масс осадка против реальных.* Так и возникла общая существенная заниженность масс терригенного материала во всех океанах сравнительно с реальными массами его, подаваемыми с континента.

Сложность отыскания участка равновесных соотношений увеличивается еще тем, что ведь все радиоэлементы не остаются неподвижными в тех местах, где они осели; в диагенезе они перемещаются из одних мест в другие, возникают участки убыли и участки концентрирования, вероятно, неодинаковые у разных радиоэлементов, они могут, по-видимому, появляться и внутри отрезков колонки с равновесными соотношениями концентраций. Что получается в результате диагенетического перераспределения, видно на примере железо-марганцевых стяжений. Они, как известно, обогащены ураном, радием и ионием. При этом, по исследованиям Е. И. Ефимовой (1964), «...*найденные содержания радиоактивных элементов* (урана, *иония*, радия, тория) большей частью значительно превосходят содержания этих элементов в других донных отложениях океанов и морей». «Установлено резкое смещение радиоактивного равновесия между ураном, ионием и радием как в отдельных конкрециях, так и в выделенных слоях. Величина отношений Ra/U, Io/U *даже во внутренних слоях конкреций в большинстве случаев существенно превышает равновесные отношения*» (Ефимова, 1964, с. 26). Поэтому длительность формирования конкреций по расчету становится огромной, а скорость роста стяжений (в единицу времени) весьма малой. Так как избыточные радиоактивные элементы пришли в стяжения в процессе диагенетического перераспределения, то в илах количество избыточно неравновесных Io, Pa и других убыло, скорость осаждения их и накопления Fe и Mn увеличилась. И возникла парадоксальная и необъяснимая ситуация, многократно подтвержденная в литературе, когда *скорость накопления осадка больше, чем скорость формирования лежащего на нем диагенетического* Fe—Mn-*стяжения.*

В итоге *заниженность абсолютных масс терригенного материала в картах А. П. Лисицына* (1974) — *закономерный результат осаждения из воды неравновесных масс* Pa, Io, Ra *и других элементов, осложненного их диагенетическим перераспределением.*

Наряду с радиоактивными методами используется также палеомагнитный, основанный на выделении в разрезах колонок зон прямого и обратного намагничивания. На разрезах континентальных эффузий разработана с помощью прецизионного калий-аргонового метода сводная колонка хронологии прямого и обратного намагничивания. В принципе, определяя в донных отложениях океанов горизонты прямого и обратного намагничивания, можно для каждого из них определить время образования слоя намагничивания, а отсюда и скорость осадкообразований как самих магнитных слоев, так и колонки в целом.

При применении к колонкам донных отложений палеомагнитного метода обнаружились, однако, некоторые обстоятельства, усложняющие работу по-

этому методу и действующие понижающим образом на получаемые определения скорости седиментации.

Одно из них — это компрессия осадка при взятии образца пробоотборной трубкой, т. е. его уплотнение, укорачивание, достигающее 10—30% реального первичного объема; в этом главная и объективная причина заниженности цифр скоростей седиментации, получаемых палеомагнитным методом.

Другим обстоятельством является отсутствие достоверного признака сохранения в колонке ее самых верхних слоев. Дело в том, что положительная намагниченность горизонта Брюн начинается сверху; длительность его $0{,}70 \cdot 10^6$ лет. И если какая-то часть самого верха колонки утрачена, то это неизбежно ведет к уменьшению скорости седиментации и, значит, абсолютных масс осадка.

Вот почему литологи, работающие палеомагнитным методом, ищут иногда подкрепления своих расчетов в данных радиоактивной геохронологии. Так, Т. И. Линькова и А. П. Лисицын (1971), для ст. 296 в Индийском океане определили для зоны Брюн среднюю скорость седиментации 3,6 *мм*/1000 лет, «это,— пишут они,— близко к скорости седиментации, определенной для той же колонки (3 *мм*/1000 лет для последних 400 000 лет)». При освоении нового метода естественно сравнивать его результаты с результатами прежних, в данном случае радиоактивных. И совпадение данных палеомагнитного и радиоактивного методов вовсе не плюс первого, а минус, ибо радиоактивные методы, как было показано выше, занижают скорости и абсолютные массы осадков в нескольких верхних метрах. Так, подтверждение показаний палеомагнитного метода показаниями радиоактивных методов вводило и расширяло область занижения абсолютных масс осадков.

Итак, занижение скоростей осадкообразования и, значит, абсолютных масс на транстихоокеанском профиле, построенном по карте скоростей седиментации (Лисицын, 1971), не есть какая-то случайность, а результат применявшейся методики. При этом заниженность абсолютных масс не специфическая черта ленты профиля. Она отчетливо выступает при сравнении градаций абсолютных масс не только с модулями терригенной аккумуляции по так называемому полному твердому стоку, но и с модулями, рассчитанными по реальному (учтенному) твердому стоку, даваемому гидрологами.

3.4. О ДЕЙСТВИТЕЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНЫХ МАСС ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА МЕЖДУ ПЕРИФЕРИЕЙ И ПЕЛАГИАЛЬЮ ОКЕАНА

Из изложенного выше вытекает несколько существенных выводов.

1. Твердый сток в океаны (A), по-видимому, завышен А. П. Лисицыным (возможно, в 2,5 раза).

2. Абсолютные массы терригенного материала (B), судя по транстихоокеанскому профилю, по моим данным, занижены (вероятно, в 2,8 раза).

3. В такой ситуации определение абсолютных масс терригенного материала по периферии океана путем вычитания из A величины B приводит к резкому завышению разности, т. е. скорости периферийной седиментации. Величина $20{,}1 \cdot 10^9$ m, как показатель этой седиментации, по-видимому, завышена и не может быть аргументацией биофильтрационного механизма осаждения терригенной кластики по периферии океана.

Естественно встает вопрос: а как будет выглядеть распределение кластики, если снять завышение ее в твердом стоке и занижение в абсолютной массе осадков?

Отправным пунктом расчетов будет тот же транстихоокеанский профиль. Так как терригенная кластика, вероятно, была занижена здесь в 2,8 раза

против реального твердого стока, цифры табл. 3.1 увеличены в это число раз и показаны в табл. 3.2.

Три характерные черты выступают в этом профиле. Первая — плавность изменения абсолютных масс кластики при переходе от периферии океана к пелагиали на западе, плавность изменений их внутри самой пелагиали и плавность же при переходе от пелагиали к восточной периферии. На западе в зоне *I* накапливается за год 29 136 *т*, в зоне II 48 230 *т*, по краю пелагиали 36 120 (зона *III*) и 28 756 *т* (зона *IV а*). Дальше идет обширная центральная часть пелагиали с ее 15 590 *т*, рассчитанными выше. На востоке начинается подъем: 3080 *т* в зоне *IVa*, 12 320 *т* в зоне *III* и 20 300 *т* в зонах *I* и *II*. Колебания величин ограниченны, а если учесть, что они реализуются на обширных участках ленты профиля, то приходится признать, что они происходят достаточно постепенно, без скачков. Правда, на океанском дне существуют участки переотложения осадка — частью вследствие его последующего размыва, частью обусловленные рельефом дна. Но такие участки имеют все же ограниченные размеры, на сохранившихся же площадях отложений, подавляющих по размерам, их абсолютные массы меняются достаточно постепенно, без резких, катастрофических скачков.

Сопоставим теперь массы терригенного материала, отложенного по периферии, с массами его в пелагиали. По западной периферии (зоны *I* и *II*) отлагается за год 77 366 *т*, или 40,4% всего материала профиля, по восточной 20 300 *т*, а всего 97 660 *т*, в пелагиали 96 006 *т*, следовательно, в пелагиаль заносится *практически половина той терригенной кластики, которая поступает с берега; другая половина оседает по периферии океана*, на глубинах, меньших 3000 *м*. Такие соотношения неожиданны. Привыкнув к ничтожным скоростям осадочного процесса в отдельных точках в пелагиали, мы по инерции мысли считаем, что и в пелагиаль в целом заносится весьма малая доля терригенной кластики. В действительности дело обстоит не так. Хотя на единицу площади в пелагиали и приходятся очень малые количества терригенного компонента, но зато площадь пелагиали огромна, и это именно и приводит к тому, что общая масса поступающей сюда кластики тоже огромна и составляет примерно половину всей массы ее, идущей с континентов. Нужно учесть еще, что наш профиль проходит значительную часть свою по местам с минимальными скоростями седиментации. К северу и к югу от него, где скорости в пелагиали возрастают, доля материала, сбрасываемого в пелагиаль, также увеличивается и становится больше 50%. *Это свидетельствует о достаточной напряженности процессов фракционирования терригенной кластики в пелагической зоне.*

Другой особенностью профиля является его асимметрия. И в периферических областях, и далее в краевой зоне пелагиали наибольшие массы сосредоточены в западной части профиля, минимальные — в восточной. Так, в периферической зоне запада масса кластики 77 366 *т*, в прилежащей *III* зоне — 36 120 *т*, потом (*IVa* зона) 28 756 *т* и т. д. На востоке в зоне *IVa* 3080, в зоне *III* 12 320 *т*, по периферии (зоны *I* + *II*) 20 300 *т*. В целом аккумуляция масс явно тяготеет к западной части профиля и заметно меньше на востоке.

Очень характерны некоторые соотношения, выступающие на профиле. Средняя скорость осаждения по периферии, в западных и восточных зонах, составляет 84 *т/км*^{2} (после исправления занижения), в пелагиали в целом 9,3 *т/км*^{2}, а отношение 84/9,3 = 9.

Спрашивается, насколько можно распространить эту схему распределения кластики в Тихом океане на другие океаны?

Так как реальные терригенные модули Атлантического и Индийского океанов (18,3 и 42 *т/км*^{2}) больше, чем у Тихого океана (16,5 *т/км*^{2}), а ширина обоих океанов много меньше, чем у последнего, то мы вправе считать, что

Таблица 3.2. Распределение исправленных абсолютных масс на профиле

Параметр	Литолого-фациальные зоны													
	шельф, склон, глубоководная впадина		ложе океана (пелагиаль)										шельф, склон, глубоководная впадина	
	I	*II*	*III*	*IVа*	*IVб*	*V*	*VIб*	*VI* (запад)	*VI* (восток)	*IVб*	*IVа*	*III*	*II*	*I*
Абсолютные массы осадка, *т/км²*	99,1	74,2	50,2	22,12	2,24	7,28	7,56	62,4	20,1	1,96	6,16	14,6	36,7	131,04
Ширина зон, *км*	300	650	600	1300	600	2500	625	300	600	2800	500	500	200	100
Абсолютные массы осадка в зоне, *т*	29 136	48 230	36 120	28 756			15 590				3080	12 320	7336	12 964
То же, в % от общей массы осадка по профилю	15,4	25,0	18,7	14,9			7,4				1,6	6,4	3,8	6,8
Абсолютные массы в прибрежных зонах и в пелагиали, *т*	77 366						96 006						20 300	
То же, в % от общей массы осадка	40,4						49						10,6	
Внутренний источник обломочного материала	—	—					34 993*						—	—

* В баланс не входит.

распределение абсолютных масс кластики будет у них тихоокеанского типа. В пелагиаль, вероятнее всего, поступает по крайней мере половина, а может быть, даже больше всей сбрасываемой в океан терригенной кластики. Иными словами, транстихоокеанский профиль является, по-видимому, моделью, правильно в основном воспроизводящей соотношения между массами кластики, оседающей по периферии и в пелагиали в океанах вообще. Мы можем поэтому представить сейчас в общей расчетной форме эту наиболее вероятную океанскую модель.

В качестве показателя суммарного твердого стока возьмем упомянутую выше величину $8{,}08 \cdot 10^9$ *т*, даваемую гидрологами как эмпирически найденный (учтенный) твердый сток. Это, как указывалось, слегка меньше истинной, но другой эмпирической величины нет. Величину $1{,}78 \cdot 10^9$ *т* для терригенного материала пелагиали следует увеличить по крайней мере вдвое с небольшим, доведя до $4 \cdot 10^9$ *т*. *Тогда по периферии океана будет отлагаться* $4{,}08 \cdot 10^9$ *т, т. е. практически столько же, сколько в пелагиали.* Изменятся и другие показатели. Так, седиментация по периферии на 1 *км* станет в среднем 77 *т*, в пелагиали 15 *т/км*^{2} ($4 \cdot 10^9/272\,616\,000$), а в отношении модулей терригенной аккумуляции периферии и пелагиали 77/15 = 5,1. Модуль терригенной аккумуляции в Атлантическом океане будет 18,5 *т/км*^{2}, в Тихом 16,5 и Индийском 42 *т/км*^{2} (см. выше). Градации абсолютных масс осадков в пелагиали станут (после удвоения их величин, чтобы погасить занижение) примерно такими (в *т/км*^{2}): 1) <1, 2) 1—4, 3) 4—10, 4) 10—40 и 5) >40. При этом надобно иметь в виду, что в среднем $^1/_3$ от величин этих модулей придется на $CaCO_3$ и только $^2/_3$ (в среднем) на кластику. Сопоставляя эти градации с модулями, видим, что *в центральной части пелагиали интенсивность терригенной седиментации значительно ниже модуля терригенной аккумуляции, а по периферии пелагиали, наоборот, несколько выше модуля*; по периферии океана терригенная седиментация достигает 77 *т/км*^{2}, т. е. выше модуля в 2—4 раза. Так последовательно ликвидируется недостаток кластики в центре пелагиали ее избытком по периферии. Величины модуля как показатели хода терригенной седиментации близки к тем, какие были получены в нашей схеме по тихоокеанскому профилю. Поэтому мы имеем все основания считать, что расчетная схема для океана в целом отвечает природной ситуации и правильно рисует течение и особенности механической седиментации терригенного материала, поступающего с берега.

Все сказанное лишает биофильтрацию качества основного и решающего механизма терригенной седиментации. Таким механизмом является гранулометрическое и геохимическое фракционирование поступающего в океан терригенного материала, что собственно известно уже давно.

3.5. О НЕДОСТАТКЕ ДВУХ СХЕМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАСС КЛАСТИКИ

Обеим изложенным схемам присущ один общий недостаток: *предельная усредненность*. В самом деле, накопление по периферии и в пелагиали океанов вообще характеризуется *одной* средней цифрой. Это в корне противоречит природным соотношениям, которые, как известно, отличаются сильной изменчивостью поступления кластики от одного участка периферии моря к другому.

В 1960 г. мною была опубликована схема механической денудации современных континентов. Величины ее меняются от 10 до >590 *т/км*$^2 \cdot$*год*. Она определяется, во-первых, климатом: смыв увеличивается от районов холодного и умеренного климата к районам влажных тропиков, во-вторых, в пределах однотипного климата смыв растет по мере расчлененности рельефа. Наиболее благоприятные условия для смыва оказались поэтому на огранн-

ченном числе площадей. Из них на первом месте стоят юг и юго-восток Азии, включающий Гималаи, горы Индокитая и юго-восточного Китая на север, до Кореи включительно. В этих местах смыв достигает в среднем 390 *т/км²*, увеличиваясь местами до 590 *т/км²*. К этому району приурочены громадные реки Инд, Ганг, Брахмапутра, Меконг, Хуанхе, Янцыцзян с огромным твердым стоком в сотни миллионов тонн в год и соответственно с дельтами, где скорость седиментации в год достигает 5—10 *т/км²*.

Юго-восток Азии в смысле питания океана терригенной кластикой является уникальным регионом, нигде больше не повторяющимся на лике Земли. Другой район интенсивного смыва — юго-восток Северной Америки и ограниченный участок на севере Южной Америки, включающей р. Ориноко и *залив Пария. Здесь смыв колеблется от* 100 до 240 *т/км²*. *В этом районе* также протекают крупные реки и имеются две дельты с очень быстрым осадконакоплением: у р. Миссисипи (10 000 *т/км²*) и Ориноко (5000—6000 *т/км²*). *В районах влажных тропиков с равнинным рельефом между изотермами* +20° С в Южной Америке и Африке смыв спускается до 50—100 *т/км²*. В умеренной и холодной области Северной Америки и Азии смыв становится минимальным, ~ *10 т/км²*, только в горах северо-востока Азии поднимается до 10—15 *т/км²*, а в Кордильерах Северной Америки даже до 100—240 *т/км²*.

При столь резко меняющемся смыве накопление терригенной кластики по периферии океана не может не претерпевать существенных изменений от одного региона к другому. И изображение скорости седиментации одной цифрой для всей периферии океана не может быть признано правильным. Почему же приходится прибегать все-таки к этому предельному усреднению? Да потому, что как раз для периферии цифр скоростей седиментационного процесса предельно мало, и построить по ним достоверную карту невозможно. В этих условиях А. П. Лисицын избрал иной путь: рассчитав по карте абсолютных масс величину терригенной кластики в океанах, он вычел затем эту величину из суммарного твердого стока. И получилась колоссальная средняя (повторяю — *средняя*) скорость накопления терригенной кластики *по периферии* — 380 *т/км²*. *В результате этих расчетов получилась завышенность* твердого стока против учтенного гидрологами и заниженность абсолютных масс кластики в пелагиали. Получившаяся средняя скорость терригенной седиментации по периферии представляется *завышенной*.

Автор этой цифры А. П. Лисицын (1977б) ссылается на огромные скорости осаждения кластики в дельтах и морях-отстойниках типа Берингова, Охотского. Но дельт с указанной высокой седиментацией очень немного, и площади их ограничены и плохо изучены, что не позволяет выразить достоверным числом массу годичного оседающего в них материала. Стало быть, реальное участие дельтовой седиментации в целом в создании средней скорости в 380 *т/км²* для периферии пока не может быть оценено. То же касается морей-отстойников, причисляемых к периферии океана.

Они сосредоточены главным образом на северной и западной частях Тихого океана — Берингово, Охотское, Японское, Желтое, Андаманское моря,— вот кажется и все [2]. Их площади ограниченны: Берингово море — 2 268 000 *км²*, Охотское — 1 586 000, Японское — 1008 и т. д., всего около 4 000 000 *км²*, интенсивность осадочного процесса колеблется от 25 до 500 *т/км²*, *и, следовательно, поднимать интенсивность периферического* осаждения кластики до 380 *т/км²* на огромных пространствах они вряд ли могут.

[2] Средиземное, Балтийское и Белое моря здесь не принимаются во внимание.

Глава 4

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРРИГЕННОЙ КЛАСТИКИ ВНУТРИ ОКЕАНА КАК ЦЕЛОГО. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРРИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

В предыдущей главе была рассмотрена общая схема распределения терригенного материала между периферией океана, куда этот материал непосредственно поступает с денудируемого континента, и пелагиалью, удаленной от него. В настоящей главе будут рассмотрены детали распределения терригенной кластики на площади главным образом пелагиали, ее связь с гидродинамическим режимом и процессы гранулометрического (отчасти и минералогического) ее фракционирования.

4.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ МАСС И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ВЕРХНЕЙ ТОЛЩИ ОКЕАНА

На рисунке 4.1 воспроизведена схема распределения скоростей накопления бескарбонатного вещества в тихоокеанских отложениях, т. е. по существу терригенной кластики, опубликованная в 1973 г. К. Бостромом с соавторами (Boström et al., 1973). Она построена на ограниченном количестве точек и тем не менее представляет большой интерес. Изучая ее, нельзя не поразиться ее сходством со схемой динамического режима поверхностного слоя тихоокеанской воды, а также распределением взвесей в Тихом океане. Обширная зона минимальных скоростей в полосе 10—30° с. ш. близко соответствует халистазе *II*, только кажется несколько смещенной к югу; впрочем, это смещение может быть кажущимся и основанным на малом количестве точек. Совершенно очевидно, что северная граница минимальной зоны при наличных точках может быть проведена значительно севернее того, как она показана К. Бостромом с соавторами, и тогда соответствие зоны минимальных скоростей халистазы *II* станет гораздо большим. Обширная область минимальных скоростей в южном полушарии, очерченная между 0° и 60° ю. ш., разительно напоминает халистазу *III*, только скудость данных мешает оконтурить ее должным образом. В частности, едва ли оправданно доведение ее до 60° ю. ш. на площади Восточно-Тихоокеанского поднятия, ее вполне можно ограничить 50° ю. ш., и тогда сходство с халистазой *III* сильно увеличивается.

Разделяющая халистазы *II* и *III* зона повышенных и высоких скоростей весьма точно воспроизводит экваториальную полосу взвесей и сложных течений. Периферический западный и восточный максимумы скоростей накопления терригенной кластики отвечают циркумконтинентальной активной зоне и одновременно полосе максимального содержания взвесей. Все это позволяет утверждать, что локализация в осадках Тихого океана разных скоростей накопления терригенной кластики (т. е. в сущности ее абсолютных масс) достаточно близко отвечает схеме гидродинамического режима в поверхностном слое тихоокеанской воды и распределенных в нем взвесей.

Сходная картина вырисовывается на карте скоростей осадконакопления, составленной для Тихого океана А. П. Лисицыным (1971, 1974). «С полной очевидностью,— пишет он,— выделяются две биполярно-расположенные зоны с минимальными скоростями седиментации. Здесь на обширных пло-

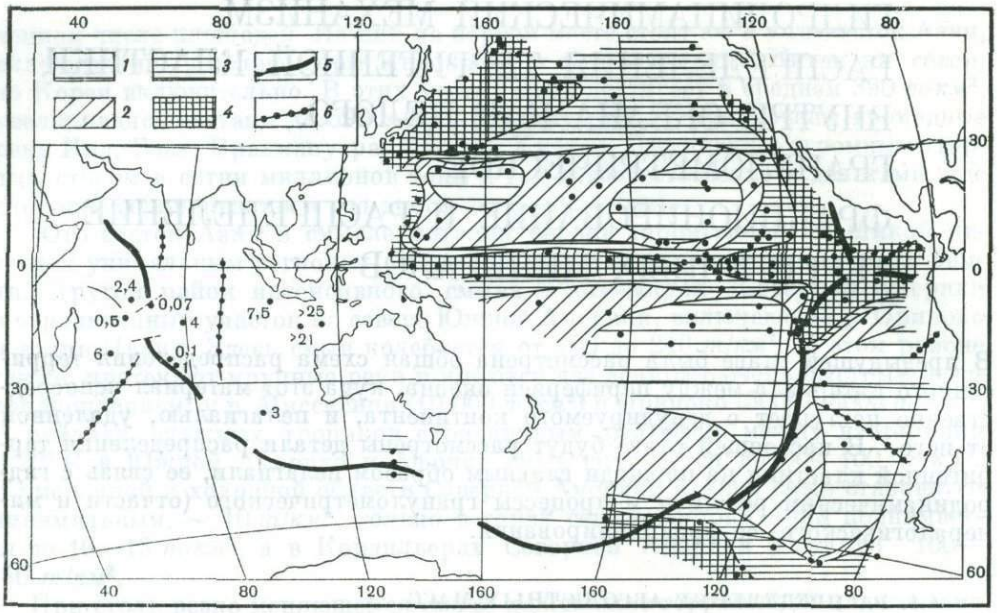


Рис. 4.1. Скорость накопления бескарбонатной части осадков в Тихом океане (*в мг/см²* за 1000 лет) (Boström et al., 1973)

1) < 100; *2*) 100—200; *3*) 200—500; *4*) > 500; *5*) оси активных срединных хребтов; *6* — оси неактивных срединных хребтов (точки — станции наблюдения)

щадях дна океана накопление осадочного материала идет с минимально возможной в пределах нашей планеты скоростью, менее 1 *мм* за 1000 лет (1 *Б*), а на значительных площадях со скоростями 1—3 и 3—5 *мм* за 1000 лет. Самые низкие скорости седиментации 0,1—0,2 *Б*, а в ряде случаев дно практически не покрыто осадками. Можно заметить, что минимальные скорости седиментации имеют место в областях распространения красных глубоководных глин. На глубинах, меньших критической, в области господства карбонатных осадков чаще всего отмечаются скорости, равные 3—10 *Б*, т. е. они возрастают от 3 до 50 раз по сравнению с красными глинами» (Лисицын, 1974, с. 273—274). Но так как карбонатность этих отложений достигает 70—90%, то после вычета $CaCO_3$ нерастворимый остаток и по своему характеру, и по скорости осаждения будет идентичен красным глинам. «Обращает на себя внимание, что *области минимальных скоростей седиментации соответствуют положению северной и южной аридных зон, т. е. областям антициклонической циркуляции вод*» (там же, с. 274.— курсив мой.— *Н. С.*), т. е. халистазам *II* и *III*.

Области халистаз разделены экваториальной активной зоной, где «поступление значительного количества осадочного материала с суши (т. е. терригенной кластики.— *Н. С.*) сочетается с высокой первичной продуктивностью фито- и зоопланктона, обусловленной дивергенциями, расположенными по экватору и 7—10° с.ш. ... Скорости седиментации в экваториальной зоне возрастают до 10—30 *Б*, т. е. они в десятки раз выше, чем в смежных аридных зонах» (халистазах *II* и *III*). При этом по крайней мере от 30 до 40% осажденного материала приходится на терригенную кластику, т. е. скорость ее седиментации 4—12 *Б* и выше. «Две другие области с высокими скоростями седиментации (10—30 *Б* и более) прилегают к аридным зонам (халистазам *II* и *III*.— *Н. С.*) также с севера и юга. Это умеренные гумидные зоны, а в крайней южной части океана — также и айсберговая зона. Северная об-

ласть высоких скоростей делится как бы на два крыла: восточное начинается у берегов Америки, приблизительно до 40° с.ш., а западное протягивается несколько дальше на юг, до окончания Японии... Восточное и западное крылья соответствуют местам максимальной поставки терригенного материала с суши (Камчатка и Аляска)... К востоку от берегов Камчатки и Курильской гряды, за областью впадин, в месте выхода основной части вод с течением Оясио скорость седиментации возрастает, достигая 30—100 *Б*. Во впадине же она колеблется в пределах 5—200 *Б*... Существенную роль играет также биогенный материал, возникающий на стыке холодного и теплого течений (Куросио и Оясио)» (там же, с. 274—275).

В южной гумидной (гидродинамически активной) зоне, в части ее, прилежащей к Антарктике, «...скорость седиментации вдали от материкового склона порядка 10—30 *Б*». Аналогичная зональность терригенной седиментации наблюдается — по А. П. Лисицыну — и в Индийском океане. «Максимальное количество осадочного материала во взвеси, максимальные скорости седиментации и мощности рыхлого материала (в том числе и терригенного.— *Н. С.*) совпадают с гумидными зонами (южной и экваториальной), минимальные с аридными (антициклональными)» (там же, с. 286).

В Атлантическом океане также «две аридных области выделяются по минимальным скоростям седиментации: 3—10 и 1—3 *Б*». «У берегов юго-западной Африки в пределах аридной зоны скорости выше 10—30 *Б*, что связано с поступлением сюда осадочного материала из транзитных рек Оранжевая, Конго и Нигер» (там же, с. 293). Экваториальная гумидная зона прослеживается по скоростям 30—100 *Б*.

Рисунок 4.2 показывает размещение терригенной кластики в голоценовых отложениях экваториальной части Атлантического океана, она рассчитана *по данным К. Корренса (Correns, 1935) и опубликована четверть века назад* (Страхов, 1951). Для сравнения с ней рядом помещена схема течений в поверхностном слое воды той же области (рис. 4.3). Их близкое соответствие бросается в глаза. В самом деле, от северо-западного побережья Африки в юго-западном направлении отходит язык высоких абсолютных масс кластики (20—30 *г/см*^{2} и выше); ему отвечает язык холодного Канарского течения, идущего в том же направлении. У Гвинейского берега также накапливаются высокие абсолютные массы кластики, но залегают они не сплошной полосой, а образуют кольцо с минимумом масс внутри него.

На гидродинамической карте высокой градации отвечает узкий, вытянутый широтно, круговорот течений (Гвинейско-Бенгальское), а минимум масс приходится на узкую халистазу, отделяющую течения. В экваториальной зоне, пересекая океан с юго-востока на северо-запад, тянется полоса абсолютных масс в 10—20 *г/см*^{2}, окруженная гораздо меньшими ее значениями, 5—10 *г/см*^{2} и ниже. Эта полоса отвечает Южно-пассатному (или Гвинейскому) течению. К северо-западу от устья р. Амазонка обозначается полоса высоких абсолютных масс, возникшая за счет Амазонской кластики, ясно увлекаемой на северо-запад тем же течением. Самые минимальные абсолютные массы (< 5 *г/см*^{2}) образуют два пятна: одно посередине океана, другое в северо-западной части океана. Первое локализовано в затишной зоне между Гвианским и Северо-пассатным течением, второе отвечает южной части северо-американской халистазы (*II*). Таким образом, под течениями, идущими вдоль берега, и в экваториальной части Атлантики возникают повышенные и высокие абсолютные массы терригенной кластики, в халистазах же (или на промежутках между течениями) — минимальные. Схема размещения активных и пассивных зон в поверхностной зоне водной массы находит достаточное отражение в распределении абсолютных масс поступающей с континента кластики. Добавляю, что во внутриконтинентальных Черном и Каспийском морях отмечается совершенно та же закономерность, впервые вы-

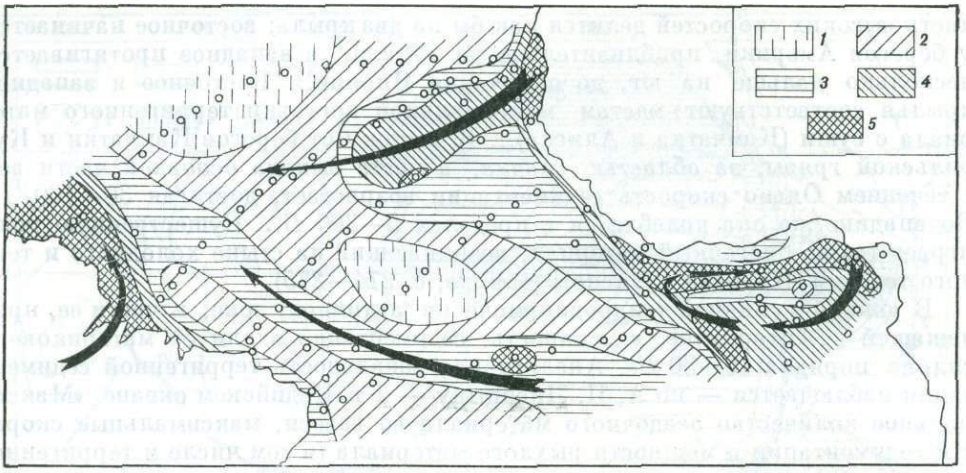


Рис. 4.2. Распределение абсолютных масс (в $г/см^2$) терригенной кластики в осадках экваториальной части Атлантического океана за послеледниковое время (по данным экспедиции «Метеора», пересчитано Н. М. Страховым)

1) < 5; *2*) 5—10; *3*) 10—20; *4*) 20—30; *5*) >30; точки — станции наблюдений; стрелки — течения

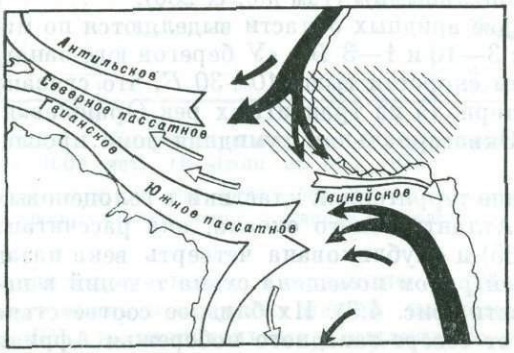


Рис. 4.3. Схема течений в экваториальной части Атлантического океана (Лисицын, 1974)

явленная автором этих строк на первом бассейне (Страхов, 1947), а позже — другими исследователями на втором (Лебедев и др., 1973).

Мы имеем дело, следовательно, с общей закономерностью, проявляющейся как в огромных океанских, так и в относительно небольших внутриконтинентальных водоемах *при условии, если у них имеется устойчивая система течений и халистаз.*

Естественно встает вопрос, что̀ определяет соответствие схемы размещения абсолютных масс кластики со схемой локализации активных и пассивных зон в поверхностном слое океанской воды, хотя между этим слоем и дном располагается многокилометровая водная толща? Вопрос весьма трудный и допускает пока чисто гипотетическое решение. Сейчас мы не будем касаться его а отложим до следующих глав, когда накопится необходимый сравнительный материал по размещению других компонентов.

4.2. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТЕРРИГЕННОЙ КЛАСТИКИ

При разносе поступающего с берега терригенного материала происходит, как известно, фракционирование его по размерам частиц. Это важнейший для осадкообразования процесс при существующей методике механического анализа ускользал пока от систематического и детального рассмотрения, ибо цифры фракций в анализе дают сумму терригенных частиц плюс органических остатков. Насколько резко искажается при этом реальный ход механического фракционирования обломочного материала, было показано автором еще

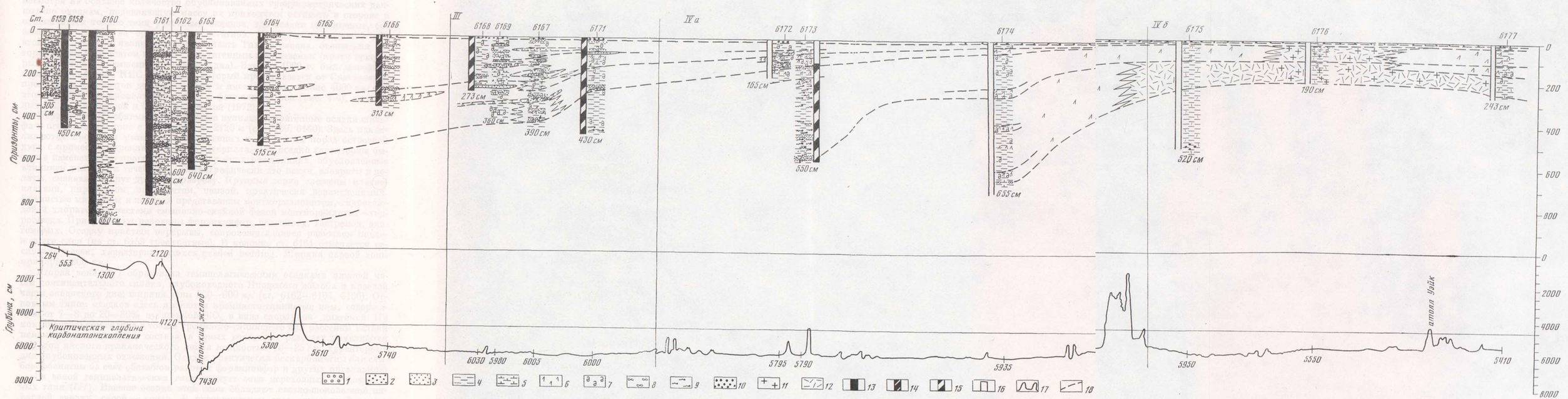


Рис. 4.4. Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана (Лисицына, Дворецкая, 1972)

1 — галька; ил: *2* — песчано-алевритовый; *3* — алевритово-глинистый; *4* — глинистый; *5* — слабоизвестковый глинистый; *6* — вулканический пепел; *7* — кремнистые организмы; *8* — фораминиферы; *9* — водоросли; *10* — железо-марганцевые конкреции; *11* — железо-марганцевые микроконкреции; *12* — цеолиты; осадки: *13* — восстановленные; *14* — частично восстановленные; *15* — частично окисленные; *16* — окисленные; *17* — перерывы в осадконакоплении; *18* — приблизительные границы одновозрастных осадков; римские цифры — фациальные зоны

Заказ № 1968

в 1954 г. (Страхов, 1954), но, к сожалению, укоренившаяся в океанологии методика гранулометрического анализа осталась без изменений. Поэтому, несмотря на большое количество опубликованных гранулометрических данных по океанам, подавляющую массу их приходится оставить в стороне и ограничиться только теми участками океанов, где осадки обломочные, без заметного количества органических остатков. Наиболее подходящим для этой цели районом является северная часть Тихого океана, отложения которой бедны карбонатом кальция и аутигенным кремнеземом (кроме некоторых участков с повышенным рельефом дна). Здесь в 1969 г. был выполнен профиль (46-й рейс НИС «Витязь»), который протягивается от Сангарского пролива на юго-восток до атолла Уэйк и имеет в длину около 4000 *км*. На этом протяжении профиль пересекает 5 фациальных зон (рис. 4.4), описанных Н. А. Лисицыной и О. А. Дворецкой (1972).

Первая зона (*I*) обнимает прибрежные вулкано-терригенные осадки шельфа и островного склона с глубинами до 2120 *м* (ст. 6159, 6160). Здесь накапливаются продукты размыва вулканогенных и осадочных пород островной дуги с примесью пирокластического материала. Для осадка характерны быстрые изменения по простиранию на коротких расстояниях, обусловленные влиянием рельефа и течениями. Петрографически это пески, алевриты и пелиты, сменяющие друг друга по разрезу. Крупные зерна сложены плагиоклазами, пироксеном, порфиритом, пемзой, практически неизмененными. Глинистые минералы в пелитах представлены монтмориллонитом, гидрослюдой и хлоритом, а местами смешанно-слойной фазой монтмориллонит—гидрослюда. Присутствуют раковины фораминифер, пелеципод, гастропод, диатомовых. Осадку присущи перерывы, сопровождающиеся размывом подлежащего слоя (на ст. 6159 троекратные). В колонке ст. 6161 отмечается несколько пачек, характеризующихся graded bedding. Ширина первой зоны примерно 300 *км*.

Вторая зона (*II*) образована гемипелагическими осадками нижней части континентального склона, глубоководного Японского желоба и краевой части океанского дна; ширина зоны 500—600 *км* (ст. 6162—6164, 6166). Основным типом осадков здесь являются кремнисто-глинистые илы, содержащие от 7—8 до 20—30% аутигенной SiO_2 в виде скорлупок диатомей. На континентальном склоне в толще кремнисто-глинистого ила рассеяны гальки пемзы и пород основного состава; в самых восточных разрезах появляются прослои кислого вулканического пепла мощностью 10—25 *см*, характерные для глубоководных отложений. Осадки практически бескарбонатны или слабокарбонатны за счет обломков раковин фораминифер и других организмов.

За зоной гемипелагических глин следует зона переходных глубоководных глин (*III*). Внешне осадки этой зоны обладают светло-шоколадной окраской вверху, серой — внизу. В поверхностном слое однородной толщи глин появляются железо-марганцевые стяжения, присутствующие, однако, не повсеместно. Они представляют собой окатанные обломки пемзы, пронизанные с поверхности окислами железа и марганца: конкрециеобразование здесь, следовательно, находится на начальной стадии. Глины содержат довольно значительную примесь обломочных зерен, но в целом очень тонкозернисты. Среди них встречаются на нескольких горизонтах прослои кислых пеплов. Они состоят из осколков бесцветного прозрачного стекла мелкопесчаной и алевритовой размерности, почти не засорены терригенным материалом. Ширина зоны переходных илов около 800—850 *км*.

Эвпелагические глины (по Скорняковой и Мурдмаа, 1968) образуют крайнюю юго-восточную часть профиля шириной около 2200 *км* (зона *IV*, ст. 6172—6177). Во всех разрезах они представлены однородной глинистой толщей темного шоколадно-коричневого цвета. От глин переходного типа отличаются более темной окраской и однородным строением. Пелитовая

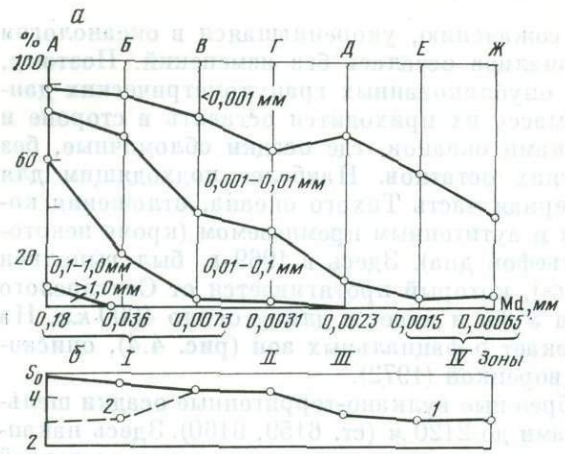


Рис. 4.5. Диаграмма механического состава (фракции в %) терригенных отложений северо-западной части Тихого океана (*а*) и степень сортированности осадков (S_0) по зонам *I—IV* (*б*)

А — пески; *Б* — алевриты; *В* — алевропелиты; *Г* — пелиты континентальные; *Д* — переходные красные глины; *Е* — эвпелагические красные глины; *Ж* — тончайшие их разности; *1* — для Северо-Западной котловины; *2* — для других периферических частей Тихого океана

фракция в них составляет 91—98,7%, примесь алевритовой фракции 1,3—8,5%. Глинистые минералы те же, что и в глинах предыдущих зон: гидрослюда, хлорит и смешанно-слойная фаза гидрослюда —монтмориллонит. Алевритовая фракция содержит только пепловые частицы кислого вулканического стекла: встречаются также обломки пемзы. Иногда пеплы образуют прослои, биогенного материала очень мало.

В пелагической половине зоны *IV* (ст. 6174—6177) глины обогащены цеолитами, частью рассеянными, частью образующими прослои; поэтому зона *IV* делится на две подзоны: *IVа* — без цеолитов и *IVб* — с цеолитовыми прослоями.

Чтобы проследить подробнее процесс фракционирования твердых фаз, поступающих с берега, были подсчитаны средние составы песков, алевритов, алевропелитов и пелитов зон *I* и *II*, пелитов переходной зоны и эвпелагических красных глин. При этом использованы данные не только по профилю, но и по прилежащим к нему участкам северо-западной котловины Тихого океана, так что усредненный профиль представляет более широкую область, чем конкретный описанный. Полученные цифры собраны в табл. 4.1 и показаны для наглядности на диаграмме (рис. 4.5). Из рассмотрения их видно, как по мере удаления от берега в пелагическую и более глубоководную область в осадке, как это наблюдается в водоемах вообще, последовательно убывают одна за другой более грубозернистые фракции и накапливаются все более тонкозернистые.

Таблица 4.1. Гранулометрическая характеристика тихоокеанских отложений

Осадки	Число проб	Содержание фракции (%) при размере частиц, мм					Md, мм	S_0
		>0,1	1,0—0,1	0,1—0,01	0,01—0,001	<0,001		
Пески	17	6,9	53,9	18,4	9,9	10,9	0,18	4,9
Алевриты	5	Нет	21,3	49,0	15,4	14,2	0,036	4,7
Алевропелиты	60	»	3,0	34	39	24	0,0073	4,4
Переходная фация красных глубоководных глин	7	»	Следы	20,6	50,8	31	0,0023	3,4
Эвпелагические красные глины	34	»	»	3,2	51,7	45	0,0015	
Наиболее тонкие разности эвпелагических глин		»	»	4,9	32,8	62,3	0,00065	3,2

Специфику Тихого океана в этом тривиальном явлении составляет диапазон фракционирования, который характеризуется средними диаметрами 0,18 *мм* у песков и 0,0005—0,00065 *мм* у эвпелагических глин. Последние слагаются практически лишь тонкопелитовой и субколлоидной фракциями, причем количество второй достигает 45—62% от общего веса пробы. В неокеанских бассейнах такой полноты фракционирования твердых фаз не наблюдается.

Весьма характерно изменяется средний коэффициент сортировки. Он наибольший у песков (4,9) и наименьший (3,2) у эвпелагических глин. Следовательно, наименьшая сортированность свойственна прибрежным отложениям; с удалением же от берега и возрастанием тонкозернистости осадков их сортированность увеличивается, хотя (в среднем) не переходит умеренной границы. Кривая сортированности имеет поэтому вид почти прямой, плавно погружающейся слева направо. К сожалению, количество проб, на основе которых построено левое (прибрежное) крыло кривой, ограниченно и потому нет уверенности в том, что крыло это правильно отражает природные соотношения за пределами профиля. Чтобы проверить это, автор дополнительно изучил гранулометрическую таблицу, приложенную ко второй книге монографии «Тихий океан. Осадкообразование» (1970) и выписал все анализы песков и алевритов разных частей периферии океана. Оказалось, что число проб песков 16, их средний $Md = 0{,}4$ *мм*, а $S_0 = 3{,}0$; алевритов 11 проб, их средний $Md = 0{,}043$ *мм*, а $S_0 = 3{,}05$. Нанеся эти величины S_0 на наш рис. 4.5, получаем, что левое, прибрежное крыло кривой S_0 располагается гораздо ниже полученного по анализам осадков северо-западной котловины Тихого океана, и общий вид кривой становится существенно иным. От прибрежных песков, в общем умеренно сортированных, она поднимается к плохо сортированным алевропелитам и пелитам, а затем вновь понижается в области лучше (но все же только умеренно) сортированных красных эвпелагических глин.

В прибрежной зоне океана, очевидно, не существует постоянной степени сортировки осадков, она меняется от одного участка к другому и может принимать любые значения в интервале между *A* и *B* на рис. 4.5.

Так обстоит дело с фракционированием по усредненным данным. На конкретном, частном профиле изменения гранулометрии в направлении от берега в пелагиаль могут происходить совсем не так гладко, как на усредненной схеме. Реальная картина часто бывает достаточно сложной.

Так, на Японском профиле в самом поверхностном слое его (0—5 *см*) наблюдается следующая смена гранулометрических типов осадка:

Станция	Глубина, *м*	Тип осадка	*Md*, *мм*	S_0
6159	264	Пески	0,16	12,5
6158	553	Алевриты	0,07	5,4
6161	2120	Пески	0,21	5,2

Все эти станции относятся к шельфовой зоне (*I*) и к началу континентального склона с вулкано-терригенными отложениями. В следующей зоне *II* осадки сразу становятся чрезвычайно тонкозернистыми. Так, на ст. 6162, 6163, 6165 их $Md = 0{,}0008$ *мм*, а $S_0 = 6{,}4 \div 5{,}6$. Но мористее ст. 6165 *Md* увеличивается до 0,0018 *мм* ($S_0 = 8{,}4$) и даже до 0,04 *мм* ($S_0 = 2{,}59$). Еще мористее, в области переходной, а затем эвпелагической глины (ст. 6171—6176) *Md* становится вновь очень малым (0,00085, 0,00056), а $S_0 = 4{,}6 \div 2{,}4$. Стало быть, зернистость осадка в поверхностном слое конкретного профиля при движении от берега то убывает, то резко увеличивается; особенно резки колебания в прибрежной полосе. Причина заключается в общеизвестном воздействии неровностей рельефа, когда всякая западина содействует утонению осадка, а всякое поднятие его — погрублению.

Сложным оказывается и строение синхроничного слоя большой мощности, отвечающего на нашем профиле горизонту от поверхности до первой изохроны (с возрастом ~100 000 лет); строение это может быть названо «текстурой слоеного пирога», в котором по вертикали осадки одного гранулометрического типа сменяются другими, чаще всего соседними по площади, но иногда и достаточно удаленными пространственно одни от других.

Представление о такой структуре дает схема (рис. 4.6), на которой для того же Японского профиля показано распределение разных гранулометрических

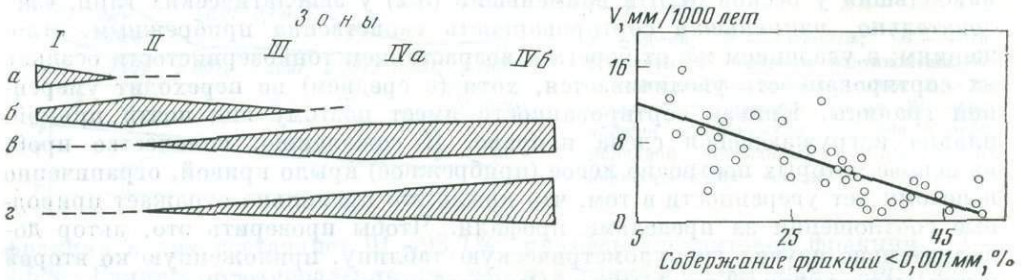


Рис. 4.6. Распределение гранулометрических типов осадков по зонам Японского профиля

а — пески; *б* — алевриты; *в* — грубые пелиты (> 0,01 *мм*); *г* — тонкие пелиты (< 0,01 *мм*)

Рис. 4.7. Соотношение скоростей отложения пелитовых осадков и содержания субколлоидной фракции (Кузнецов, 1969)

типов осадков в разных зонах. К сожалению, увязать достоверно слои одного разреза со слоями другого невозможно, поэтому автор ограничился только указанием на наличие разных типов осадка в разных зонах отложений.

Наибольшей сложностью отличается сложение осадочного разреза терригенных отложений в первой и второй зонах. Она обусловлена здесь отчасти изменчивостью во времени питания бассейна осадочным материалом, но главным образом — периодическим переотложением осадка турбидными (мутьевыми) потоками, почему и сама слоистость периферических толщ океана имеет нередко турбидный характер.

Таким образом, процессы фракционирования в Тихом океане, особенно в его прибрежных полосах, отличаются большой изменчивостью во времени и в пространстве, что и фиксируется сложным строением осадочных горизонтов.

Тесная связь гранулометрического состава с гидродинамическим режимом видна повсеместно внутри водоема и прежде всего в прибрежной зоне, откуда выносится в пелагиаль тонкий материал. Так, на открытом шельфе алевриты начинают оседать с глубины 75—100 *м*, в Черном море они появляются уже с 15—25 *м*, то же в Белом море, в Каспийском море с 15—20 *м*, в Аральском море с 7—10 *м*, в Балхаше обычно с 2—5 *м*, т. е. почти прямо у уреза воды. Причина различий заключается в том, что сила волнений и запас кинетической энергии, присущие водоему, убывают с уменьшением его размеров и глубин. Это естественно приводит к уменьшению глубины взмучивания и к миграции тонкозернистых отложений на меньшие глубины и ближе к берегу. Но там, где по атмосферному режиму интенсивность волнений усиливается и становится большой и огромной, мелкие частицы уносятся далеко от берега, а пески спускаются на значительные и очень большие глубины до нескольких сот метров и даже до 1,5—1,6 *км* (Курильские острова).

Действие гидродинамического режима сказывается и на условиях осаждения тонких, пелитовых и субколлоидных частиц в пелагиали океанов. Здесь

специфическая область их отложения; количество пелитовых частиц достигает 70—90% от массы осадка, в том числе субколлоидных до 30—40%. При этом наблюдается несколько характерных закономерностей. Количество пелитовых (и субколлоидных) частиц возрастает в крупных впадинах океанского ложа и убывает на подводных поднятиях, откуда эти частицы смываются движениями воды. Субколлоидные частицы особенно интенсивно накапливаются в осадках халистаз *II* и *III*, где они составляют более 40% (до 62%) всего осадка; это связано с минимальной подвижностью здесь антициклонических движений воды, разносящих взвесь.

Очень характерные соотношения существуют в зоне пелитовых отложений между скоростью седиментации осадка и его *Md*. Как видно из рис. 4.7, с убыванием скорости потока убывает мощность отложенного им слоя и растет его тонкозернистость. Эта связь неоднократно подчеркивалась мною в публикациях последних лет, но теперь она демонстрируется графиком Ю. В. Кузнецова (1969), где выражена количественно. Для геохимии пелагических отложений эта связь имеет фундаментальное значение.

Отметим дополнительно одно характерное следствие гранулометрического фракционирования. Чем мельче фракция, тем на большей площади она осаждается и, следовательно, тем меньшей мощности слой образуется. Вот почему прибрежные, более грубозернистые осадки одного и того же стратиграфического горизонта, отвечающие циркумконтинентальной зоне, отличаются значительной мощностью, более же удаленные и тонкозернистые — меньшей мощностью, а самые тонкозернистые наиболее удаленных халистатических частей пелагиали — совершенно мизерной, едва уловимой толщиной. На Японском профиле мощность верхнего горизонта в первой зоне около 300 *см*, в зоне *IV* всего только 8—10 *см*. То же хорошо видно на профиле, составленном Ю. В. Кузнецовым (1969) для пелагической зоны Тихого океана (см. рис. 4.7).

Отмеченное обстоятельство имеет большое значение, ибо позволяет представить себе, как обстоит дело с фракционированием кластики на профиле через экваториальную активную зону в халистазы.

Так как экваториальная активная зона получает материал из циркумконтинентальной полосы, то мы вправе полагать, что осадки в экваториальной зоне относительно более грубозернисты, чем в халистазах. Это допущение хорошо увязывается с повышенной скоростью накопления кластики в экваториальной полосе, ибо повышение скоростей седиментации, как правило, сопровождается и погрубением осаждаемого материала. В пользу такого заключения кроме изложенного выше говорят также данные по Черному морю, где в полосе от Крыма до Анатолийского берега отлагается серая глина, отличающаяся не только значительно большей скоростью накопления (и мощностью) сравнительно с западной и восточной халистазами, но и заметно грубозернистыми осадками. Здесь это доказано уже и гранулометрическими анализами (Shimkus, Trimonis, 1974).

Итак, несмотря на фрагментарность данных, мы можем утверждать, что гранулометрическое фракционирование терригенной кластики идет не только в направлении от циркумконтинентальной активной зоны в пелагиаль, но и от экваториального пояса к халистазам. Иначе говоря, активные гидродинамические зоны поверхностного слоя океанской воды отпечатлеваются в донных осадках как большими абсолютными массами осевшей терригенной кластики, так и ее относительной грубозернистостью, халистатические области — меньшими мощностями и большей тонкозернистостью осадка. Эта общая схема действительна не только для Тихого океана, но и для других — Атлантического, Индийского и Северного Ледовитого, для бассейнов вообще — это общий закон.

4.3. БАЛАНС ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИХ ТИПОВ ОСАДКОВ

Результатом гранулометрического фракционирования терригенной кластики является формирование гранулометрических типов осадков: песков, крупных и мелких алевритов, алевро-пелитов и пелитов. До сих пор исследователи ограничивались констатацией их нахождения в разных точках дна и составлением карты осадков. Не был выполнен расчет их относительного распространения, т. е. баланса процессов гранулометрического фракционирования. Между тем это очень интересный вопрос, решение которого вскрывает одну из специфических черт именно океанского осадкообразования. В табл. 4.2 сделан опыт дать искомый баланс. Для Тихого океана относительные площади песков, алевритов и глинистых илов получены методом взвешивания по карте осадков, опубликованной в 1970 г. в монографии, посвященной этому океану. При этом к площади пелитов присчитаны ареалы не только собственно глинистых илов — мелководных и глубоководных,— но и глобигеринового, диатомового и радиоляриевого, поскольку их абиогенная, бескарбонатная часть, лишенная также $SiO_{2аут}$, представлена глинистым материалом.

Но для Атлантического океана пришлось пользоваться картами отдельных фракций, опубликованными в монографии «Условия седиментации в Атлантическом океане» (1971), и в песчаные и алевритовые осадки, несомненно, попали также и образцы пелагических фораминиферовых отложений с соответствующим *Md*. Поэтому реальная величина для песков и алевритовых илов здесь меньше вычисленных. То же относится и к Индийскому океану.

Таблица 4.2. Гранулометрический баланс отложений в океанах (в %)

Океан	Пески	Алевриты	Глинистые илы *
Тихий	2,8	5,4	91,8
Атлантический	5,8	18,0	72,6
Индийский	4,0	15	81,0

* Из них периферические терригенные илы 7,6 %

В табл. 4.2 поражает ничтожное развитие площади, занимаемой относительно грубозернистыми гранулометрическими типами осадков — песками и алевритами — при совершенно подавляющем господстве тонкозернистых — пелитовых. Такое соотношение существует только для океанов, но не для морей, и потому его можно назвать океанским.

Естественно встает вопрос: где же территориально происходит в океанах главный акт гранулометрического фракционирования, отделение пелитовой фракции от более крупных? Ответ на это дают основные морфометрические показатели для океанов (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Морфометрические показатели океанов (по Степанову, 1961)

Океан	Площадь акватории без морей, км²	Шельф (0—200 м)	Материковый склон (200—3000 м)	Ложе океана (>3000 м)	Средняя глубина, м	Максимальная глубина, м	Объем, 10^6 км³
		% от общей площади					
Тихий	164 813 000	1,7	10,6	87,7	4282	10800	707,55
Атлантический	79 408 000	5,6	15,2	79,2	3926	8526	323,61
Индийский	73 439 000	3,2	13,2	83,6	3963	7452	291,03

Сопоставляя данные табл. 4.2 и 4.3, нетрудно видеть между ними удивительный параллелизм. Баланс морфометрических форм повторяет баланс гранулометрических типов осадков. Площади песков наименьшие, алевритов — большие, пелитовых отложений — максимальные. Но при очевидном параллелизме площади песков слегка больше площадей шельфа, площади алевритов в Атлантическом и Индийском океанах — больше площадей континентального склона, площади же пелитов у этих двух океанов поэтому меньше площади океанского ложа. Причина заключается, несомненно, в действии гидродинамического фактора, который выбрасывает песчаные частицы дальше шельфа, а алевритовые — дальше континентального склона. Дополнительно влияют в том же направлении суспензионные потоки, а также раковины планктона, поступающие из верхних слоев. Несмотря на все эти расхождения — в общем весьма незначительные,— можно сказать, что циркумконтинентальная гидродинамически активная зона — вот область океана, где происходит основной акт гранулометрического фракционирования: отделение основной массы целитового материала от песчано-алевритового. Дальнейшее фракционирование пелитовой фракции реализуется уже на океанских просторах, в области халистаз с их замедляющимися движениями поверхностных вод, что вызывает осаждение более грубых пелитовых фракций по их периферии, более тонких — в центре халистаз. Параллельно с утончением переносимого материала убывает, как сказано, и скорость его осаждения, т. е. его абсолютные массы.

Рельеф океанского дна действует осложняюще на гранулометрическое фракционирование в пелагиали океанов. Крупные подводные поднятия под действием движущейся воды лишаются наиболее тонких — субколлоидной и коллоидной — фракций и обладают поэтому бóльшим *Md* сравнительно с прилежащими впадинами, куда указанные фракции сбрасываются и где *Md* осадка становится более тонкозернистым. Это хорошо видно на картах коллоидной и субколлоидной фракции северной половины Тихого океана, где наибольшие их массы сосредоточены не в середине Тихого океана (Императорские горы, Гавайское поднятие), а ближе к берегу — в Северо-Западной и Северо-Восточной котловинах. Но когда наибольшие глубины дна локализуются в центре океана, здесь же находятся и максимальные значения субколлоидной (и коллоидной) фракции. Примером является Центральная котловина Тихого океана (Тихий океан. Осадкообразование, кн. 1, 1970).

4.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ

Минералогия песчаных и алевритовых отложений шельфа и континентального склона обычно определяется минералогическим составом питающих провинций. Это было хорошо показано В. П. Петелиным (1957) на примере Охотского моря и на примере периферической области Атлантического океана, обрамляющей Африканский континент (Сенин и др., 1977). Даже состав глинистых осадков прибрежных частей имеет явную связь с составом прилежащих частей суши. Сложнее обстоит дело с глинами, которые образуют в океанах абсолютно господствующий гранулометрический тип осадка (учитывая абиогенную часть известковых и кремнистых илов). Для дальнейшего необходимо знать распределение слагающих их глинистых минералов, ибо это даст основу для расчетов распределения и накопления отдельных элементов.

Основой для суждения о распределении минералов глин являются карты Гриффина с соавторами (Griffin et al., 1968); они построены по 860 точкам и с той поры не подвергались переработке. Автор использует только факти-

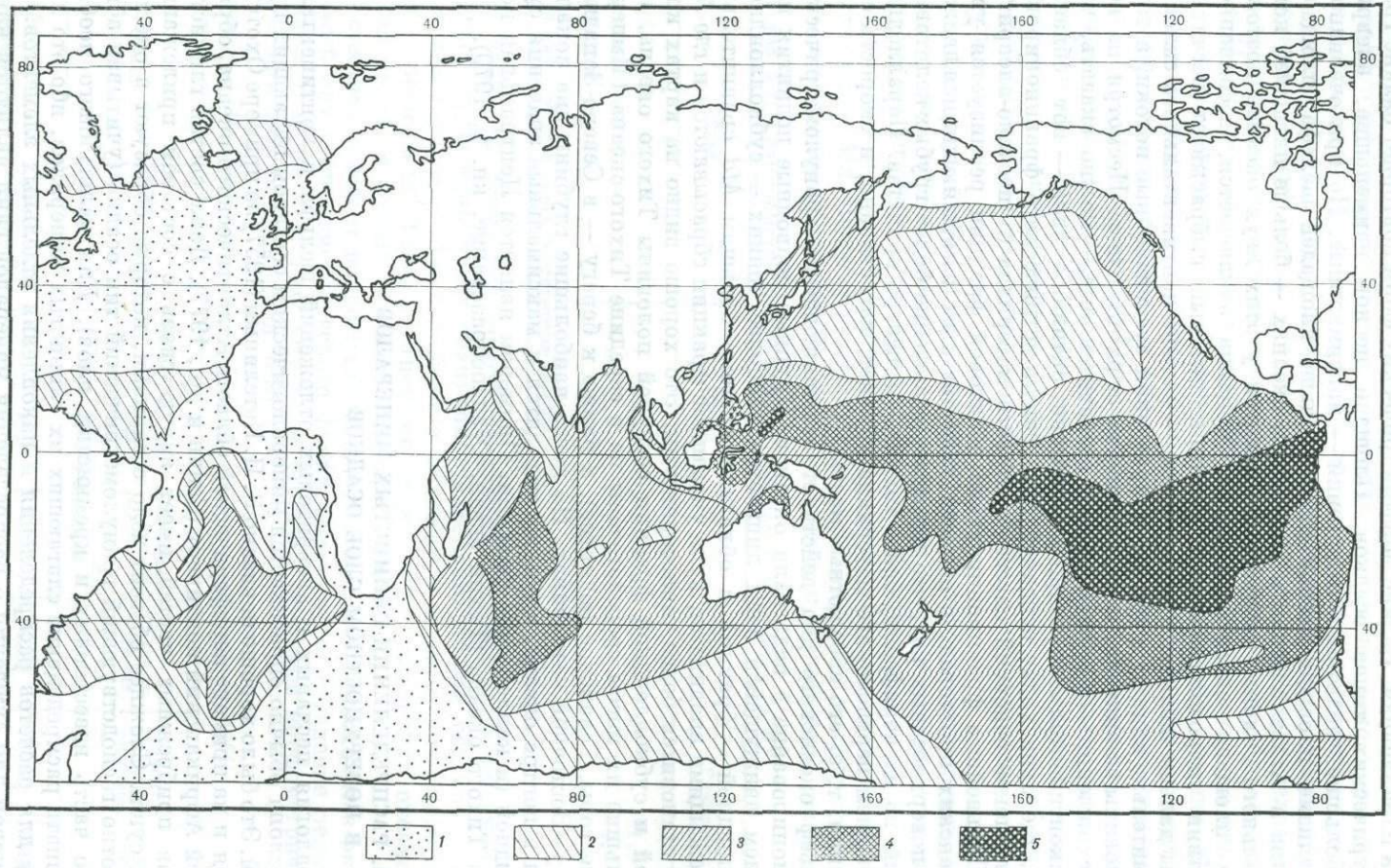


Рис. 4.8. Распределение монтмориллонита в осадках океана (в %) (Criffin et al., 1968)

1) < 20; 2) 20—30; 3) 30—50; 4) 50—70; 5) > 70

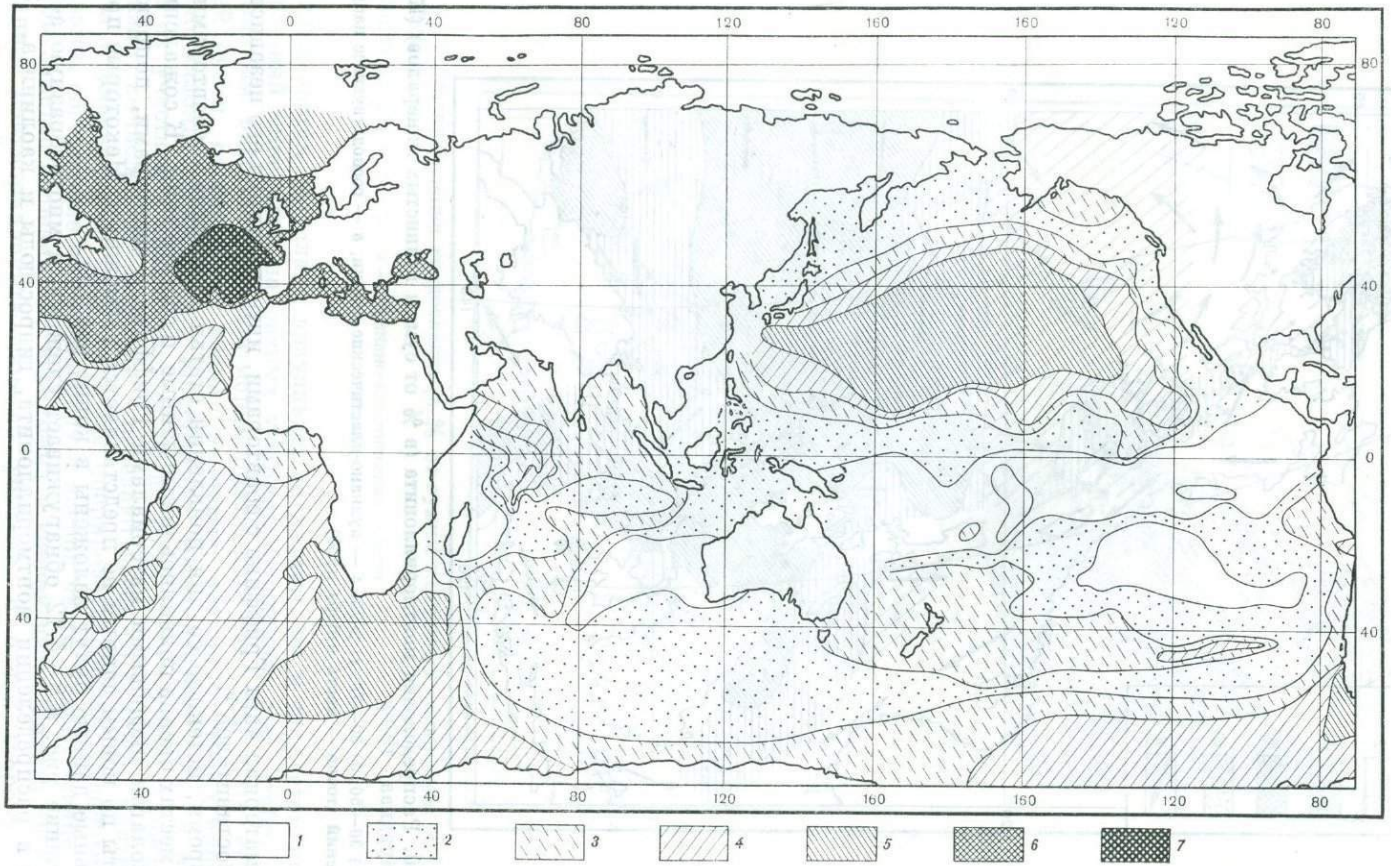


Рис. 4.9. Распределение гидрослюды в осадках океана (в %) (Griffin et al., 1968)

1) < 20; *2*) 20—30; *3*) 30—40; *4*) 40—50; 5) 50—60; *6*) 60—70; *7*) > 70

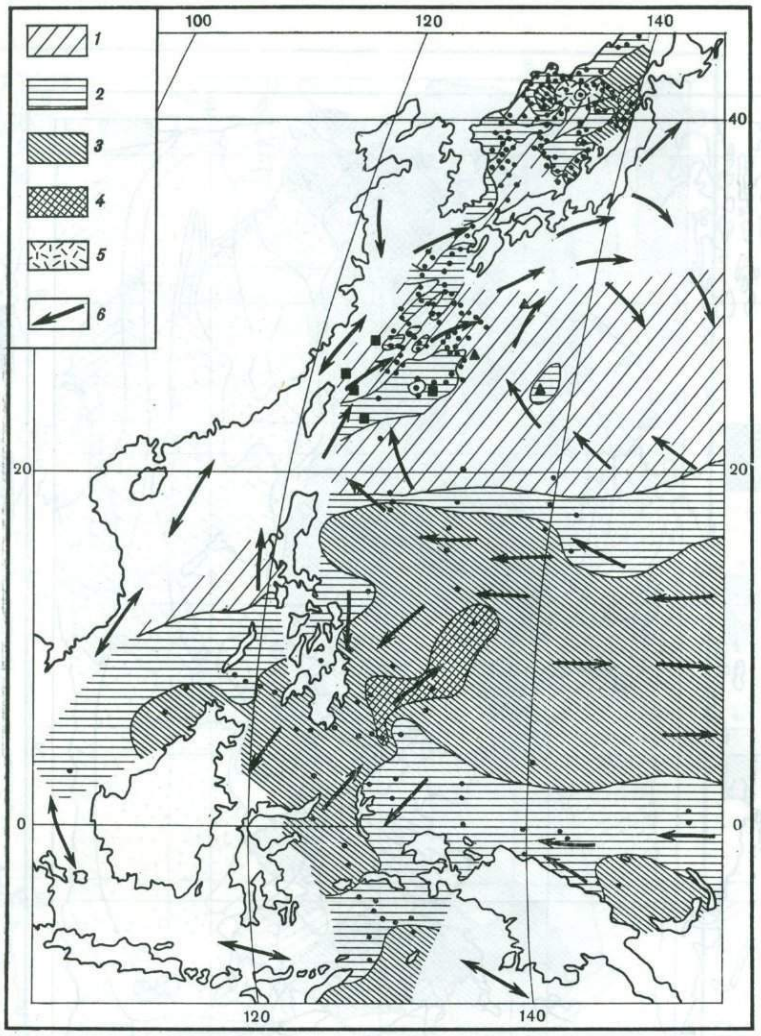


Рис. 4.10. Распределение монтмориллонита (в % от суммы глинистых минералов) (Курносов, Мурдмаа, 1976)

1) < 30; *2*) 30—50; *3*) 50—70; *4*) > 70; *5* — вулкано-кластические осадки; *6* — господствующее направление течений (точки — места отбора проб)

ческий материал карт Гриффина с соавторами, интерпретируя его независимо от их составителей [1].

За время, истекшее со дня появления статьи Гриффина с соавторами, в разных местах океана появились новые данные о составе глин. К сожалению, не располагая цифровыми материалами Гриффина с соавторами, поправить его карты по новым данным не представляется возможным. Некоторые принципиальные данные будут изложены в конце раздела.

Изучение рис. 4.8—4.12 обнаруживает сложную и многообразную асимметрию в распределении монтмориллонита, гидрослюды и каолинита. Это

Б. П. Градусовым составлены новые карты распределения каолинита, гидрослюды и монтмориллонита (находится в печати). Ознакомление с ними показывает, что они поддерживают развиваемую ниже концепцию.

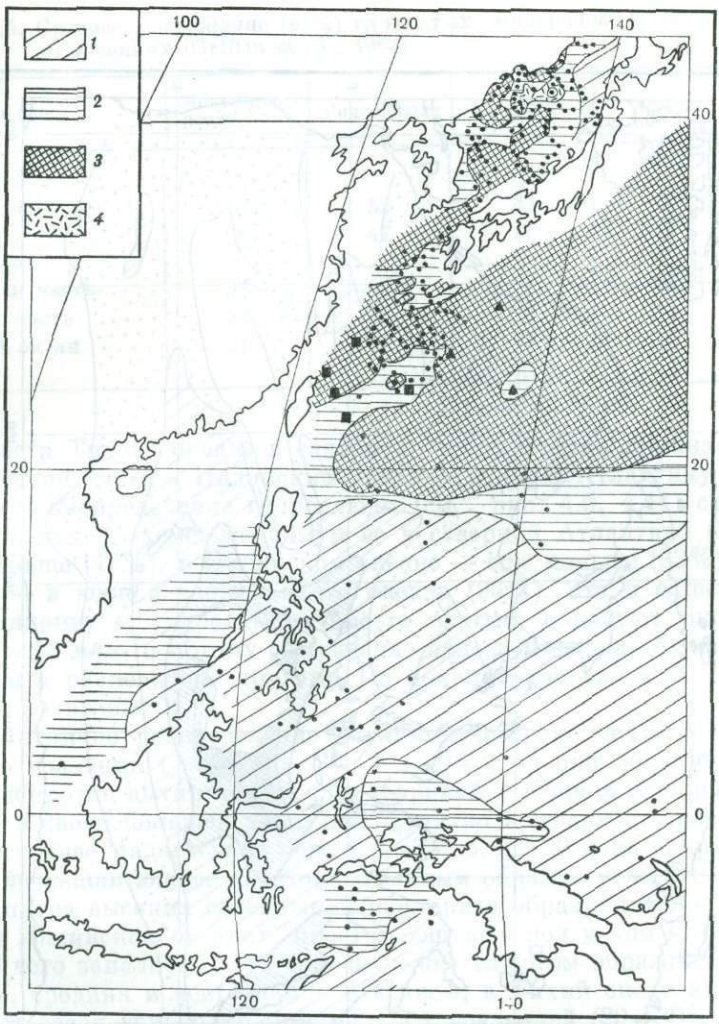


Рис. 4.11. Распределение гидрослюды (в % от суммы глинистых минералов) (Курносов, Мурдмаа, 1976)

1) < 30; *2*) 30—50; *3*) 50—70; *4* — вулкано-кластические осадки

устанавливается не только визуально, по картам, но и подсчетом средних содержаний минералов на разных участках океанского дна (табл. 4.4).

Главным вместилищем монтмориллонита (см. рис. 4.8, 4.10) является Тихий океан, особенно его южная половина, где на огромных площадях монтмориллонит содержится в количествах, превышающих 70%, и на еще бóльших участках в количествах от 50 до 70%. Судя по карте, средние по анализам, вычисленные авторами, передают здесь содержание монтмориллонита в уменьшенном виде; если бы оперировать средневзвешенными величинами, содержание этого минерала в южной части Тихого океана оказалось бы заметно бóльшим. От максимума в южной части Тихого океана содержание монтмориллонита заметно убывает, с одной стороны, в северную часть Тихого океана (35%), с другой — в Индийский океан (41%), южную Атлантику (26%) и северную Атлантику (16%). Получаются как бы две полосы с последовательно убывающим содержанием: одна короткая, из

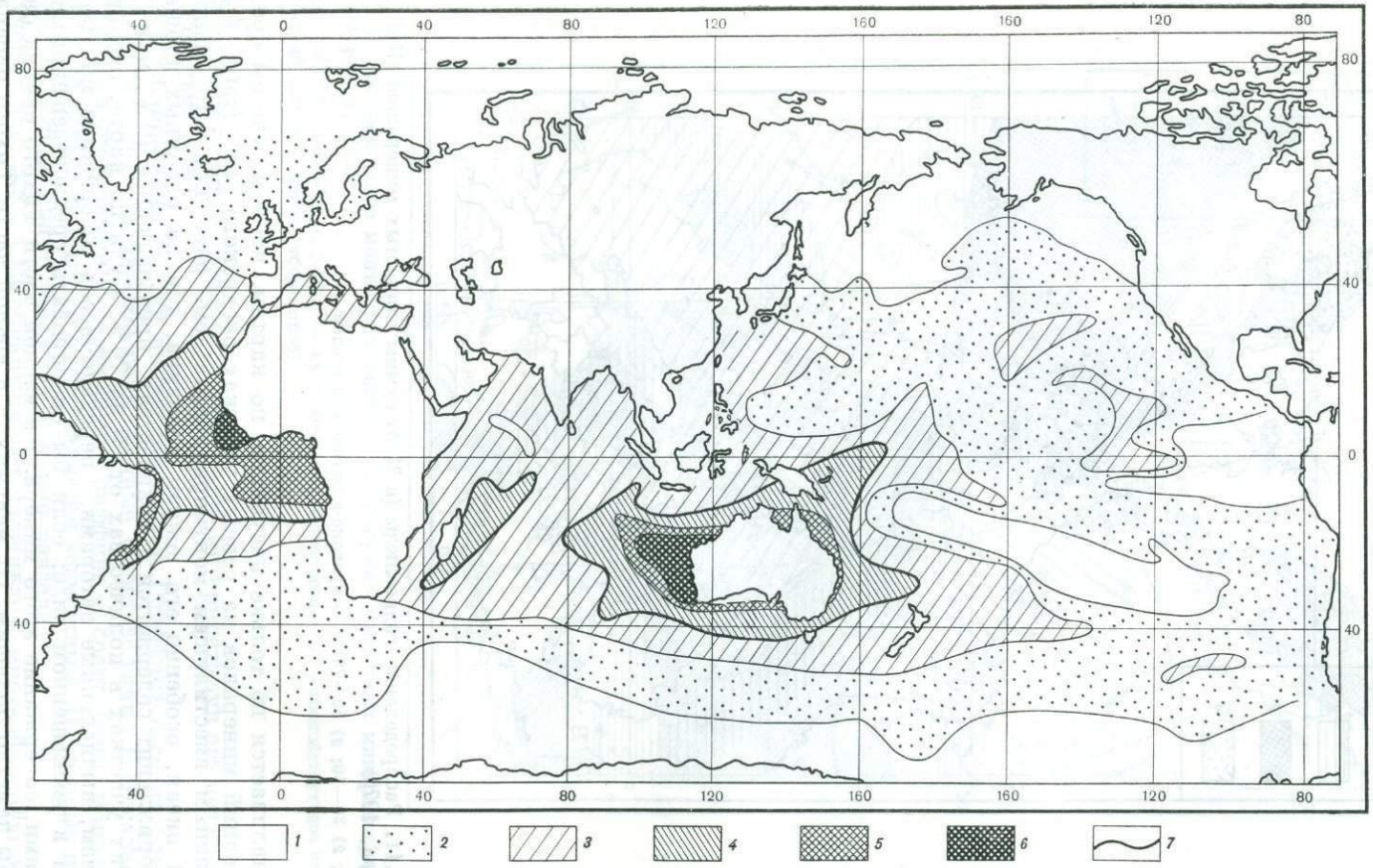


Рис. 4.12. Распределение каолинита в поверхностном слое океанских отложений (в %) (Griffin et al., 1968)

1) < 5; *2*) 5—10; *3*) 10—20; *4*) 20—30; *5*) 30—40; *6*) >40; *7* — граница содержаний каолинита > 20%

Таблица 4.4. Среднее содержание (в %) глинистых минералов в океанских отложениях (Griffin et al., 1968)

Район	Монтмориллонит	Гидрослюда	Каолинит	Хлорит	Сумма
Атлантика					
северная	16	55	20	10	101
южная	26	47	17	11	101
Тихий океан					
северная часть	35	40	8	18	101
южная часть	53	26	8	13	100
Индийский океан	41	33	17	12	103

южной части Тихого океана в северную, другая очень длинная, из южной тихоокеанской части в Индийский океан → южную Атлантику → северную Атлантику. Распределение гидрослюды (см. рис. 4.9, 4.11) следует прямо противоположной схеме: максимум ее в северной Атлантике (55%), в южной — меньше (47%), в Индийском океане — еще меньше (33%) и, наконец, минимум — в южной части Тихого океана (26%). Это и естественно, ибо монтмориллонит и гидрослюда, вместе взятые, образуют около 75—78% фракции <2 *мкм*, и потому размещение одного минерала будет в общем дополнением к размещению другого. По локализации своей это, так сказать, минералы-антагонисты.

Резко отлично распределение каолинита (см. рис. 4.12). Если взять высокие его градации (>40, 40—30, 30—20%), то они образуют три пятна: 1) почти широтно вытянутое между Африкой и Южной Америкой и локализованное в своей большей части (на $^2/_3$) пятно к северу от экватора; 2) узкое пятно восточнее Мадагаскара между 0—30° ю. ш.; 3) зона вокруг Австралии, *целиком лежащая южнее экватора* (*главным образом между 10 и 40° ю. ш.*). Эти три пятна высоких содержаний каолинита образуют полосу в Атлантическом и Индийском океанах, простирающуюся под углом к экватору, в результате чего *западная часть полосы лежит главным образом в северном полушарии*, средняя и восточная — в южном; в Тихий океан эта полоса едва проникает своей граничной минимальной градацией (20—30%).

Что касается хлорита, то *он локализован главным образом в высоких широтах* и слабо представлен в средних и низких. Это единственный глинистый минерал, распределение которого несет признаки широтной зональности и более или менее выраженной симметрии относительно экватора. Остальные три размещены резко асимметрично.

В чем причина такой асимметрии? В частности, что вызывает антагонистическую локализацию гидрослюды и монтмориллонита? Почему зона каолинита простирается под углом к экватору?

Обратим внимание на следующие обстоятельства. Гидрослюда господствует и широко распространена в тех океанах или участках океанов, водосборные площади которых образованы платформами и обладают весьма слабыми проявлениями мезокайнозойского вулканизма: Русская и Северная Американская, Бразильская и Африканская платформы. Еще резче это проступает у каолинита. Монтмориллонит, наоборот, максимально развит там, где океан обрамляется зонами мезокайнозойской орогении и активного эксплозивного вулканизма, особенно по западной и восточной окраине Тихого океана, отчасти и в Индийском океане. Андезитовый вулканизм развит и в пелагиали океана, примыкающей к его западной и юго-западной окраинам. Исключение из этой закономерности составляет зона гидрослюд в северной части

Тихого океана: она так же, как и тихоокеанский монтмориллонит, окаймлена зоной мезокайнозойской складчатости и вулканизма. Но источником гидрослюд являются здесь не горные сооружения, а внутренняя часть Азиатского континента, откуда они выносятся реками Хуанхэ и Янцзыцзян (Griffin et al., 1968, с. 449). Таким образом, исключение на деле оказывается подтверждением выше охарактеризованной связи распределения глинистых минералов с тектоническими особенностями развития разных участков прилежащих к океану континентов.

Распространенная сейчас концепция связывает локализацию глинистых минералов в океанских осадках с климатической зональностью лика Земли, вызывающей формирование на континентах разных по составу кор выветривания; размыв их и питает океанские осадки глинистым материалом (Ратеев и др., 1966). При этом принимается, что на платформах в холодном климате кора выветривания главным образом хлоритовая, в умеренных и умеренно-теплых — главным образом гидрослюдистая с примесью хлорита и монтмориллонита в нижних и каолинита в верхних горизонтах; в тропическом — каолиновая и латеритная. Расчлененный рельеф горных сооружений, окружающих Тихий океан, и обилие современных и древних вулканических пород приводит к тому, что развитие химической коры выветривания здесь останавливается на начальных ступенях развития, не поднимаясь выше монтмориллонитовых горизонтов; хлорит играет вполне подчиненную роль; до генерации каолинита дело не доходит или доходит очень редко. Таким образом, в распределении глинистых минералов в океанских отложениях, трактуемом как переотложение в океанах современных кор выветривания, отражается климатическая зональность, особенно ярко проступающая на их платформенных участках.

В этой концепции два уязвимых места. Она игнорирует тот факт, что глинистый материал, поступающий в океаны, происходит не только за счет поверхностного смыва современных кор выветривания, но также и за счет более или менее глубокой эрозии коренных пород континентов, а также абразии их океаном. Такая генетическая гетерогенность, естественно, должна нарушать связь с климатической зональностью поставляемого в океан материала, а местами даже полностью ее уничтожать. И действительно, имеются факты резкого несоответствия состава глинистых минералов современному климату суши. Наиболее ярко они проступают в размещении каолинита. Австралия сейчас располагается в аридном климате, особенно в ее западной платформенной части, между тем ее окружает зона высоких и даже максимальных содержаний каолинита в океане ($>40\%$). То же касается Мадагаскара. В северной Атлантике содержание каолинита в осадках от 5 до 10%, причем встречаются локальные участки даже на высоких широтах, где каолинит составляет 20—30% от фракции <2 *мкм* глин. Совершенно очевидно, что каолинит во всех названных случаях не может рассматриваться в качестве переотложенного из современной коры выветривания, ибо современной коры с каолинитом в высоких широтах просто нет. Каолинит здесь вымыт из древних, а не из современных отложений.

Полосу илов, богатую каолинитом в Атлантическом океане, пожалуй, можно было бы считать наиболее удачным примером, подтверждающим климатическую концепцию генезиса глинистых минералов в океанах. Но и здесь нужно иметь в виду, что латеритное выветривание в Африке началось еще в раннем мезозое, в мелу уже были бокситы, продолжавшие формироваться и в эоцене. Эта древняя мезозойско-третичная кора с бокситами в настоящее время продолжает размываться, и с ней, вероятно, и надо связывать обилие каолинита в тропической зоне Атлантики, ибо современный латеритный процесс здесь протекает в слабой степени (Акаемов и др., 1975).

Имеются еще и другие неувязки климатической теории распределения гли-

нистых минералов в океанах. Современная зональность климатов и отвечающих ей кор выветривания на континентах симметрична относительно экватора, распределению же глинистых минералов, наоборот, свойственна резко выраженная асимметрия. Она, как показано выше, наиболее ярка у гидрослюд и монтмориллонита, но проступает и у каолинита. Особенно непонятно, с точки зрения климатической концепции, почему в умеренных широтах северной части Тихого океана резко развиты гидрослюды, а на тех же широтах в южной половине — монтмориллонит. Объяснение получается только при допущении, что гидрослюды севера Тихого океана принесены реками из внутренних зон Азиатского континента, где размывается лёссовый покров, т. е. с позиций иных, чем климатическая концепция.

Из сказанного явствует, что объяснять распределение глинистых минералов в океанских осадках смывом современной коры выветривания, отвечающей современной климатической зональности, невозможно. Эти минералы вымываются и выносятся в океан также процессами эрозии и абразии более древних пород континента, причем количественное соотношение продуктов смыва современной коры и размыва пород древних варьируют и в ряде случаев вторые преобладают над первыми. Это относится, например, к площадям четвертичного оледенения в северном полушарии, где кора выветривания вообще зачаточна и вынос минералов реализуется за счет эрозионных процессов. Так же обстоит дело в Арктической и Антарктической областях и по крайней мере в западной Австралии, откуда ветром выносится в Индийский океан много каолинита.

В такой ситуации климатическая коровая концепция распределения глинистых минералов на дне океанов должна быть оставлена и заменена другой — концепцией переотложения древних и современных глинистых накоплений. Согласно ей, глинистые минералы в океанских отложениях в решающей массе своей представляют собой не новый, свежий, продукт современной коры выветривания, а перемытый материал древних глинистых пород тех частей континента, которые находятся в зоне денудации и эрозии.

Для гидрослюдистого компонента современных илов это доказано определением абсолютного его возраста, который измеряется обычно десятками и сотнями миллионов лет. Для каолинита — историей развития кор выветривания в тропиках и субтропиках. Для хлорита — отсутствием на высоких широтах сколько-нибудь уловимых кор выветривания. Для монтмориллонита — его миграцией в речных водотоках.

За последнее время получены два дополнительных, весьма убедительных свидетельства аллотигенности монтмориллонита, определяемого в самом верхнем слое осадка (0—2, 0—5 *см*). Дело в том, что по работам В. И. Муравьева (1974) образование монтмориллонита — чрезвычайно медленный процесс. В образцах пеплов из района, где скорости осадочного процесса составляют приблизительно по 1 *мм* в $(200 \div 300) \cdot 10^3$ лет, монтмориллонит присутствует в едва уловимых следах. Это исключает возможность трактовать монтмориллонит, массово представленный в слоях 0—2, 0—5 *см* в качестве аутигенного. Здесь это, несомненно, аллотигенный минерал. С другой стороны, изучение распределения монтмориллонита по разрезу колонок до глубины 6—10 *м*, проведенное на транстихоокеанском профиле Г. Ю. Бутузовой с соавторами (1976), обнаружило, что количество его заметно (на 10—15%) увеличивается при движении от верхнего конца колонок к нижнему, причем одновременно некоторая завуалированность дебаеграмм в верхних частях колонки исчезает. Авторы трактуют это явление как образование монтмориллонита за счет тончайших пепловых частиц, которые со временем преобразуются в монтмориллонит. Такая трактовка, на мой взгляд, правильная, также заставляет рассматривать монтмориллонит верхнего слоя колонок только как аллотигенный.

При таком понимании дела ассоциации глинистых минералов — вне зон воздействия на осадок вулканического фактора — следует трактовать как *глинистые терригенно-минералогические провинции*, а участки континентов, поставляющие им материал, как питающие провинции. Эти понятия, введенные в 20-х годах текущего века для минералов песчаной и алевритовой фракций, следует теперь распространить и на глинистые минералы, конечно, вне зон влияния вулканизма на осадок. Участки осадка с повышенным и высоким железо-марганцево-титановым модулем — единственные в современном океане, где следует искать аутигенное глинообразование, связанное с подводным вулканизмом. Вне этих участков глинистые минералы — аллотигенные, принесены с водосбора и возникли к тому же не за счет смыва свежей современной коры выветривания, а за счет главным образом перемыва древних глинистых пород в зоне современного гипергенеза.

Понимание генетической природы глинистых минералов океанских отложений в качестве аллотигенных впервые было подробно обосновано автором в монографии «Образование осадков в современных водоемах» (1954) на примере морских и озерных водоемов континентального блока и Атлантического океана (Correns, 1935). В настоящее время такая трактовка не только сохраняется мной, но и расширяется на все океанские бассейны, и картина распределения глинистых минералов трактуется как *терригенно-минералогические провинции на уровне этих минералов*. На площади срединных хребтов на отдельных участках дело осложняется аутигенным монтмориллонитообразованием под влиянием восходящих гидротерм. Но роль этого локального процесса в общей картине распределения глинистых минералов достаточно второстепенна, если не ничтожна. Близкие взгляды развиваются в последнее время Б. П. Градусовым в ряде работ.

Концепция аллохтонности глинистых минералов в современных океанских осадках естественно ставит вопрос о связи их распределения с гидродинамическим режимом поверхностного слоя океанской воды. Имеется ли связь их распределения с активными или пассивными зонами этого режима? И если *имеется, то в чем она состоит*?

Сопоставляя рис. 4.8, 4.10, 4.12 со схемой поверхностных геострофических течений, приходится признать, что уловимых следов искомой связи нет. Все глинистые минералы в больших количествах встречаются как в осадках под геострофическими течениями, так и под халистазами. Это весьма отчетливо видно у гидрослюды и монтмориллонита. Единственное, что можно, пожалуй, отметить, это то, что каолинит в центральной части огромной халистазы *III* в Тихом океане практически отсутствует; очень мало его и в халистазах *II* и *III* Индийского и Атлантического океанов. Этот минерал явно тяготеет к более прибрежным частям океанского ложа, но отчетливой связи с геострофическими течениями он не показывает. Как понять это обстоятельство?

В 1954 г. в монографии о современном осадкообразовании автор предложил диаграмму, связывающую размерность частиц с их минеральным составом (рис. 4.13). В интервале размерностей от 1,0 *мм* и выше сосредоточены главным образом обломки пород, с уменьшением размерности фракции встречаемость обломков убывает, а в размерностях $< 0{,}1$ *мм* они обычно не встречаются.

Зерна кварца, полевого шпата и минералов тяжелой фракции обладают *большим диапазоном размерностей*. При размере частиц $> 0{,}25$ *мм* эти минералы встречаются относительно мало и тем реже, чем крупнее размерности. Но в мелких песках и в алевритовой фракции они чрезвычайно обильны и разнообразны по набору минеральных видов. При этом максимумы развития у разных минеральных видов по размерностям зерен в принципиальной схеме не совпадают, а располагаются в последовательный ряд, идущий слева

направо: кварц + ортоклаз → плагиоклаз → минералы тяжелой фракции. Внутри последней максимумы размерностей, отвечающих отдельным видам, также неодинаковы и продолжают смещаться слева направо, так что более легкие и твердые минералы (турмалин, эпидот, ставролит) отвечают обычно левой стороне (*5′*) суммарной кривой, а более тяжелые и мягкие минералы (циркон, рудные минералы, апатит и др.) приурочиваются к правой (*5″* — заштриховано) стороне кривой.

Наличие у названных терригенных минералов индивидуальных гранулометрических максимумов, а также существенное различие их удельных весов обусловливают возможности как их гранулометрической сортировки,

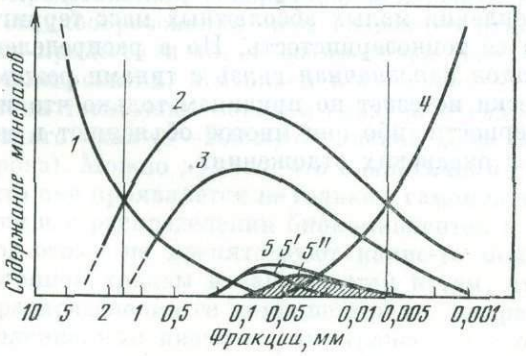


Рис. 4.13. Распределение кластических минералов в гранулометрическом спектре осадков

1 — обломки пород;
2 — кварц;
3 — полевые шпаты;
4 — мусковит и минералы глин;
5 — тяжелая фракция;
5′ — более легкие и твердые минералы,
5″ — более тяжелые и мягкие минералы (заштриховано)

так и фракционирования по удельному весу (минералогическая сортировка, шлихование). У глинистых минералов эти различия сглаживаются. У фракций < 2 *мкм*, а тем более < 1 *мкм*, употребляемых для изучения глинистых минералов, тяготение к определенным размерностям исчезает. Обычно считается, что частицы каолинита больше частиц гидрослюды, а у последней больше, чем у монтмориллонита. Для каолинита это как-будто оправдывается его распределением на дне: тяготением к прибрежной зоне и «избеганием» центральных частей халистаз. Но для гидрослюды и монтмориллонита указанная последовательность их размеров условна и сплошь и рядом нарушается, благодаря чему то первый, то второй минерал накапливается в халистазах. Очень близкие удельные веса минералов также препятствуют их минералогической сортировке. Обе указанные причины обусловливают отсутствие сколько-нибудь четких связей между типом гидродинамического режима в поверхностной зоне океана (геострофическими течениями и халистазами) и размещением на дне глинистых минералов.

В настоящее время появились данные, которые свидетельствуют о связи глинистых минералов с поверхностными течениями океанов.

На рисунках 4.10 и 4.11 видно, что в западной части Тихого океана между экватором и 40° с. ш. отчетливо выделяются две зоны глинистых минералов. Первая — гидрослюдистая, она начинается в Желтом море и затем тянется на северо-восток, следуя главным образом течению Куросио и заходя также в Японское море. Это начало той зоны, которая питается выносом гигантских китайских рек; об этом говорилось выше. Вторая зона — монтмориллонитовая, локализована южнее гидрослюдистой. «Монтмориллонитовая провинция пространственно совпадает с пассатным течением, несущим сюда обедненные терригенной взвесью воды из открытого океана. Возникновение глинистых минералов, накапливающихся здесь исключительно медленно, можно связать с накоплением фоновой взвеси, которая оседает из океанских вод вдали от терригенных источников, в центре пелагической области» (Курносов, Мурдмаа, 1976, с. 32).

Очень важен вывод авторов, что «разнос терригенных глинистых минералов в бассейнах седиментации осуществляется течениями. Обнаруживается связь распределения глинистых минералов с *поверхностными течениями*, входящими в систему общеокеанской циркуляции вод. Это приводит к тому, что состав глинистых минералов как бы надформационный, не контролируемый типами осадков и структурнофациальными зонами современных геосинклинальных областей» (там же, с. 33). Этот вывод совпадает со сказанным выше относительно абсолютных масс терригенной кластики.

Итак, активным зонам поверхностных вод (циркулярным течениям) отвечает накопление высоких абсолютных масс терригенной кластики при относительно более грубой зернистости ее; пассивным зонам (халистазам) — накопления малых абсолютных масс терригенной кластики и гораздо большая ее тонкозернистость. Но в распределении терригенных глинистых минералов однозначная связь с типами режима поверхностных вод уже практически исчезает по причинам только что изложенным. Запомним эти закономерности, ибо они многое объясняют в механизме распределения элементов в океанских отложениях.

Глава 5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ $C_{орг}$, $SiO_{2\,аут}$ И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Несмотря на относительно малые абсолютные массы, биогенные компоненты — $C_{орг}$, $SiO_{2\,аут}$ и $CaCO_3$ — представляют совершенно исключительный интерес для теории океанского осадкообразования, ибо позволяют открыть в нем такие тонкости осадочного процесса и такие взаимосвязи, какие не удается исследовать на других компонентах. Мы знаем (см. главу 2), что локализация клеток фитопланктона теснейшим образом связана с гидродинамическим режимом поверхностного слоя (0—200 *м*) океанской воды («гидродинамический принцип» Богорова). Можно думать, что аналогичная связь существует и у зоопланктона и что она проявляется не только в самом поверхностном слое воды, но отражается и в распределении биокомпонентов в донных отложениях, если, конечно, этому не препятствуют какие-то мощные факторы. Интерес изучения биогенной триады и заключается в том, чтобы проследить, как сказывается в распределении ее компонентов на дне размещение биомасс в планктонной пленке, или иначе — как отражается в осадке гидродинамический режим поверхностного слоя океанской воды.

5.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОМАССЫ ЗООПЛАНКТОНА В ОКЕАНАХ. БИОЛОГИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПЛАНКТОННОЙ ПЛЕНКИ В ПРОСТРАНСТВЕ

Вертикальное распределение фитопланктона и зоопланктона существенно различно. Фитопланктон, как мы знаем (см. главу 2), обитает главным образом в верхних 100 *м* воды, что определяется его привязанностью к солнечному свету. Общая биомасса его в Мировом океане, по В. Г. Богорову (1971), составляет $\sim 1{,}5 \cdot 10^9$ *т*. Зоопланктон также привязан преимущественно к верхним слоям воды, но в более широком диапазоне. В верхних 500 *м* обитает примерно $^2/_3$ всей биомассы зоопланктона; вниз его концентрация быстро падает, и на глубинах в 5—6 *км* биомасса составляет от 1 до 0,1% от биомассы верхнего слоя. Общая же биомасса зоопланктона на всем вертикальном разрезе Мирового океана исчислена В. Г. Богоровым в $21{,}5 \cdot 10^9$ *т*.

Сопоставляя величины $1{,}5 \cdot 10^9$ и $21{,}5 \cdot 10^9$ *т*, нетрудно видеть, что биомасса зоопланктона на порядок выше биомассы фитопланктона. Как могла возникнуть такая удивительная ситуация? Ведь источником вещества для зоопланктона является органическая масса фитопланктона! Огромная биомасса зоопланктона при незначительной биомассе фитопланктона возможна потому, что скорость размножения последнего в десятки и даже сотни раз превышает скорость размножения первого. По расчетам В. Г. Богорова (1971), годовая продукция фитопланктона составляет в Тихом океане $550 \cdot 10^9$ *т* в сыром весе или $110 \cdot 10^9$ *т* в сухом. В этом количестве $C_{орг}$ составляет $(45 \div 46) \cdot 10^9$ *т*. За счет потребления его и существует зоопланктон с биомассой $21{,}5 \cdot 10^9$ *т*. В главе 2 было дано пространственное распределение биомассы фитопланктона в поверхностном слое океанской воды, причем за основу было взято число клеток в 1 *л*. Весьма сходна с картой числа клеток карта продуктивности фитопланктона (в расчете на *г* $C_{орг}$ в день), составленная О. И. Кобленц-Мишке с соавторами (1971). Области низкой, средней и высокой продуктивности в весовом выражении близко отвечают областям малого,

среднего и высокого количества клеток в 1 *л*, а также пассивных и активных участков в гидродинамической схеме поверхностного слоя воды (рис. 5.1).

Те же черты повторяются в распределении биомасс зоопланктона (Богоров и др., 1968) (рис. 5.2). Будем называть вслед за этими авторами биомассу, меньшую 50 *мг/м*^{3},— малой, от 51 до 200 — средней, свыше 200 *мг/м*^{3} — высокой. Тогда окажется, что низкие биомассы отвечают пяти крупным халистазам, обладающим конвергентным режимом и локализованным к северу и югу от экватора. Средние по величине биомассы приурочены к двум широтным зонам: приантарктической и экваториальной. Распределение биомасс в первой из них сложное: полосы с 51—100 *мг/м*^{3} чередуются с полосами 101—200 *мг/м*^{3}, эта вторая градация отвечает, судя по всему, участкам дивергенции. В экваториальной зоне локализации расположение биомасс еще сложней, особенно в Индийском океане; кроме того, здесь встречаются «ленты» высоких биомасс, 201—500 *мг/м*^{3}, в частности в Тихом океане, приуроченные к локальным узким халистазам, которым свойственна дивергенция. В то же время присутствуют и низкие биомассы, совпадающие с локальными халистазами, обладающими антициклоническим режимом.

Области высоких биомасс ($>$ 200 *мг/м*^{3}) приурочены почти исключительно к северному полушарию. В северной Атлантике они занимают площади вдоль побережий Северной Америки и Гренландии, вдоль северо-западной Европы и к югу от Шпицбергена. В Тихом океане высокие биомассы локализованы вдоль островных дуг западной его части, захватывая частично и дальневосточные моря; вдоль западного побережья Северной и Южной Америки они пролегают прерывающейся узкой полосой начиная от 50° с. ш. до 60° ю. ш. Область Арктического бассейна обладает низкой биомассой зоопланктона.

Существенной чертой распределения жизни в планктонной пленке является ее биологическая неоднородность в разных частях океана. Она проявляется прежде всего в неодинаковом распределении биомассы фитопланктона и зоопланктона. В то время как у фитопланктона наибольшие градации числа клеток приурочены к высоким широтам южного полушария, максимальные градации зоопланктона — к высоким, северным широтам. Резче выражена у зоопланктона циркумконтинентальная прибрежная полоса обогащения почти повсеместно, особенно вдоль Северной и Южной Америки, западного побережья Африки. Вблизи дивергенции в экваториальной полосе наблюдается весьма характерное соотношение биоформ: непосредственно в зоне дивергенции максимально обитает растительный планктон, в сторону от него — растительноядный зоопланктон, еще дальше в сторону — макропланктон; за ним скопления крупных рыб (см. рис. 2.6).

Очень важна пространственная дифференциация крупных таксономических единиц. Так, по определениям Н. В. Беляевой (1969), во взвесях и в осадках субтропических халистаз Тихого океана, бедных питательными солями, диатомеи не встречаются совсем либо единичны, тогда как на участках активного гидродинамического режима с обильной пищей они часты или развиты массово. Места, недоступные диатомеям по пищевым ресурсам, занимают известьвыделяющие организмы, что обусловливается, видимо, их меньшей потребностью в пище. Так, в субтропических конвергентных халистазах, где в осадках (и во взвеси) диатомеи единичны, кокколитофориды встречаются: в северной халистазе в количестве 3170 *кл/м*^{3} воды, в южной 15 500 (Семина, 1963); в экваториальной зоне число клеток 293 340. Иными словами, хотя известьвыделяющие формы в конвергентных халистазах и убывают, убыль их далеко не так резка, как у диатомей. То же у фораминифер. Если количество их в водах аридных зон (халистаз *II* и *III*) принять за единицу, то в соседних с ними гумидных зонах (умеренных и экваториальных) оно возрастает в 2—10 раз, а в высокоширотных (приантарктических) зонах сокращается в десятки раз (рис. 5.3).

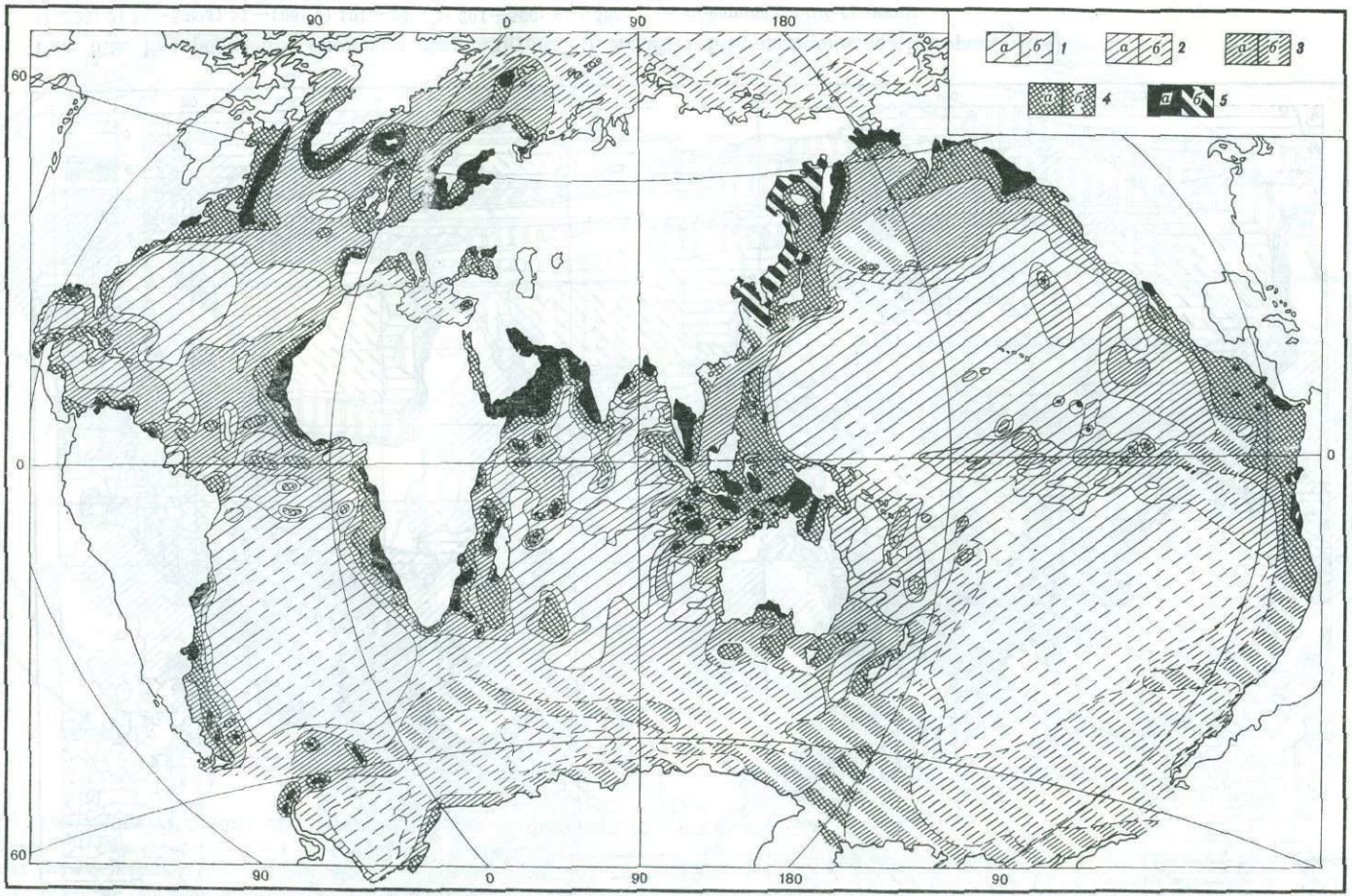


Рис. 5.1. Распределение первичной продукции (в *мг* С/*м*² в день) в Мировом океане (Кобленц-Мишке, 1965)
1) < 100; *2*) 100—150; *3*) 150—250; *4*) 250—500; *5*) >500; *а* — данные получены прямым методом; *б* — на основании косвенных данных

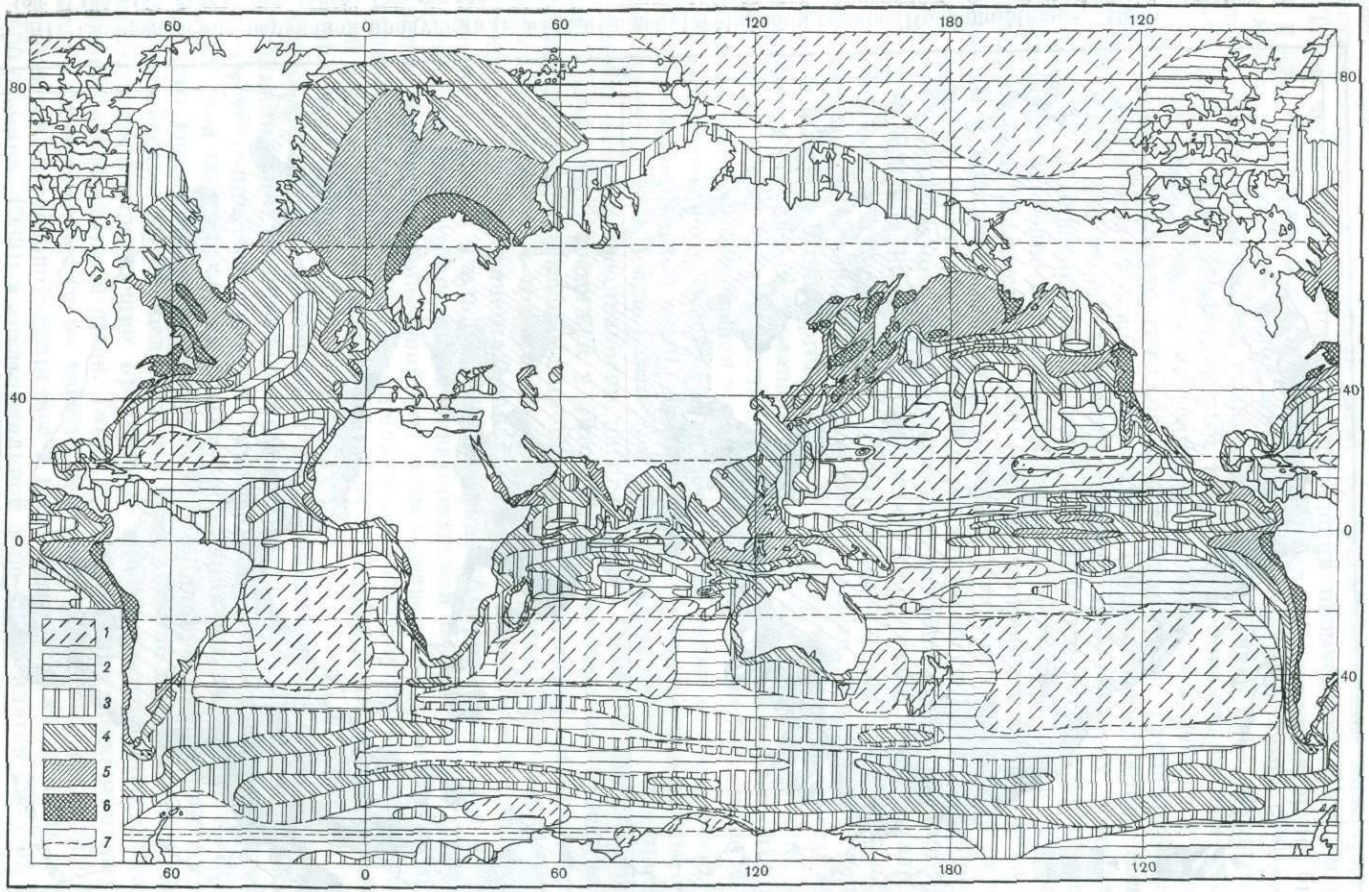


Рис. 5.2. Распределение биомассы зоопланктона (в *мг/м*^{3}) в Мировом океане (Богоров, 1974)

1) <25; *2*) 25—50; *3*) 51—100; *4*) 101—200; *5*) 201—500; *6*) >500; *7* — предполагаемые границы

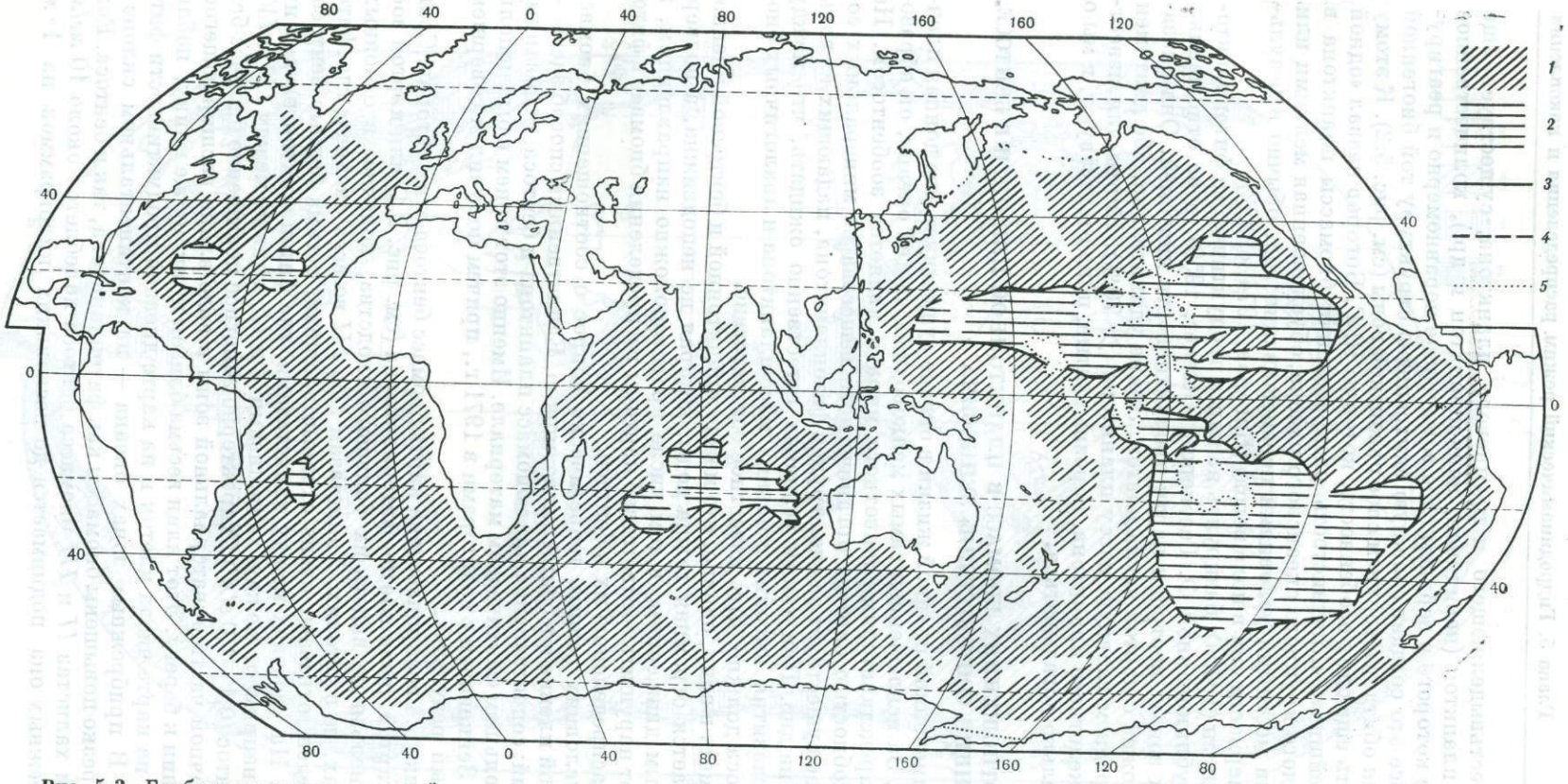


Рис. 5.3. Глубоководные донные трофические области (в пределах глубин более 3000 *м*)

1 — эвтрофные; *2* — олиготрофные; *3 — 4* — границы между ними: проведенные по весовому преобладанию детритоедов в тралловых уловах с учетом распространения основных систематических групп детритоедов в макробентосе, весовой характеристики макро- и мейобентоса, а также условий накопления и преобразования органического вещества поверхностном слое осадков (*3*); то же, но обеспеченные малым материалом (*4*); *5* — внешняя граница аккумулятивных шлейфов у островов и подводных горных сооружений

Кроме известьвыделяющего и кремневого планктона, существует еще бесскелетный планктон (перидинеи, нанкопланктон и др.), количественное распределение которого в верхнем слое воды также неравномерно и реагирует на пищу. Все это создает сложную внутреннюю структуру той биогенной взвеси, которая обитает в верхнем слое океанской воды (см. рис. 5.2). К этому нужно добавить еще одну особенность, которую В. Г. Богоров назвал «одной из характернейших»: «..пятнистость распределения биомассы планктона в пределах каждого крупного океанского района, обусловленная мелкими или значительными местными условиями перемешивания вод, обычно в результате неравномерности сил в поле ветра» (Богоров, 1974, с. 232).

А. П. Лисицын (1966а), базируясь на карте продуктивности фитопланктона за год, опубликованной Ф. Гесснером (Gessner, 1959), и на отношениях Si/C в разных зонах, построил карту продуктивности диатомей. Она оказалась очень схожей с картой числа клеток. Это не удивительно, ибо диатомеи образуют в среднем главную массу планктона ($> 70\%$). Карты для известкового и бесскелетного планктона, порознь взятые, пока отсутствуют, и мы о них можем только догадываться.

5.2. О СООТНОШЕНИЯХ БИОМАСС В ПЛАНКТОННОЙ ПЛЕНКЕ И В БЕНТОСЕ. «ПРИНЦИП СООТВЕТСТВИЯ» ЗЕНКЕВИЧА

Наряду с планктонной пленкой жизни в океане существует еще донная пленка — бентос. За исключением самых мелководных частей океана, он образован только представителями животного мира и является зообентосом. Не обладая способностью синтеза органического вещества из минеральных солей, зообентос существует за счет трупов фитопланктона, падающих из зоны фотосинтеза на дно. При таких условиях естественно ожидать, что между площадями развития высоких и низких масс планктона и аналогичных биомасс зообентоса должно быть известное соответствие.

Нужно иметь в виду, однако, что между планктонной и бентосной пленками располагается огромная толща воды, которая не неподвижна, а подвержена сложным движениям, в том числе противоположно направленным, и потому может нарушить соответствие картины распределения биомасс в фитопланктоне распределению их в бентосе.

В этих условиях решить теоретически вопрос о соотношениях биомасс в планктонной пленке и в бентосе невозможно. Единственный способ здесь — эмпирический: сопоставление карт биомасс планктона и бентоса, основанных каждая на большом фактическом материале. Именно этот прием и был использован Л. А. Зенкевичем с соавторами в 1971 г., причем получился совершенно отчетливый результат.

На рисунке 5.4 воспроизведена карта биомасс бентоса этих авторов. Сравнивая ее с картой числа клеток фитопланктона (см. рис. 2.1) или картой зоопланктона, нельзя не видеть их большого сходства, конечно, в основных, общих чертах, не в деталях. Халистазам *II* и *III* во всех океанах, где фитопланктон беден, отвечают очень сходные площади, весьма бедные бентосом ($<0{,}1$ *г/м*^{2}). На участках между халистазами, где фитопланктон развит интенсивнее (например, между халистазами *I* и *II*, а также между *III* и *IV*), богаче и бентос (0,1—1,0 *г/м*^{2}). Характерно заметное повышение биомасс бентоса в восточной части экваториальной зоны в виде клина, расширяющегося в направлении к берегу. Этот клин весьма близок к такому же клину, наблюдающемуся на карте числа клеток и на карте дневной продуктивности фитопланктона. В прибрежных зонах океана — на континентальном склоне и шельфе — резко повышены биомассы как фитопланктона, так и бентоса. Если на площади халистаз *II* и *III* биомасса бентоса колеблется около 10 *мг/м*^{2}, то в прибрежных она поднимается до нескольких килограммов на 1 *м*^{2}.

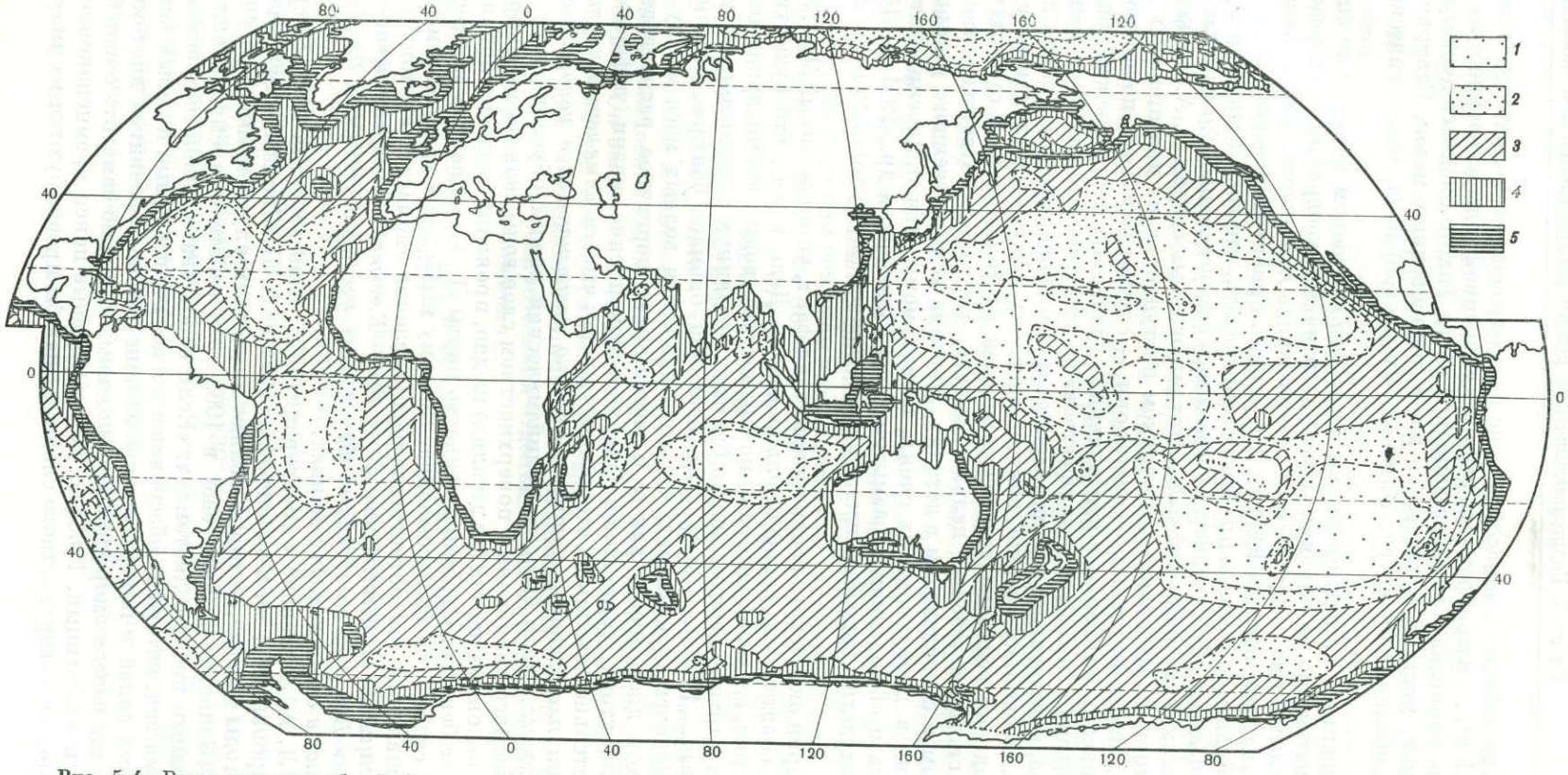


Рис. 5.4. Распределение общей биомассы бентоса (в *г/м²*) в Мировом океане (Зенкевич и др., 1971)

1) >0,05; *2*) 0,05—0,1; *3*) 0,1—1,0; *4*) 1,0—10; *5*) 10—50

В тропических районах биомасса обычно не превышает нескольких десятков граммов на 1 $м^2$, но в прибрежных районах умеренной зоны и северной части Атлантического океана и в северо-западной части Тихого биомасса достигает сотен граммов, местами и выше. То же в холодоводных морях Северного Ледовитого океана (Баренцево, Карское, Чукотское) и на Антарктическом шельфе.

Для описанного тяготения жизни к прибрежным зонам характерно еще, что проявляется оно на близких (почти идентичных) географических участках. В частности, оно отмечается на северо-западе Атлантики, северо-западе Тихого океана, юго-востоке Южной Америки, в приантарктической зоне.

Таким образом, с полным правом можно сказать, что *локализация биомасс бентоса в основных, общих чертах определяется распределением биомасс планктона в верхних слоях океанской воды.* Этот вывод и был сделан Л. А. Зенкевичем с соавторами. «Основным источником поступления на дно пищевых ресурсов для донных животных,— пишут они,— служит население поверхностных слоев океана, особенно в центральных, удаленных от побережий, районах. Естественно, что должно существовать известное соответствие между картиной количественного распределения жизни в поверхностных слоях и на дне океана. Поскольку, однако, влияние на донную фауну населения поверхностных вод опосредовано всей разделяющей их толщей вод с существующей в ней системой течений, нельзя ожидать, что такое соответствие может быть полным и совпадающим в деталях. Картина количественного распределения жизни в поверхностных слоях, по-видимому, может проецироваться на дне лишь в обобщенном и размытом виде» (Зенкевич и др., 1971, с. 186). Пожалуй, сходство даже большее, чем в осторожной формулировке Л. А. Зенкевича.

Для теории океанского осадконакопления факт, установленный Л. А. Зенкевичем с соавторами, исключительно важен. Дело в том, что существует представление, согласно которому поверхностные воды своими движениями разрушают картину распределения биомасс, созданную в планктонной пленке (Лисицын, 1977а). Карта распределения биомасс бентоса, созданная Л. А. Зенкевичем, доказывает, что хотя движения водных масс между поверхностью и дном океана как-то и деформируют первичное распределение биомасс планктона, созданное в поверхностной пленке жизни, деформации эти сравнительно невелики и второстепенны, так что *основные черты картины локализации планктонных биомасс уверенно распознаются в распределении биомасс бентоса.* Стало быть, гидродинамический режим, обусловивший размещение биомасс планктона в поверхностном слое воды, как бы проецируется в своих основных чертах (не деталях) на дно, проявляясь здесь в локализации биомасс бентоса. Огромная ценность карты Л. А. Зенкевича для теории океанской седиментации несомненна. Поэтому мы будем в дальнейшем называть установленное им соответствие распределения биомасс планктона и бентоса *«принципом соответствия» Зенкевича. Вместе с «гидродинамическим принципом» Богорова он образует фундамент учения о геохимии биогенных компонентов в океанских отложениях.*

Карта Л. А. Зенкевича с соавторами (1971) была известна А. П. Лисицыну и воспроизведена им в монографии 1974 г. А. П. Лисицын опубликовал в разные годы данные, которые являются частным случаем «принципа соответствия» Зенкевича. Так, еще в 1966 г. в работе о кремненакоплении А. П. Лисицын писал о диатомеях: «Если сопоставить положение основных зон подъема вод, которыми обеспечивается подача все новых и новых запасов питательных солей к поверхности, с зонами пышного развития диатомовых и обогащения взвеси аморфным кремнеземом, то можно заметить очень близкое сходство» (Лисицын, 1966а, с. 60). «Основные пояса кремненакопления, отмеченные для поверхностного слоя вод, как бы проецируются на дно» (там

же, с. 78). «Несмотря на сильное растворение взвешенного кремнезема при осаждении, *кремнистые пояса, обнаруженные на поверхности океана, всюду прослеживаются до дна даже при глубинах в 5 км и более* (курсив мой.— *Н. С.*). При этом поверхностного слоя донных осадков, или, другими словами, придонного слоя воды, достигает всего $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ часть количества кремнезема, продуцированного на поверхности» (там же, с. 195). Эти утверждения были повторены в 1976 г. и стали методом предложенной им реконструкции динамики поверхностной зоны в тропической зоне Атлантики за длительное время.

Аналогичные наблюдения сделаны над известьвыделяющим планктоном. В монографии, посвященной геохимии карбонатов и кремнезема в осадках Атлантического океана (Лисицын и др., 1977), можно прочитать следующее: «*Доказано, что количественное распространение и видовой состав планктонных карбонатных организмов* (в Мировом океане — *курсив мой.— Н. С.*) *без существенных смещений в пространстве проецируется после их гибели на дно*» (1977, с. 43). При этом, однако, раковинный материал растворяется в глубинных водах, и на глубинах 4500 *м* осадки становятся бескарбонатными Стало быть, принцип соответствия Зенкевича здесь сохраняет силу, но до определенных глубин, меньших ~4500 *м*.

Принцип соответствия Зенкевича позволяет считать гидродинамический подход в теории океанского литогенеза оправданным, правильным и потому имеющим обязательную силу [1]. Напомню, что в главе 2, рассматривая распределение минеральных взвесей в поверхностном слое воды (0—200 *м*), я пришел к заключению, что распределение это в основных чертах отвечает распределению числа клеток фитопланктона и, следовательно, контролируется гидродинамическим режимом этого слоя. А в главе 4 приведены достаточно убедительные данные, что локализация на дне, в осадках абсолютных масс терригенной кластики контролируется гидродинамическим режимом поверхностного слоя. Совершенно очевидно, что пространственные соотношения масс терригенной кластики на дне и в поверхностном слое подчиняются тому же принципу соответствия Л. А. Зенкевича, что и соотношения биомасс планктона и бентоса. Сфера действия этого принципа явно выходит за пределы собственно биоса. Ниже увидим еще другие примеры действия этого принципа. *Он имеет все основания стать общей закономерностью, контролирующей океанское осадкообразование вообще.*

Посмотрим, как рассмотренные черты локализации биоса, взятого в целом, отражаются на распределении отдельных его компонентов ($C_{орг}$, SiO_2, $CaCO_3$) в океанских отложениях.

5.3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $C_{орг}$ В ОСАДКАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО И ТИХОГО ОКЕАНОВ

В Атлантическом океане, по данным Е. М. Емельянова (1975а), содержание $C_{орг}$ в натуральном сухом осадке колеблется от 0,1 до 10%, но чаще всего от 0,2 до 2,5—3,0% (рис. 5.5). Содержание $C_{орг}$ 0,5—1% и 1,0—1,5% локализовано к северу от Ирландии, концентрации 0,5—1% протягиваются вдоль прибрежной части Южной Америки и особенно вдоль западного побережья Африки. Здесь местами встречаются значения $C_{орг}$ от нескольких процентов до 10—16%, как, например, между 20 и 30° ю.ш.; на этом участке присутствуют самые настоящие кремнисто-сапропелевые илы и к тому же в условиях совершенно нормального кислородного режима наддонной воды. Полосы повышенных содержаний $C_{орг}$ мористее повсеместно оконтуриваются зоной 0,25—0,5% $C_{орг}$, эта же градация протягивается в экваториальной области между Аф-

[1] Подробнее см.: Н. М. Страхов, 1978б.

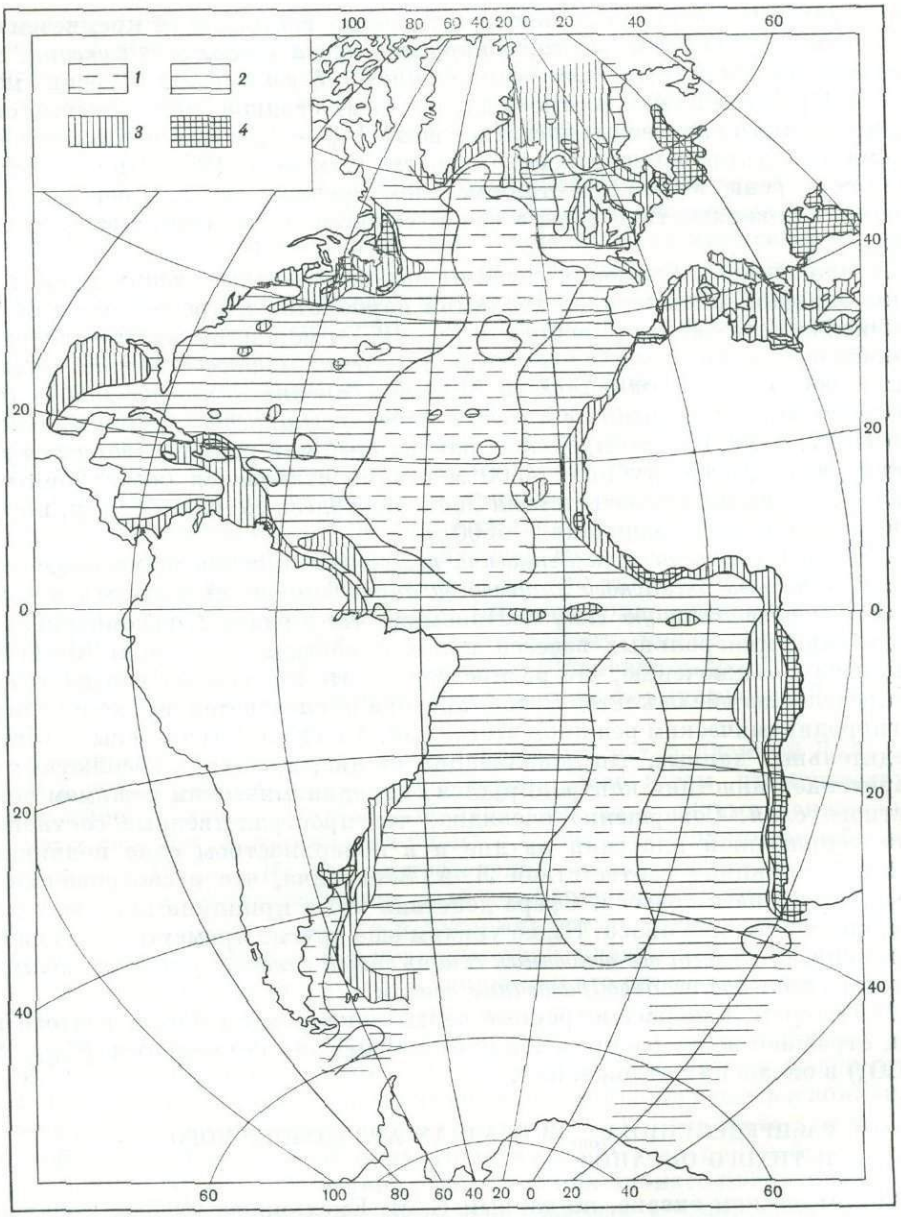


Рис. 5.5. Распределение $C_{орг}$ в осадках Атлантического океана (в % на бескарбонатное вещество) (Емельянов, 1975а)

1) <0,25; *2*) 0,25 —0,5; *3*) 0,5 —1; *4*) >1

рикой и Южной Америкой. Внутри нее отмечаются пятна более высокого содержания $C_{орг}$ (0,5—1%) вдали от берега. Эта соединительная экваториальная полоса смещена к северу относительно экватора. Центральные части океана, отвечающие субтропическим конвергентным халистазам, обладают минимальным $C_{орг}$ (<0,25%).

Сопоставляя эту карту с картой продуктивности планктона (см. рис. 5.1), нетрудно видеть их весьма близкое сходство в основных чертах. Все участки повышенных и высоких содержаний $C_{орг}$ в натуральном осадке океана хорошо

совпадают с зонами повышенной и высокой продуктивности планктона, области минимальных величин $C_{орг}$ в осадке отвечают районам минимальной продуктивности. Даже сдвинутость экваториальной полосы между Америкой и Африкой на карте $C_{орг}$ повторяется на карте продуктивности планктона.

Аналогичные соотношения легко устанавливаются и в Тихом океане. На карте распределения $C_{орг}$ (рис. 5.6), составленной Е. А. Романкевичем (1970), бросаются в глаза прежде всего две огромные области с $C_{орг} < 0{,}25\%$. Одна лежит между 10 и 30° с.ш., другая, южная, между 5—10° с.ш. и 60° ю.ш. Первая отвечает области наименьшей продуктивности фитопланктона в северной антициклонической халистазе, вторая — полосе наименьшей продуктивности в южной халистазе. Не совсем точное совпадение объясняется тем, что карта продуктивности (за день) дает как бы моментальный снимок этого процесса, а карта $C_{орг}$ в верхнем слое осадка — суммарный результат накопления органического вещества за многие сотни и даже тысячи лет, в течение которых локализация минимальной продуктивности, конечно, несколько менялась, то расширяясь, то сужаясь. Эту оговорку всегда необходимо иметь в виду, когда процессы в поверхностном слое воды пытаются привлечь для истолкования распределения элементов в осадках.

Между двумя зонами минимума $C_{орг}$ в пелагиали океана располагается экваториальная зона с содержанием $C_{орг}$ 0,25—0,50%. Она лежит между 15° с.ш. и 8° ю.ш. и имеет вид двух языков, идущих с востока на запад. Эта полоса отвечает зоне повышенной продуктивности фитопланктона, а именно 100—150 и 150—250 *мг/м*^{2} за день. На карте гидродинамического режима она приходится в общем на сложную зону экваториальных пассатных течений и противотечений, здесь — особенно в восточной части полосы — имеет место дивергенция глубинных вод, порождающая повышенную продуктивность.

По периферии океана содержание $C_{орг}$ в осадке увеличено и образует две, местами три, концентрических полосы: 0,5—1,0% и 1—1,5%, кое-где маленькими участками даже 1,5—2%. В рельефе дна эти периферические полосы отвечают краю океанского дна, глубоководным желобам, континентальному склону. На нижней части шельфа концентрация $C_{орг}$ падает, что связано, по Е. А. Романкевичу (1970), с повышенными здесь скоростями движения воды. На карте продуктивности фитопланктона периферическая зона повышенных и высоких содержаний $C_{орг}$ соответствует продуктивности 250—500 и свыше 500 *мг/м*^{2} в день. Характерно, что и на карте осадков, и на карте содержаний $C_{орг}$ отмечаются более высокие показатели на востоке, чем на западе океана. Общей является и другая особенность: продуктивность фитопланктона и содержание $C_{орг}$ в осадках северной приполярной зоны выше, чем в соответственной приантарктической полосе.

Итак, общая картина распределения процентных содержаний $C_{орг}$ в осадках Атлантического и Тихого океанов довольно хорошо воспроизводит локализацию биомассы и продуктивности планктона в верхнем 100-метровом слое его воды, особенно если учесть, что сопоставляются явления разной длительности. В цепи взаимосвязей — гидродинамика поверхностного слоя воды → биомасса планктона → продуктивность фитопланктона — появляется новое звено: процентное содержание органического вещества в осадках.

Большой интерес представляет вопрос о распределении абсолютных масс $C_{орг}$ и о том, насколько сходно оно с локализацией его процентных содержаний? К сожалению, материала для суждения об этом меньше, чем для терригенного компонента, и касается он только Японского профиля (табл. 5.1).

Средние абсолютные массы $C_{орг}$, вычисленные по зонам профиля, показывают характерную кривую, которая максимально приподнята в зоне *I* (см. главу 3), затем последовательно понижается в зоне *II*, в переходной зоне *III* и в эвпелагических глинах (зона *IV*). Совершенно такую же кривую, но более сглаженную, дает и процентное содержание $C_{орг}$ в тех же зонах. Последнее,

Таблица 5.1. Распределение абсолютных масс и процентных содержаний обломочного материала, $C_{орг}$ и $SiO_{2\,аут}$ на Японском профиле

Номер станции	Абсолютная масса $SiO_{2\,аут}$, г/см²	Абсолютная масса $C_{орг}$, г/см²	$C_{орг}$, %	$SiO_{2\,аут}$, %	Зона
59	11,91	1,39	0,34	2,32	*I*
58	31,25	4,07	1,59	10,63	
60	20,18	3,24	0,99	6,17	
61	21,97	2,63	0,67	5,59	
Среднее	21,33	3,0	0,87	6,18	
62	37,25	3,13	1,29	15,33	*II*
63	38,69	2,08	0,77	14,33	
64	23,74	2,54	0,95	8,89	
66	19,10	1,53	0,54	6,82	
Среднее	29,8	2,32	0,90	11,34	
68	13,84	1,23	0,51	5,73	*III*
67	12,57	0,72	0,31	5,44	
71	11,33	0,14	0,80	6,41	
Среднее	12,58	0,70	0,54	5,86	
72	2,20	0,29	0,25	1,88	*IVa*
74	1,18	0,20	0,36	2,10	
Среднее	1,69	0,25	0,30	2,0	
75	0,26	0,03	0,18	1,74	*IVб*
76	0,48	0,02	0,12	2,77	
77	0,30	0,02	0,50	1,47	
Среднее	0,35	0,023	0,27	1,99	

следовательно, правильно, но в смягченной форме отражает одновременные изменения абсолютных масс органического вещества в осадке. Если так, то мы вправе допустить, что аналогичные изменения будут, вероятно, иметь место и на других профилях и вообще карта процентных содержаний $C_{орг}$ в общих чертах воспроизводит изменения на площади абсолютных масс органического вещества. В частности, высоким содержаниям $C_{орг}$ по периферии океана, вероятно, везде в большей или меньшей степени соответствуют высокие его абсолютные массы, антициклонические области с низким процентом $C_{орг}$ содержат и низкие абсолютные массы органического вещества и т. д.

Такое соответствие двух карт свойственно, как будет показано ниже, только океанским бассейнам и никаким другим и обусловлено оно огромными их размерами и вытекающей отсюда локализацией планктона в верхней зоне фотосинтеза океана.

Общая цепь взаимосвязанных явлений приобретает теперь свой полный вид: гидродинамический режим поверхностного слоя воды → биомасса планктона → продуктивность фитопланктона → % содержания $C_{орг}$ в осадках → абсолютные массы органического вещества в осадках.

Для практических целей эта цепь имеет огромное значение, ибо прямо указывает области океана, где шли в прошлом процессы нефтеобразования и готовится сейчас необходимая для них исходная масса органического вещества.

Годичная продукция $C_{орг}$ в Мировом океане колеблется по разным оценкам от $37 \cdot 10^9$ до $75 \cdot 10^9$ *т* (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Годовая продукция $C_{орг}$ в Мировом океане (по разным оценкам)

Сырой вес, *т*	Сухой вес, *т*	$C_{орг}$, *т*	Автор
$550 \cdot 10^9$	$110 \cdot 10^9$	$(45 \div 46) \cdot 10^9$	В. Г. Богоров (1971)
$(445 \div 455) \cdot 10^9$	$(90 \div 95) \cdot 10^9$	$(37 \div 38) \cdot 10^9$	E. Stielman-Nielson, E. Jenson (1957)
$400 \cdot 10^9$	$100 \cdot 10^9$	$42 \cdot 10^9$	П. А. Моисеев (1969)
—	—	$(37 \div 75) \cdot 10^9$	Г. Г. Винберг (1960)
—	—	$38 \cdot 10^9$	Б. А. Скопинцев (1971)

Вспомним, что поступление терригенного материала с континента во всех видах составляет $25 \cdot 10^9$ *т*. Из данных табл. 5.2 вытекает, что органическое вещество в сухом весе, продуцированное фитопланктоном, намного превосходит терригенный сток — ситуация поразительная! Казалось бы, в таких условиях в осадках должно было накапливаться много $C_{орг}$. Между тем, как мы только что видели, процентное содержание $C_{орг}$ даже в прибрежных отложениях, где генерируется главная масса органического вещества, обычно не превосходит 2—2,5%, в пелагических же отложениях оно совсем мизерно, 0,1—0,25%. Совершенно очевидно, что подавляющая масса продуцированного органического вещества распадается в пределах самой водной массы, не доходя до дна. Естественно выяснить, какая же часть продукции захороняется?

По разным оценкам в пелагических областях захороняются сотые доли процента от продукции, в прибрежных — больше. В целом же по океанам ежегодно дна достигает $(1 \div 3) \cdot 10^9$ *т* $C_{орг}$ или примерно 5—15% от первичной продукции (по другим данным 2—25%).

Существенна сама динамика минерализации, ибо она вскрывает причину сходства распределения $C_{орг}$ в планктонной пленке и в осадке. Как видно на рис. 5.7, главной зоной разрушения отмерших клеток планктона являются верхние 50—100 *м* воды, на больших глубинах разрушение почти приостанавливается либо происходит чрезвычайно медленно, особенно в зоне умеренных и высоких широт северного полушария. При такой динамике процесса масса (M), достигнувшая дна в любой его точке (или площади), будет определяться формулой $M = k\,(M_0/h)$, где M_0 — масса живого вещества в планктонной пленке над данной площадью (точкой) дна; h — мощность наддонной воды; k — коэффициент пропорциональности.

На профиле от берега к центру халистаз исходная величина M_0 в каждой отдельной точке в зоне активного гидродинамического режима, как мы знаем, больше M_0 в точках над халистазами. Величина же h в активной зоне всегда меньше соответствующей величины в области халистаз. Отсюда массы M, достигающие дна и входящие в состав осадка, в зоне активного гидродинамиче-

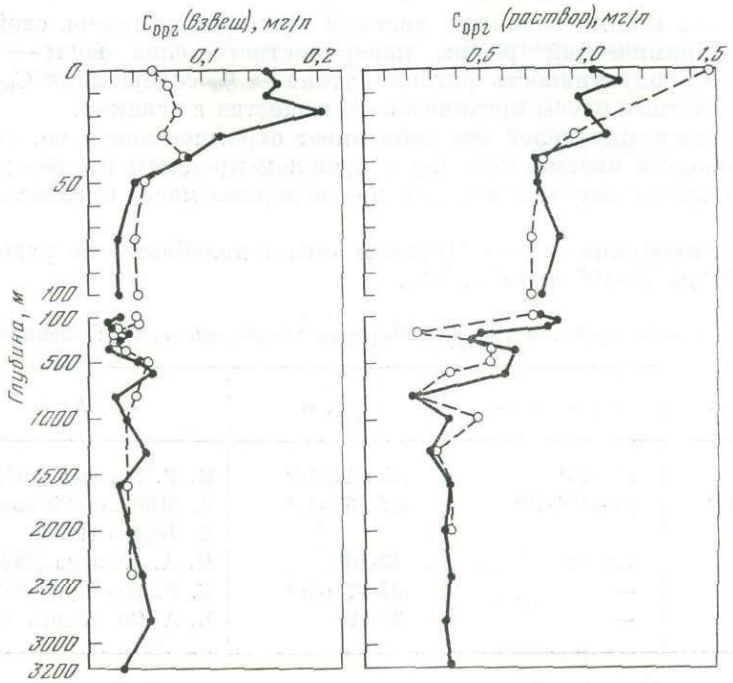


Рис. 5.7. Вертикальное распределение взвешенного и растворенного $C_{орг}$ в северо-западной части Индийского океана (Menzel, 1964) (по данным двух станций)

ского режима всегда больше (и в ряде случаев значительно), чем соответствующая величина M в области халистаз. Стало быть, циркумконтинентальная зона повышенной биомассы и продуктивности биоса и «биологическая пустыня» в халистазах найдут адекватное отражение в содержаниях $C_{орг}$ *в океанских отложениях. То же относится к северному, экваториальному и* южному широтным поясам. Их продуктивность (биомасса) в планктонной пленке (M_0) выше, чем продуктивность в халистазах, толща же наддонной воды либо равна по мощности толще халистатической, либо меньше ее. В обоих случаях масса $C_{орг}$, достигающая дна и входящая в состав осадка в широтных поясах, будет больше, чем в осадках халистатических областей. В *общем же итоге динамика распада органического вещества в наддонной* воде с неизбежностью приводит к тому, что схема распределения его в планктонной пленке и в донных отложениях в главных своих чертах (а иногда и в деталях) совпадают. Осадки, так сказать, наследуют ту картину распределения их масс, которая имеется в планктонной пленке, генерирующей $C_{орг}$. Но в то же время имеется и характерное видоизменение унаследованной схемы: *в пелагических областях разрушение исходного* $C_{орг}$, *значительно больше, чем в прибрежных*. Отсюда — резко выраженное тяготение $C_{орг}$ именно *к прибрежной*, сравнительно узкой зоне и оскудение в пелагиали. Пересчитав на *т/км*^{2} в год массы $C_{орг}$ в осадках голоцена, рассчитанные Д. Е. Гершановичем с соавторами (1974) для основных морфометрических единиц океана, получим, что на шельфе откладывалось 0,9 *т/км*^{2}·*год*, на континентальном склоне 4,3, а на океанском ложе всего 0,021 *т/км*^{2}·*год*.

Но органическое вещество накапливается в осадке не только за счет жизнедеятельности биоса, но и за счет сноса с континентов, в составе взвешенного материала, в котором достигает 1—2%. Отсюда естественно встает вопрос о количественных соотношениях автохтонной и аллохтонной органической

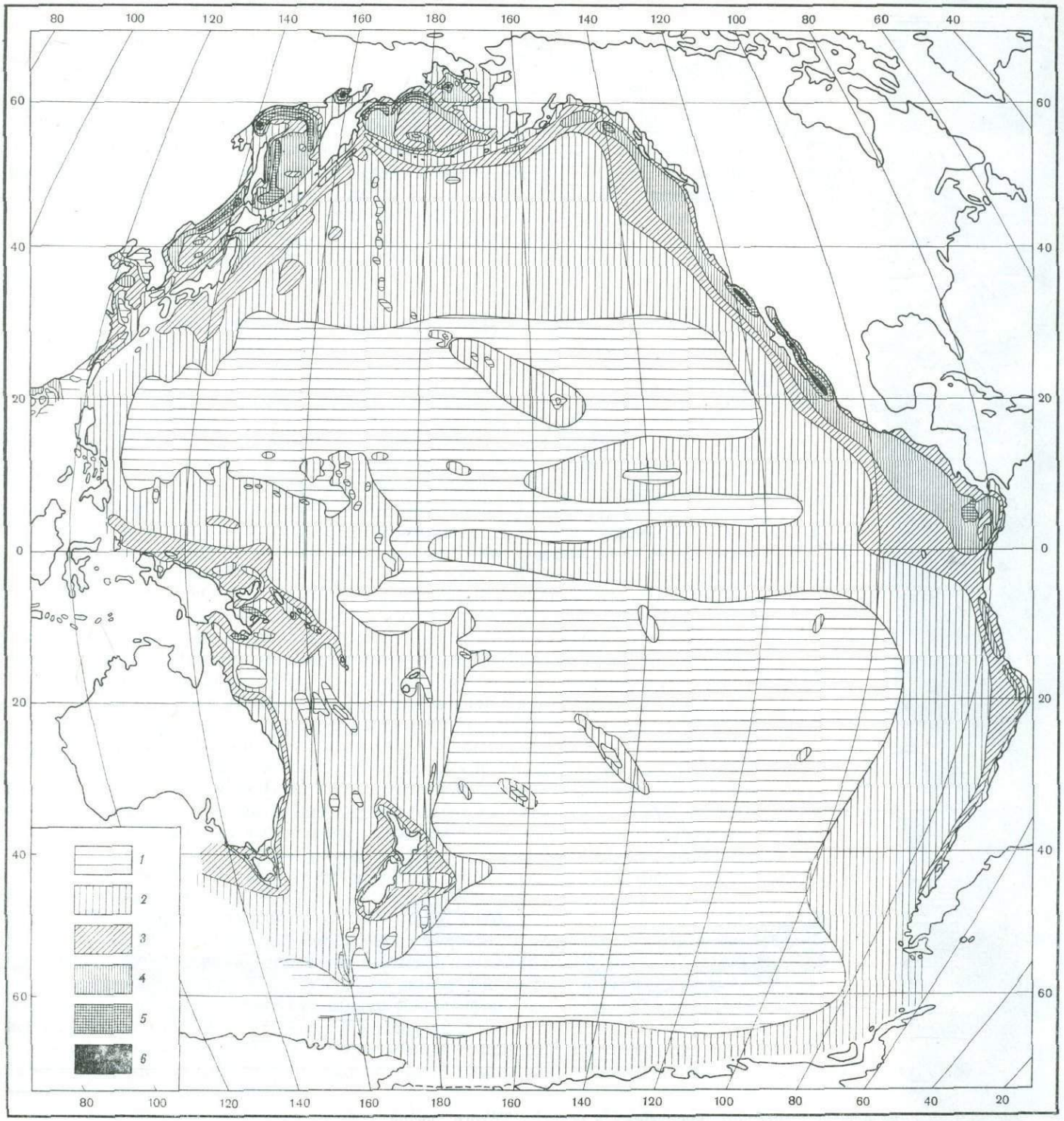


Рис. 5.6. Распределение $C_{орг}$ в поверхностном слое осадков Тихого океана (в %) (Романкевич, 1970)

1) <0,25; *2*) 0,25—0,50; *3*) 0,5—1; *4*) 1—1,5; *5*) 1,5—2,0; *6*) >2,0

Заказ № 1968

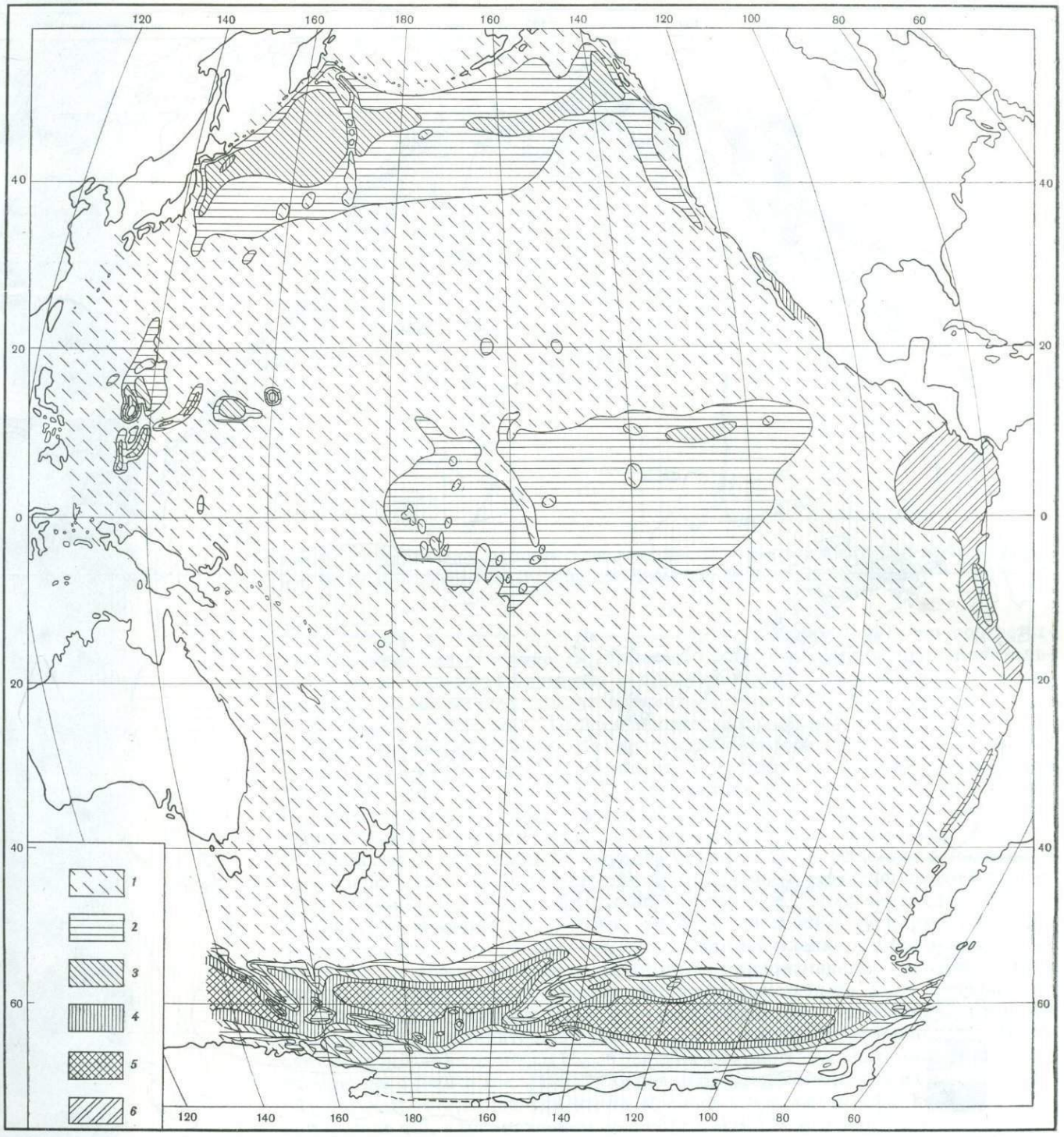


Рис. 5.9. Распределение аморфного кремнезема в осадках Тихого океана (в % на бескарбонатное вещество) (Лисицын, 1970)

1) <5; *2*) 5—10; *3*) 10—30; *4*) 30—50; *5*) >50; *6*) диатомовые илы Перуанского апвеллинга (данные автора)

массы в океанских осадках. Не вдаваясь в детали подсчетов, произведенных Ю. А. Богдановым с соавторами (1971), отметим лишь вывод их, что «...по сравнению с первичной продукцией фитопланктона в Мировом океане [$(35 \div 70)\cdot 10^9$ *т* $C_{орг}$] поставка аллохтонного органического вещества ($0{,}4\cdot 10^9$ *т* $C_{орг}$) не превышает 1%. Хорошим подтверждением второстепенного значения органического вещества, приходящего с суши, является почти полное отсутствие в мелководных осадках хлорофилла В — специфического представителя наземной флоры. Вместе с тем эти осадки имеют высокое содержание хлорофиллов А и С, типичных для фитопланктона» (там же, с. 53). В 1975 г. эта оценка была пересмотрена Е. А. Романкевичем, и доля аллохтонного $C_{орг}$ увеличена до 6,5% от общей массы органического вещества (Романкевич, 1975).

5.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $SiO_{2\,аут}$ В ОСАДКАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО И ТИХОГО ОКЕАНОВ

Содержание $SiO_{2\,аут}$ в океанских отложениях резко повышено сравнительно с содержанием $C_{орг}$. Если амплитуда концентраций $C_{орг}$ укладывается в рамки 0,1—5%, то для SiO_2 эти количества образуют самую низкую градацию содержаний, реальная же амплитуда простирается от 1—2 до 50% и больше.

В поверхностных водах океанов и морей SiO_2 содержится обычно в пределах 0,5—0,6 *мг/л*, редко выше, вглубь его количества растут до 2—3 *мг/л*, иногда больше. Для оценки состояния кремнезема в океанских водах важно знать, что растворимость SiO_2 в дистиллированной воде составляет около 100—120 *мг/л*, причем в интервале pH 3—8 мало зависит от последнего (Krauskopf, 1956; Okamoto et al., 1957). Весьма мало изменяется растворимость SiO_2 и в морской воде сравнительно с дистиллированной. Из этих данных совершенно очевидно, что кремнезем находится в морской воде в состоянии резкого недосыщения и осаждение его из воды не происходит. Оно возможно только биогенным путем, что в настоящее время бесспорно доказано как изучением форм нахождения SiO_2 во взвесях, полученных из океанской воды, так и в самом осадке. «Весь аморфный кремнезем, находящийся во взвеси,— пишет А. П. Лисицын,— исключительно биогенный. Никаких иных его форм, которые позволили бы предположить осаждение или поступление из вулканических очагов или каких-либо других источников, не обнаружено» (Лисицын, 1966а, с. 47). «Даже близ действующих вулканических очагов вся взвесь состояла из органогенного кремнистого материала. Частицы кремнезема, имеющие коллоидные размеры, как показывает их изучение под электронным микроскопом, состоят из тончайших обломков панцирей кремневых организмов. Они обычно образуются путем дробления или растворения более крупных обломков и быстро растворяются, так как с ростом дисперсности быстро растет и их растворимость» (Лисицын, 1970, с. 12).

Набор кремневыделяющих организмов невелик: диатомовые и кремнежгутиковые водоросли, радиолярии, губки, роль последних ничтожна, и практически кремневыделение осуществляется планктонными организмами, в частности фитопланктоном, среди которого решающая роль принадлежит диатомовым (свыше 75% экстрагируемой массы SiO_2).

При биогенном осаждении SiO_2 естественно ожидать, что карта процентных содержаний этого компонента в осадках будет в значительной мере близка к карте распределения $C_{орг}$.

В Атлантическом океане, по данным Е. М. Емельянова (1975а), вырисовываются три пояса повышенного содержания $SiO_{2\,аут}$, особенно отчетливо проступающие при пересчете на бескарбонатное вещество осадка (рис. 5.8). Северный локализуется между о. Исландия и примерно 45° с.ш. Содержание SiO_2 здесь главным образом 5—10%, но внутри этой градации лежит пятно

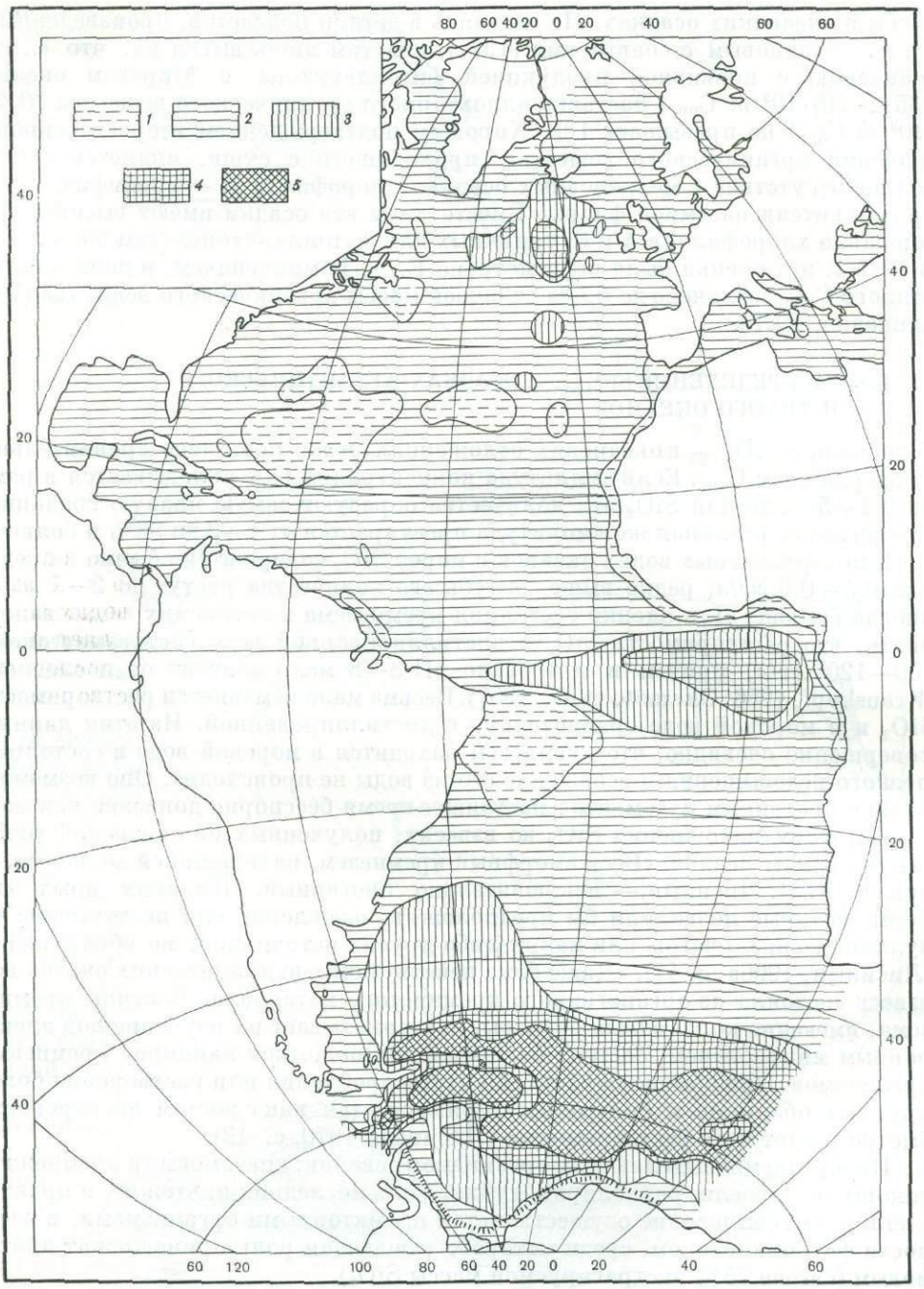


Рис. 5.8. Распределение аморфного кремнезема в осадках Атлантического океана (в % на бескарбонатное вещество) (Емельянов, 1975а)

1) <1; *2*) 1—5; *3*) 5—10; *4*) 10—30; *5*) >30

с градацией 10—30%. Второй, более значительный по площади, — экваториальный пояс, он начинается в Гвинейском заливе, у побережий Африки и протягивается на запад почти до Южной Америки. Здесь также развита главным образом градация 5—10% SiO_2, но в восточной половине полосы имеется и более высокая, 10—30%; область накопления SiO_2 располагается асимметрично относительно экватора, будучи сдвинута к югу от него. Третий и самый обширный пояс кремненакопления — южный, приантарктический, между 42° ю. ш. и Антарктикой. Содержание кремнезема здесь главным образом 10—30% и более. Между поясами находятся обширные площади океанского дна, в осадках которых SiO_2 1—5% и менее (на отдельных участках <1%).

Своеобразную особенность карты процентных содержаний кремнезема в Атлантике составляет отсутствие циркумконтинентальной зоны обогащения, весьма отчетливо и характерно выступающей на карте $C_{орг}$. Единственным исключением является небольшой участок шельфа Африки около 20° с.ш. Здесь высокое содержание SiO_2 совпадает с высоким же содержанием $C_{орг}$ (диатомовые сапропелевые илы) (Емельянов, 1973а; Сенин, 1968; Батурин, 1969).

В Тихом океане распределение аутигенного кремнезема очень напоминает картину его распределения в Атлантическом океане (рис. 5.9). Отчетливо различаются те же три пояса аутигенного кремненакопления: южный (приантарктический), экваториальный и северный. В южном содержание $SiO_{2\,аут}$ колеблется от <10 до 50—70%. Экваториальный пояс не сплошной, а состоит на западе из отдельных пятен кремнистых осадков, которые в восточной части зоны сливаются в широкую область с концентрацией кремнезема 5—10%. Более высокие содержания локализованы в западной части зоны, но это отдельные пятна небольшой протяженности. Северный пояс обнимает широкую зону к югу от Охотского и Берингова морей, протянувшуюся от о. Хонсю до Ванкувера. Южная граница пояса совпадает с границей течений Куросио и Северного тихоокеанского. В циркумконтинентальной зоне в Беринговом море максимальное содержание SiO_2 достигает 37,1%, в Охотском 56%, в Японском кремнезем обогащает осадки только северной части моря (23%). В зоне южнее краевых морей содержание SiO_2 не превышает 10—30%. Восточная циркумконтинентальная зона развита слабо и прослеживается только вдоль Северной и Южной Америки в виде отдельных, иногда крупных, пятен с содержанием 5—30% SiO_2.

При сопоставлении карты распределения SiO_2 в Тихом океане с картой распределения $C_{орг}$ (см. рис. 5.6) нетрудно видеть как черты сходства, так и ясные черты различия. Сходство состоит в том, что на обеих картах выступают три пояса накопления: северный, экваториальный и южный. Но по карте распределения $C_{орг}$ накопления в северном поясе (включая и краевые моря) превосходят по интенсивности накопления пояса южного, очень слабо выраженные, на карте распределения SiO_2 соотношения прямо противоположные: южный пояс резко выступает вперед как накопитель кремнезема сравнительно с северным. Экваториальный пояс на карте распределения $C_{орг}$ имеет вид двух клиньев, выступающих с востока на запад и наиболее широких в восточной части, где они смыкаются с прибрежной полосой. На карте распределения SiO_2 этот пояс выглядит как широтно вытянутая полоса, выклинивающаяся по направлению и к западной, и к восточной прибрежным зонам. На карте распределения $C_{орг}$ отчетливо вырисовываются циркумконтинентальные западная и восточная полосы повышенных содержаний органического вещества, соединяющие северный и южный пояса, на карте распределения SiO_2 циркумконтинентальная зона намечается только по северо-западной части океана.

Каков механизм кремненакопления в океанских осадках? А. П. Лисицын предложил в 1966 г. следующую концепцию. «Только в строго

определенных местах Мирового океана существуют особые условия циркуляции — поступление глубинных вод к поверхности (дивергенция). Грубо говоря, существуют три основных глобальных зоны дивергенции: наиболее ярко выраженная антарктическая дивергенция, дивергенция северного полушария (выраженная гораздо слабее, особенно в Атлантическом океане) и, наконец, экваториальная. Кроме этих основных планетарных зон имеются еще и местные области поднятий вод у берегов материков (западные побережья Африки, Южной Америки, Австралии и т. д.) (Лисицын, 1966а).

«Если сопоставить положения основных зон подъема вод, которыми обеспечивается подача все новых и новых запасов питательных солей к поверхности, с зонами пышного развития диатомовых и обогащения взвеси аморфным кремнеземом, то можно заметить очень близкое сходство» (там же, с. 60).

«Несмотря на сильное растворение взвешенного (биогенного.— *Н. С.*) кремнезема при осаждении, кремнистые пояса, обнаруженные на поверхности океана, всюду прослеживаются до дна при глубинах в 5 *км* и более. При этом поверхностного слоя донных осадков или, другими словами, придонного слоя воды достигает $^1/_{10}$—$^1/_{100}$ часть количества кремнезема, продуцированного на поверхности» (там же, с. 87). Трудно изобразить более отчетливо роль гидродинамического процесса в формировании современных океанских кремнистых отложений, чем это сделано в приведенной цитате.

В 1977 г. А. П. Лисицын опубликовал карту скоростей седиментации SiO_2 в *г/см*^{2} за 1000 лет во всех трех океанах (рис. 5.10). На ней также выступает гидродинамическая зональность, уловленная еще в 1966 г., но слабее, чем в схеме 1966 г. Очень отчетливо видна зона, связанная с антарктической дивергенцией и более слабая — с северной дивергенцией, совсем не выдается полоса экваториальная. Кремненакопление здесь находится на уровне всего 0,01—0,1 *г/см*^{2} за 1000 лет, так что для более четкого проявления экваториального пояса А. П. Лисицын применял специальный прием графического усиления [2].

На карте выявляется ряд новых черт кремненакопления. Очень ясно обрисовываются минимальные скорости ($<$0,01 *г/см*^{2} за 1000 лет) во всех пяти халистатических областях, правда, с небольшими отклонениями от очертаний современных халистаз, что вполне закономерно. Гидродинамически халистазы *II* и *III* — это области пассивного режима с весьма ослабленным, практически отсутствующим вертикальным перемешиванием воды. Оно заменяется здесь латеральным сгоном воды из периферических областей халистаз и прилежащих циркулярных течений; эти воды содержат ничтожные остаточные массы азота и фосфора после утилизации их в течениях.

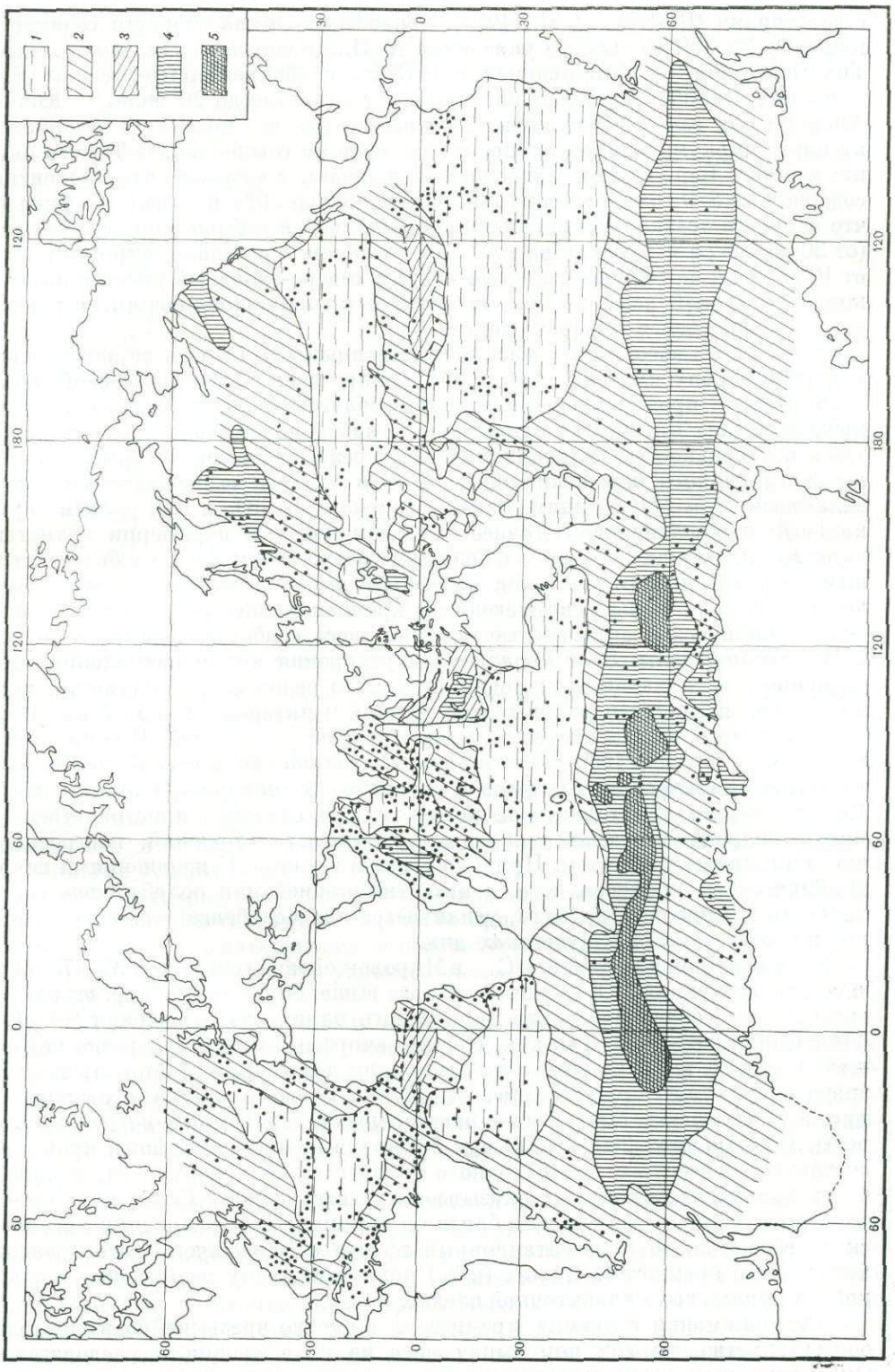
Халистатические области в Атлантическом, Тихом и в северной части Индийского океанов окружены полосами или участками более высоких скоростей кремненакопления в 0,01—0,1 *г/см*^{2} за 1000 лет, отвечающими периферической части халистаз и циркумконтинентальной гидродинамически активной зоне. В некоторых местах, впрочем, минимальные значения SiO_2 показаны непосредственно у берега. Такое явление обусловлено в одних случаях недостатком данных, в других — пропуском их; последнее касается почти всей прибрежной части Тихого океана вдоль Южной Америки. В области, отвечающей, например, побережью Центральной Америки на карте К. Бострома

[2] Подробнее см.: Н. М. Страхов, 1978а.

→

Рис. 5.10. Абсолютные массы аморфного кремнезема в донных отложениях Мирового океана [в *г/см*^{2} за 1000 лет или (в скобках) в *т/км*^{2}·*год*]

1) $<$0,01 ($<$0,1); *2*) 0,01—0,1 (0,1—1); *3*) 0,05—0,1 (0,5—1) (выделено только в экваториальном поясе); *4*) 0,1—0,5 (1—5); *5*) $>$0,5 ($>$5)


1
2
3
4
5
30
0
30
60
120
180
120
60
0
60
60
30
0
30
60

с соавторами (Boström et al., 1973), показаны высокие скорости седиментации SiO_2 (> 150 *мг/см*^{2}), не указанные А. П. Лисицыным. На карте осадков Тихого океана, опубликованной в 1973 г., слабокремнистые осадки (SiO_2 примерно 5—30%) показаны на участке от экватора до 20° ю.ш., у Южной Америки они также пропущены. Еще важнее то, что полностью пропущено на карте циркумконтинентальное накопление на северо-западе Тихого океана: в морях Беринговом, Охотском и Японском. Учитывая, что процентные содержания SiO_2 здесь значительны и велики (до 50% и выше), а также то, что скорости осадконакопления также выше, чем в северном широтном поясе (от 30 до 100 *см* и >100 *см* за 1000 лет, тогда как в северном широтном поясе от 10 до 30 *см* за 1000 лет), следует считать северо-западный участок циркумконтинентальной зоны весьма интенсивно кремненакопляющим, вероятно, даже больше, чем в северном поясе.

Хотя карта абсолютных масс SiO_2 (Лисицын, 1977а) еще не завершена и содержит пропуски, она ценна, ибо конкретнее, богаче словесной схемы 1966. В карте проявились новые крупные области кремненакопления, причем каждая из них отличается одновременно как градациями содержаний SiO_2, так и интенсивностью гидродинамического режима в разных формах, особенно вертикального перемешивания вод. Эти области выстраиваются в ряд: *халистазы II и III* с минимальным содержанием SiO_2 и ничтожным вертикальным перемешиванием (точнее — сгоном воды из периферии халистаз): *циркумконтинентальные зоны* с большим содержанием SiO_2 и с более активным гидрологическим режимом; *широтные пояса — экваториальный, северный и южный* — со все усиливающимся кремненакоплением и со все большей гидродинамической активностью. Именно здесь «работают» дивергенции все возрастающей силы. Этот параллелизм ускорения кремненакопления одновременно с активизацией гидродинамического режима и, в частности, перемешивания является исключительно важной и интересной чертой карты абсолютных масс, ибо делает ее *полностью гидродинамической*. И если словесную характеристику 1966 г. можно назвать только самой общей схемой работы гидродинамического процесса в океанском кремненакоплении, то карту 1977 г. следует трактовать как конкретную и сложную пространственную модель гидродинамической генерации кремнистых отложений, построенную чисто эмпирическим путем. Принцип модели простой. С изменениями гидродинамического процесса, т. е. с интенсификацией или ослаблением вертикального перемешивания воды, усиливается или ослабевает кремнеобразование на соответствующих участках дна.

Если первичная продукция $C_{орг}$ в Мировом океане составляет 35—75 млрд. *т/год*, то продукция $SiO_{2\ аут}$ почти в 2 раза выше, 80,5—161,0 млрд. *т*, как это вытекает из характерного для диатомового планктона отношения $SiO_2/C_{орг}$ (Лисицын, 1966, 1974). Так как, однако, аморфный кремнезем резко недосыщает морскую воду, то тотчас по отмирании диатомовых клеток начинается значительное его растворение. Динамика этого процесса отражена на рис. 5.11. Особенно быстро идет растворение в верхнем 100-метровом слое воды. На глубинах 2000—4000 *м* и более взвешенный аморфный кремнезем составляет менее $^1/_{10}$ от его исходного количества на поверхности, основная часть панцирей диатомовых оказывается растворенной. Так как динамика растворения кремнезема весьма близка к динамике минерализации органического вещества, то седиментационный эффект ее идентичен. Распределение аутигенного кремнезема в илах (в %) повторяет схему размещения первичной продукции его в планктонной пленке.

Для понимания геохимии кремнезема в океане чрезвычайно важно одно обстоятельство, до сих пор выпадавшее из поля зрения исследователей. Океанская вода резко недосыщена кремнеземом, даже в придонных водах самых больших глубин содержание SiO_2 достигает всего 8—10 *мг/л*, что весь-

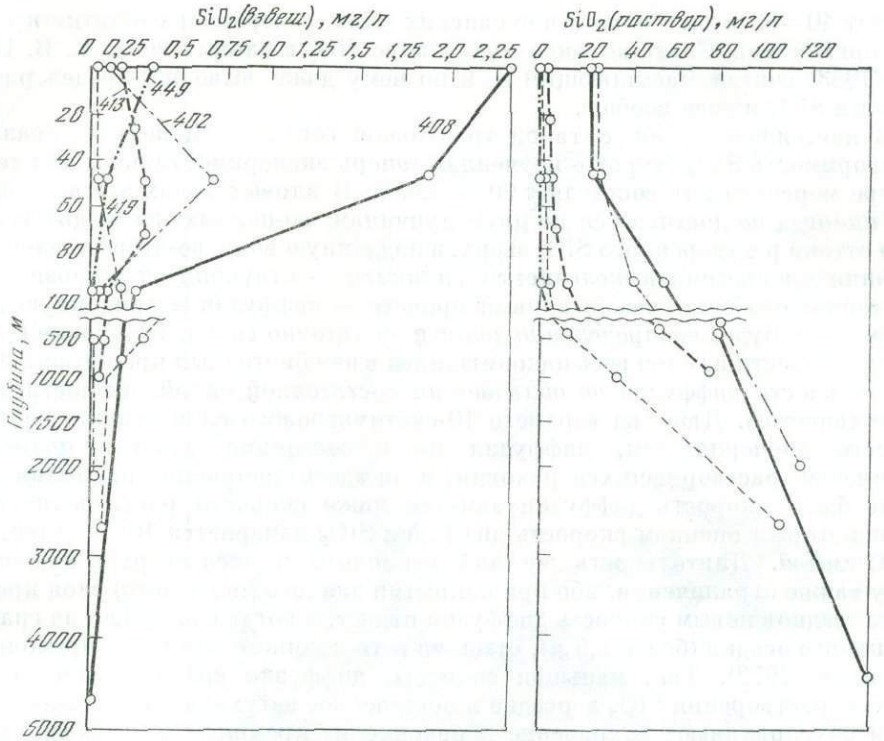


Рис. 5.11. Распределение содержания взвешенного аморфного и растворенного кремнезема по вертикали в Антарктиде на ст. 402, 408, 413, 419, 449 (Чумаков, 1961)

ма далеко от насыщения. Между тем на глубинах 500—2000—3000 *м* по северной и южной окраинам океанов развиты диатомовые илы, а на глубинах 4000—5000 *м* в центральной их части — радиоляриевые. Таким образом, кремнистые осадки не только возникают из воды, не насыщенной SiO_2, но и устойчиво сохраняются в условиях резкой недосыщенности придонных вод. Иначе говоря, вся геохимия осадочного процесса у SiO_2 в океанах от начального ее момента до завершающего реализуется на фоне резкого недосыщения воды этим компонентом. Это удивительное явление до сих пор не было должным образом осознано.

В самом деле, как возможно существование слоя биогенных кремнистых илов, если соприкасающаяся с ними морская вода резко недосыщена кремнеземом? На первый взгляд здесь кардинальное противоречие с основными законами химии. Но это только на первый взгляд. Более глубокое рассмотрение вопроса показывает, что в илах работает физико-химический механизм, который позволяет осуществляться в природе указанной парадоксальной ситуации.

Суть механизма следующая. Скорлупки диатомей и радиолярий, накопляющиеся на дне, продолжают здесь растворяться, а иловая вода постепенно все больше обогащается кремнеземом. Это явление уже давно прочно установлено советскими (С. В. Бруевич и его школа) и зарубежными гидрохимиками. При этом уже дночерпательные пробы мощностью в 10 *см* дают следующие содержания SiO_2 в иловой воде: в песках в среднем 12 *мг/л*, в алевритах 15 *мг/л*, в глинисто-диатомовых илах 25 *мг/л*, т. е. многократно большие, чем в воде наддонной. В колонковых же пробах из Охотского и Берингова морей концентрация SiO_2 в иловой воде на 2—3 *м* от поверхности осадков до-

стигает 40—62 *мг/л*. То же и в океанских илах, содержащих остатки кремневых организмов. Столь высокое содержание SiO_2 в иловых водах С. В. Бруевич (1953) считал насыщающим ее и по нему даже выводил предел растворимости SiO_2 в воде вообще.

В настоящее время с такой трактовкой согласиться нельзя. Реальная растворимость SiO_2, хорошо изученная теперь экспериментально, при температуре морского дна составляет 90—95 *мг/л*. В иловых водах эта концентрация *никогда не достигается по двум причинам: во-первых, из-за диффузионного* оттока растворенного SiO_2 вверх, в наддонную воду, во-вторых, из-за связывания кремнезема в железистые силикаты — глауконит и шамозит. Для нас сейчас особенно важен первый процесс — диффузия в придонную воду, ибо если он будет неопределенно долог и достаточно силен, то в конце концов сможет вынести из слоя весь накопившийся в нем биогенный кремнезем. В действительности диффузия не обладает ни достаточной силой, ни достаточной *длительностью. Даже из верхнего 10-сантиметрового слоя осадка, захватываемого* дночерпателем, диффузия не в состоянии удалить полностью кремнезем растворившихся раковин, и он здесь постепенно накапливается; стало быть, скорость диффузии заметно ниже скорости растворения SiO_2. По некоторым оценкам скорость диффузии SiO_2 измеряется 10^{-11} *см/сек*, или 0,003 *см/год*. Длительность же диффузионного выноса вверх в наддонную воду также ограниченна, ибо при покрытии данного (исходного) слоя кремнистых осадков новым скорость диффузии падает, а когда слой уйдет за границу активного осадка (более 1,5 *м*), отток из него кремнезема и вовсе прекратится (Страхов, 1972). Так, меньшая скорость диффузии сравнительно со скоростью растворения SiO_2 в осадке и постепенное затухание ее с течением времени обусловливают сохранение и накопление кремнистых осадков даже в условиях, когда вода бассейна резко недосыщена кремнеземом — классический пример кажущегося нарушения физико-химических законов в седиментогенезе!

5.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ $CaCO_3$ и $MgCO_3$ В ОСАДКАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО И ТИХОГО ОКЕАНОВ, ЕГО СПЕЦИФИКА СРАВНИТЕЛЬНО С РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ $C_{орг}$ и $SiO_{2\,аут}$

Амплитуда содержаний $CaCO_3$ ($+MgCO_3$) в океанских отложениях выше, чем у SiO_2, *от долей процента до ~100%. Вместе с тем и площади, занимаемые* карбонатными осадками, гораздо больше, чем площади кремнистых отложений: в Мировом океане они равны $129{,}9 \cdot 10^6$ *км*^{2} против $38 \cdot 10^6$ *км*^{2} у кремнистых илов (Sverdrup et al., 1955). Объясняется это тем, что количество карбонатов, поступающих с водосборов, по крайней мере вчетверо превосходит количество кремнезема: $1359 \cdot 10^6$ *т* против $342 \cdot 10^6$ *т* у SiO_2, по расчетам С. В. Бруевича (1953), или $1480 \cdot 10^6$ *т* против $426 \cdot 10^6$ *т*, по более поздним расчетам Д. Ливингстона (Livingstone, 1973).

Карбонатный режим океанов характеризуется относительно невысоким щелочным резервом 2,1—2,5 *мг-экв/л* и величинами pH, колеблющимися на поверхности около 8,1, на глубинах же около 7,8.

Неоднократно делались попытки рассчитать состояния, в которых находятся в воде при указанных параметрах растворы $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Для карбоната магния этот вопрос решается однозначно тем фактом, что произведение активных концентраций $Mg^{2+} \cdot CO_3^{2-}$ в морской воде, равное $0{,}12 \cdot 10^{-4}$, значительно меньше произведения растворимости $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, равного $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ (Wattenberg, Thimmerman, 1937). Карбонат магния, следовательно, *находится в воде в состоянии* резкого недосыщения, и это исключает его химическую садку. Карбонат магния осаждается только биогенно, образуя твердые растворы в кальците, известные под названием высокомагнезиального и

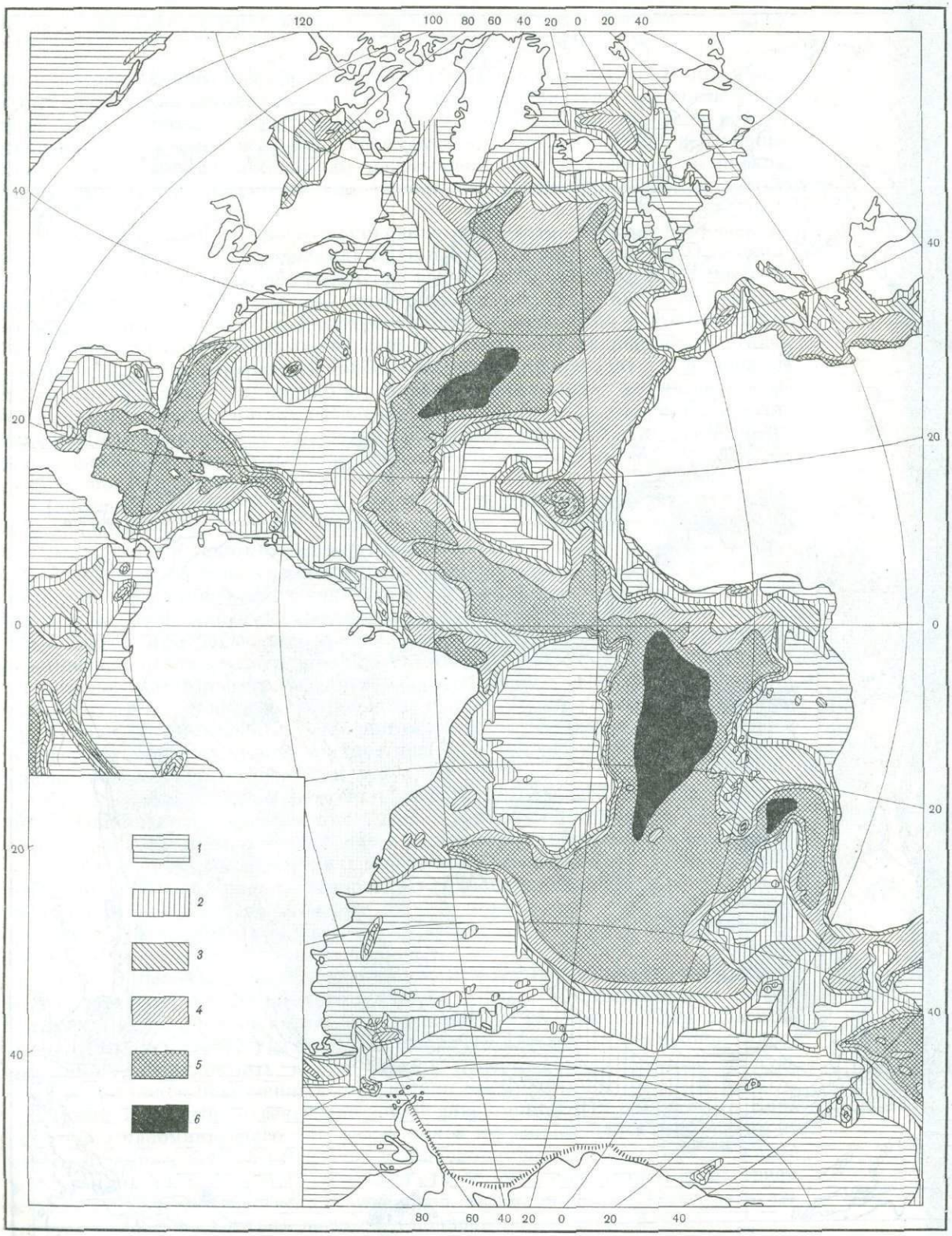


Рис. 5.12. Распределение $CaCO_3$ (в % на сухое вещество) в поверхностном слое осадков Атлантического океана (Емельянов и др., 1971)

1) <10; *2*) 10—30; *3*) 30—50; *4*) **50—70**; *5*) 70—90; *6*) >90

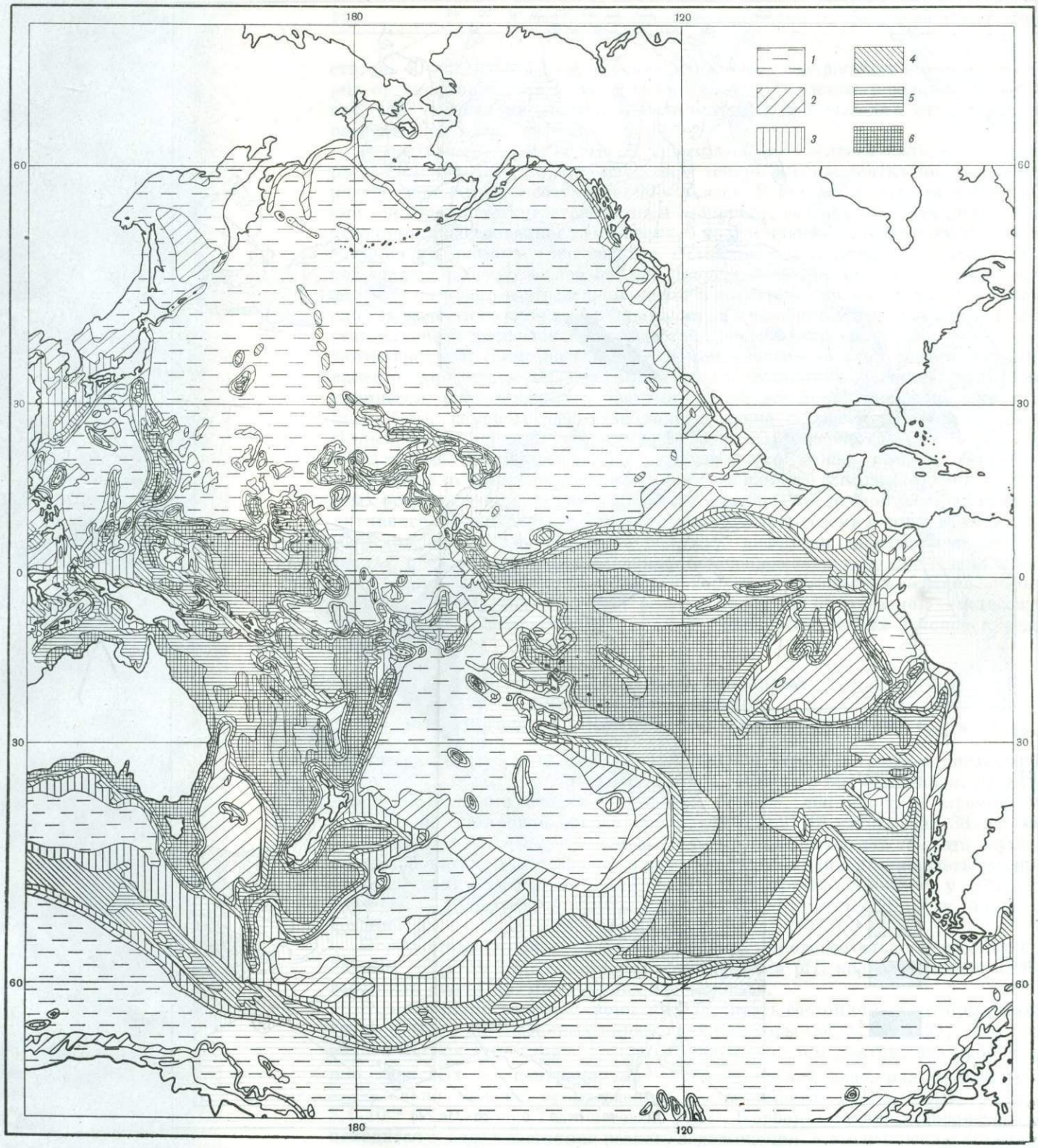


Рис. 5.13. Распределение $CaCO_3$ (в % на сухое вещество) в поверхностном слое осадков Тихого океана (Лисицын, Петелин, 1970)

1) <1; *2*) 1—10; *3*) 10—30; *4*) 30—50; *5*) 50—70; *6*) 70—90

низкомагнезиального кальцита. Сложнее обстоит дело с $CaCO_3$. В поверхностных нескольких сотнях метров океанская вода находится в состоянии более или менее заметного пересыщения карбонатом кальция, минимального в умеренных и высоких широтах, максимального (до 250—350%) под тропиками: вся остальная масса воды недосыщена $CaCO_3$: степень насыщения глубинных вод в Атлантическом океане составляет 92—95%, в Тихом 60—70%.

В противоположность довольно ограниченным возможностям химического осаждения карбонатов, предпосылки для биогенной эстракции $CaCO_3$ в океанах весьма значительны, ибо океанские воды богаты организмами, использующими карбонаты Ca и Mg для построения своих скелетов. Существенно, что эти организмы способны к экстрагированию карбонатов не только из насыщенных или пересыщенных, но и из недосыщенных их растворов. Иначе говоря, биогенная экстракция карбонатов может происходить — и действительно происходит — не только в условиях, разрешающих химическую садку их, но и за пределами химического осаждения. Вообще говоря, биос является мощным конкурентом химических процессов, вытесняя их и как бы отнимая у них $CaCO_3$ даже в районах, где эта соль пересыщает воду и, следовательно, могла бы осаждаться.

Действительно, микроскопическое изучение карбонатных осадков океанов показывает, что они представлены только раковинным материалом, то целым, то раздробленным. Даже в тех случаях, когда карбонаты пелитоморфны, электронно-микроскопические снимки обнаруживают биогенную природу зерен: это либо субмикроскопические кокколиты, либо обломки их, а также обломки фораминифер. Несомненные химически осажденные карбонаты встречаются крайне редко, притом в специфических условиях крайнего мелководья на участках с аридным климатом (Багамская отмель и др.).

Главная масса известьвыделяющих форм, донных и особенно планктонных, обитает в тропиках и субтропиках, т. е. в морях с повышенной температурой воды и пересыщенных карбонатом кальция. Но заметная доля живет и в северных широтах, где поверхностная вода только насыщена или даже слегка недосыщена углекислым кальцием.

Что касается глубины обитания известьвыделяющего зоопланктона, то он ограничивается в океанах практически верхними 100 *м* воды, глубже делаясь крайне редким. Главная масса известкового бентоса приурочивается к шельфу и началу континентального склона, но некоторые формы (криноидеи, морские ежи, ряд двустворок и т. д.) опускаются до самых больших абиссальных пучин. Биомасса бентоса при этом быстро убывает от шельфа к континентальному склону и от последнего к океанскому ложу: 200 *г/м*^{2} → → 20 *г/м*^{2} → 0,2 *г/м*^{2}, т. е. на 3 порядка.

Весьма своеобразно распределение процентных содержаний $CaCO_3$ в донных отложениях Атлантического и Тихого океанов. По предыдущему можно было бы ожидать, что на карте распределения $CaCO_3$, как и на карте распределений SiO_2 и $C_{орг}$, мы увидим более или менее явственное отражение гидродинамики поверхностных вод и, следовательно, циркумконтинентальную зону и три пояса повышенных содержаний карбонатов — северный, экваториальный и южный, отвечающие зонам дивергенции. На деле ничего даже отдаленно напоминающего указанные пояса в распределении карбонатов не отмечается (рис. 5.12, 5.13). Связь с гидродинамическим режимом на карте распределений $CaCO_3$(и $MgCO_3$) нацело отсутствует, как бы стерта действием каких-то более могущественных факторов. Каких именно? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим несколько подробнее каждую из карт.

В Атлантическом океане интенсивное накопление $CaCO_3$ (до 50%) происходит в обширной меридиональной полосе от 70° с.ш. до 55° ю.ш., по отношению к экватору оно асимметрично и сдвинуто к северу (Емельянов и др.,

1971). Это объясняется действием мощных теплых течений Гольфстрима и Северо-Атлантического, способствующих интенсивному биогенному карбонатообразованию на широтах, близких к северному полюсу. Между 70° с.ш. и 55° ю.ш. *на карте отчетливо проступают, с одной стороны, полосы максимальных градаций* $CaCO_3$ (50—70, 70—90 и >90%), которые локализованы в срединной зоне океана, с другой — пятна минимальных градаций, менее 10% $CaCO_3$, как бы сопровождающие полосы максимумов с запада и востока.

По карте рельефа дна Атлантического океана нетрудно установить, что срединная зона максимального карбонатонакопления отвечает срединному Атлантическому хребту с его глубинами от 2000 до 3500 *м*, а пятна минимальных градаций — глубоководным впадинам: Ангольской, Бразильской, Капской, Зеленого Мыса, Северо-Американской, обладающих глубинами более 4500 *м*. Интенсивное накопление $CaCO_3$ в Мексиканском заливе и Карибском море происходит на глубинах менее 3000 *м*. Таким образом, основные черты распределения $CaCO_3$ в Атлантическом океане между 70° с.ш. и 55° ю.ш. весьма отчетливо контролируются глубиной дна. Глубина, ниже которой $CaCO_3$ быстро исчезает из состава осадка, неодинакова в разных котловинах: в Бразильской она наименьшая и располагается на уровне 4800—5000 *м* (иногда 4500 *м*), в Северо-Американской максимальная, до 5800—6000 *м*.

В Тихом океане $CaCO_3$ распределен иначе. Максимальные накопления $CaCO_3$ здесь локализованы в более коротком меридиональном поясе между 10° с.ш. и 60° ю.ш., т. е. тоже асимметрично относительно экватора, но со сдвигом к южному полюсу. Причина — геоморфологическая: северная половина Тихого океана глубже южной и практически вся находится ниже критической глубины карбонатонакопления, которая в Тихом океане обычно около 4500 *м*.

Внутри меридионального пояса карбонатонакопления различаются три полосы: западная — между западным берегом океана и меридианом 160° в.д., средняя — между меридианами 160° в.д. и 160° з.д. и восточная — между меридианом 160° з.д. и американским берегом.

В западной полосе сложно переплетаются пятна и полосы с очень высоким содержанием $CaCO_3$, свыше 70 или 50—70%,— и пятна с очень низкой карбонатностью. Первые отвечают приподнятым участкам дна с глубинами ниже 4000 *м*, часто в 3000—2000 *м* и меньше, вторые — котловинам с глубинами более 4500 *м*. В средней полосе совершенно господствующую роль играют содержания $CaCO_3$ менее 1%, на фоне которых множество островообразных пятен, где карбонатность осадка резко увеличивается до нескольких десятков процентов. Бескарбонатные илы (красная глина) выстилают самую глубокую часть океанского дна, где глубины всегда больше 4500—4600 *м* и переваливают часто за 5000 *м*.

Островообразные пятна с карбонатностью осадков 20—40% и выше отвечают поднятиям океанского ложа с высотами менее 4500 *м*. На восточной трети океана область высоких и очень высоких содержаний $CaCO_3$ (50—70 и >70%) имеет вид треугольника с концом, загнутым на юго-запад и уходящим в Индийский океан. В рельефе высококарбонатные осадки *локализованы на участках дна с глубинами менее 4500 м, полоса же, уходящая на юго-*запад, в Индийский океан, отвечает срединному Южно-Тихоокеанскому поднятию, смыкающемуся со срединным Индийским. Трапециеобразная площадь на востоке на 20° ю.ш. с карбонатностью менее 1% приходится на Перуанскую впадину с глубинами более 4500 *м*.

Таким образом, крайне сложная картина распределения $CaCO_3$ в зоне от 10° с.ш. до 60° ю.ш. имеет в основе своей влияние глубины дна. Там, где она ниже 4500, 5000 *м* и более, карбонатность осадков быстро падает до 1% и менее; где глубины менее 4500 *м*, она быстро возрастает до многих десятков процентов.

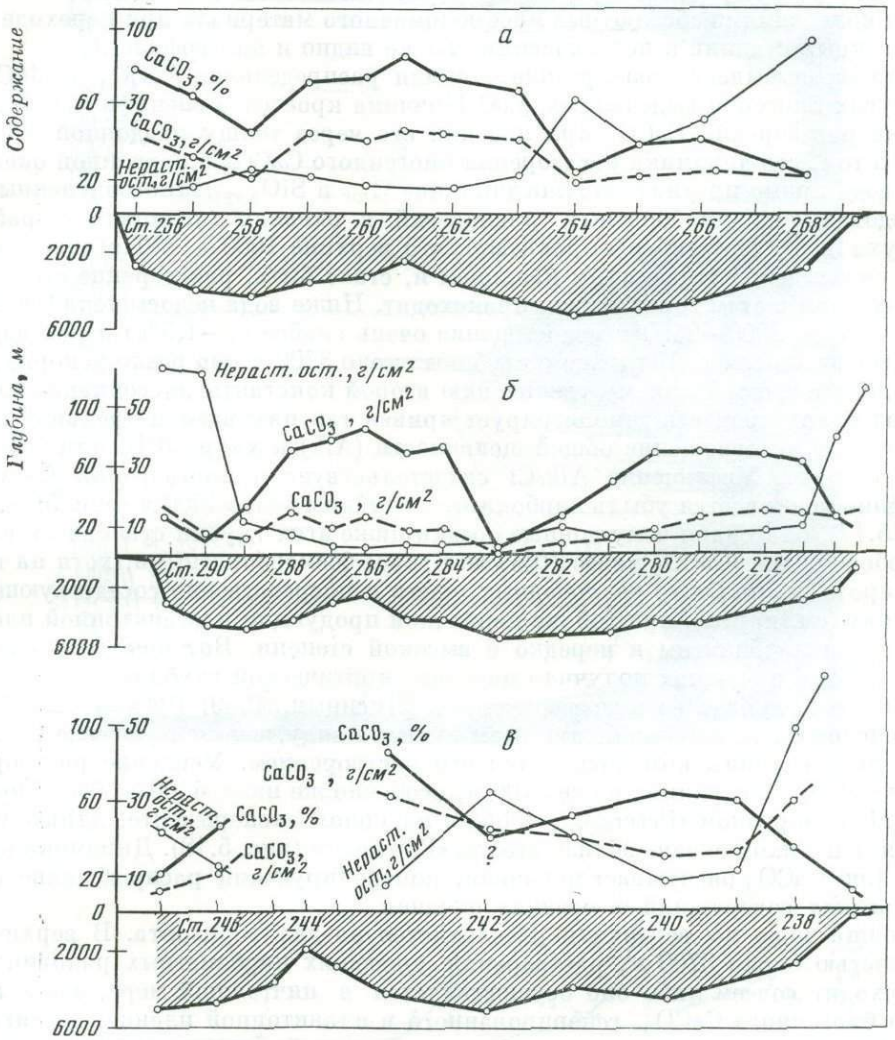


Рис. 5.14. Факторы, определяющие процентное содержание $CaCO_3$ в илах Атлантического океана (пересчитано по данным экспедиции «Метеор»)

а — средний, *б* — северный, *в* — южный профили

Итак, действие глубины как фактора, контролирующего степень карбонатности осадков, в Атлантическом и Тихом океанах вне сомнения. Она является первой причиной, сводящей на нет влияние гидродинамического режима на распределение $CaCO_3$ в донных отложениях.

Другим фактором, влияющим на содержание $CaCO_3$ в осадках разных частей пелагиали даже при одинаковой первичной продукции карбонатов в планктонной пленке, является разбавляющее действие обломочного материала, поступающего с берега (или вулканической кластики). Влияние это уже давно было показано Н. М. Страховым (1951) на профилях через экваториальную часть Атлантического океана, рассчитанных методом абсолютных масс по данным К. Корренса (Correns, 1935). На профиле *Б* (рис. 5.14) прекрасно видно, что абсолютные массы $CaCO_3$ мало меняются от одной станции

к другой, но процент $CaCO_3$ в осадке резко колеблется. Его изменения вызваны колебаниями абсолютных масс обломочного материала при переходе от прибрежных станций к пелагическим. То же видно и на профиле *А*.

Что же вызывает столь резкие отличия распределения $CaCO_3$ и $MgCO_3$ от других биогенно-выделенных фаз? Причина кроется в специфической динамике растворения $CaCO_3$ при падении его через толщу наддонной воды. Дело в том, что динамика растворения биогенного $CaCO_3$ в наддонной океанской воде прямо противоположна динамике $C_{орг}$ и $SiO_{2\,аут}$. Многочисленными исследованиями карбонатных равновесий в океанах (начиная с работ К. Буха и Г. Ваттенберга) доказано, что верхние 1000—1500 *м* океанской воды пересыщены углекислым кальцием и, стало быть, растворение его биогенных форм в этом горизонте не происходит. Ниже вода недосыщена $CaCO_3$, но в толще 2000—2500 *м* недосыщение очень слабое (1—1,5%) и растворение идет очень слабо. И только с глубины около 3700 *м* оно резко ускоряется благодаря скачкообразному увеличению второй константы диссоциации CO_2.

Такой ход процесса демонстрирует кривая так называемой удельной щелочности, т. е. отношение общей щелочности (Alk) к хлору (Cl), или Alk/Cl (рис. 5.15, *а*). Увеличение Alk/Cl свидетельствует о растворении $CaCO_3$. Особенно усиливается убыль карбонатов с глубины более 4500 *м* (рис. 5.15, *б*, 5.16, 5.17), благодаря чему донные осадки ниже этих глубин становятся слабокарбонатными ($CaCO_3$ менее 10%) или вовсе бескарбонатными, хотя на той же широте, но на более мелководных, часто непосредственно соседствующих участках (см. карты), при той же первичной продукции в планктонной пленке, осадки карбонатны и нередко в высокой степени. Вот почему глубина более 4500 *м* в океанах получила название критической глубины карбонатонакопления, иногда ее называют также (Лисицын, 1969; Pytkowicz, 1970) компенсационной глубиной, при этом имеют в виду, что поступление $CaCO_3$ ниже этой глубины компенсируется его растворением. Усиление растворимости $CaCO_3$ на глубинах ниже 3700 *м*, особенно же ниже 4500 *м*, было доказано М. Петерсоном (Petersson, 1966) в натурном эксперименте, длившемся 4 месяца в Тихом океане вблизи атолла «Горизонт» (рис. 5.18). Динамика растворения $CaCO_3$ раскрывает механизм, контролирующий распределение его процентных содержаний в осадках океанов.

Толща воды по вертикали расчленяется на два горизонта. В верхнем, мощностью около 3700 *м*, растворения подающих карбонатных раковин не происходит совсем либо оно осуществляется в ничтожной мере, здесь вся масса биогенного $CaCO_3$, генерированного в планктонной пленке, достигает дна. Процентное содержание карбоната кальция контролируется в такой ситуации одновременно поступающим с берега терригенным материалом. В прибрежной части океана последнего много, и он сильно разбавляет карбонатный материал; карбонатность осадка низкая. В пелагическую зону терригенной кластики поступает мало, разбавление ею $CaCO_3$ слабое или ничтожное, карбонатность илов (в %) высокая. Таким образом, на относительно неглубоких участках океанов (менее 3700 *м*) главным фактором, контролирующим содержание $CaCO_3$ в осадке, является поступление терригенной кластики с берега. Этот механизм был описан автором в 1951 г. на примере центральной части Атлантического океана (см. рис. 5.14).

На более глубоких площадях океанов (более 3700 *м*) под верхним слоем воды, не агрессивной по отношению к $CaCO_3$, залегает горизонт с водой, все более агрессивной, и кальцит, падающий через эту глубинную зону, начинает интенсивно растворяться. В промежуточном слое (3700—4500 *м*) некоторое количество $CaCO_3$ еще достигает дна и здесь формируются илы с пониженной или малой карбонатностью. Глубже 4500 *м* (в среднем) карбонатность илов падает до нуля или долей процента — формируются практически бескарбонатные илы. Таким образом, на глубоководных участках дна степень

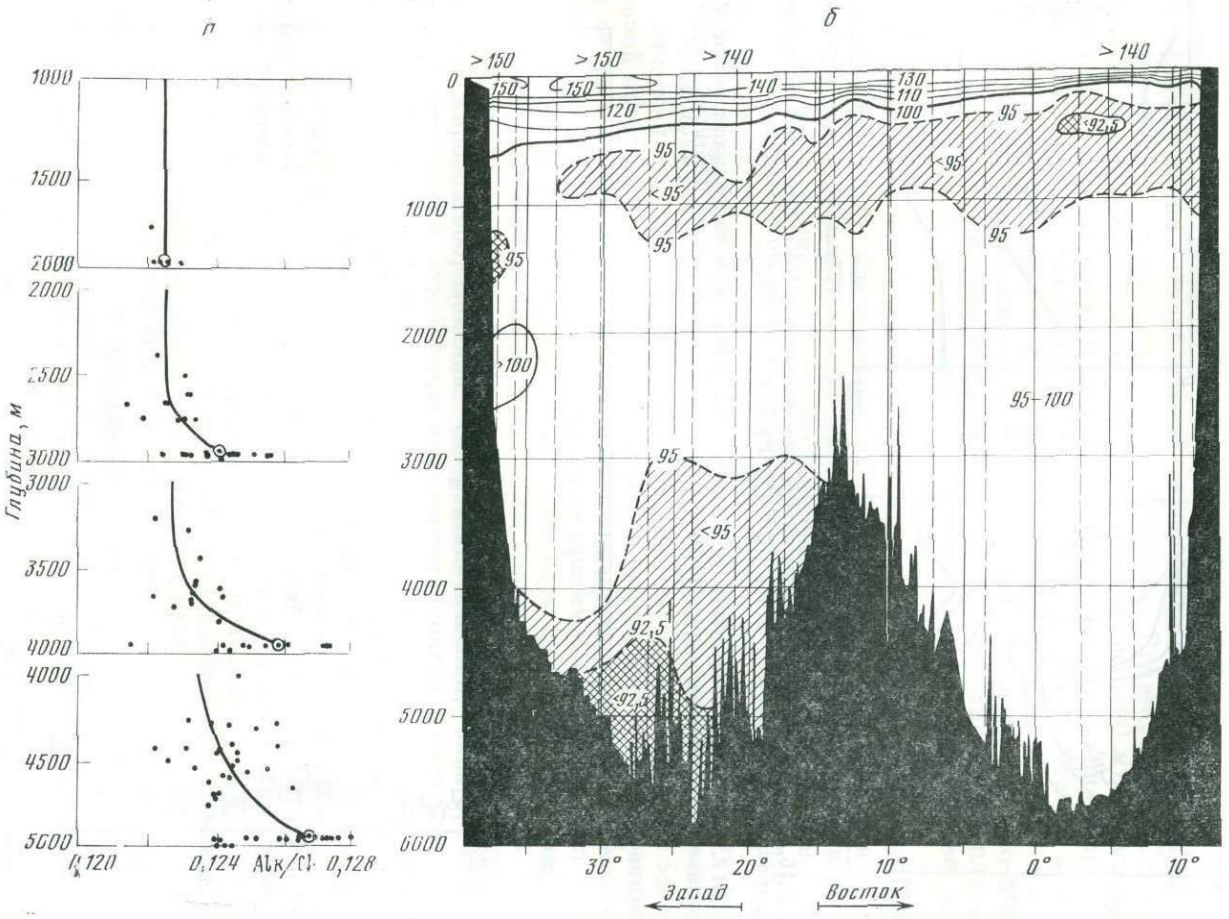


Рис. 5.15. Карбонатные равновесия и накопление $CaCO_3$ в Атлантическом океане (Wattenberg, 1936, 1942)

а — среднее вертикальное распределение удельной щелочности (Alk/Cl) в последней тысяче метров над морским дном для глубин 2000, 3000, 4000 и 5000 м; *б* — степень насыщения (в %) океанской воды карбонатом кальция на поперечном профиле через Атлантический океан по 15° ю.ш. Слева — Бразильская впадина со слабокарбонатными илами (красная глубоководная глина), справа — Ангольская котловина с глобигериновым илом

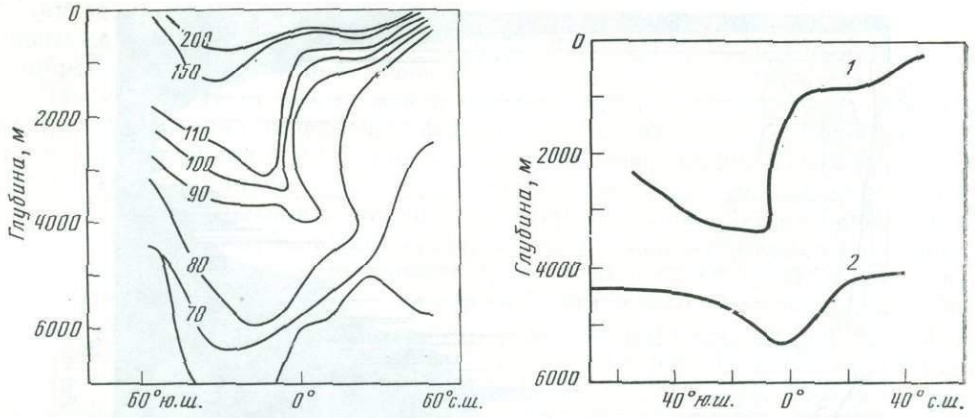


Рис. 5.16. Степень насыщения воды карбонатом кальция (в %) в Тихом океане на меридиональном разрезе (по 170° з. д.) (Hawley, Pytkowicz, 1969)

Рис. 5.17. Соотношение границы 100%-ного насыщения воды карбонатом кальция (*1*) и критической глубины карбонатонакопления (*2*) в Тихом океане (Pytkowicz, 1970)

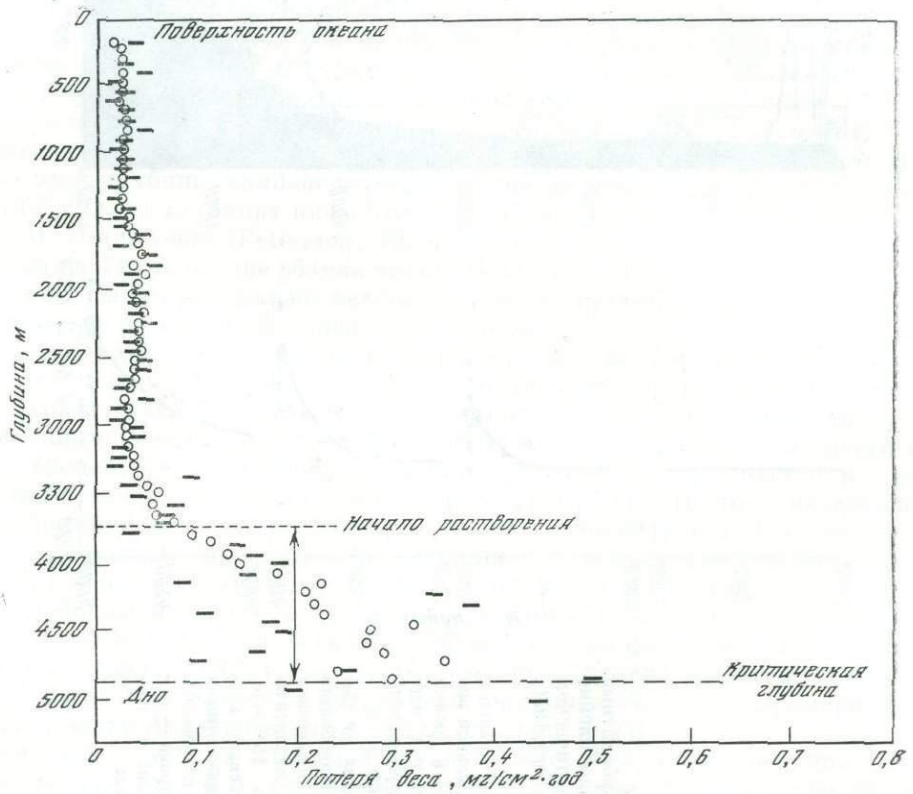


Рис. 5.18. Скорость растворения кальцитовых шариков в зависимости от глубины (Petersson, 1966)

карбонатности контролируется уже глубиной дна как таковой. Этот механизм формирования бескарбонатных глубоководных илов был описан еще Дж. Мерреем и А. Ренардом в 1891 г. (Murray, Renard, 1891). Сочетание в океане относительно мелководных участков (менее 3700 *м*), где карбонатность осадка контролируется разбавлением карбоната кальция терригенной кластикой, с глубоководными, где она зависит уже от глубины, приводит к сложной, лоскутной картине распределения $CaCO_3$ в океанах в целом. В ней процент содержания карбонатов уже не показывает никакой связи с гидродинамическим режимом и локализацией продуктивности в планктонной пленке, а отражает рельеф дна и расстояние от берега в более мелководных участках.

Встает вопрос: а если снять действие глубины, то какой окажется первичная, генерируемая планктонной пленкой, схема распределения $CaCO_3$? Ответ дается картой абсолютных масс $CaCO_3$ в голоценовых осадках Атлантического океана (рис. 5.19, *а*), опубликованной А. П. Лисицыным (1969) и несколько измененной автором этих строк (Страхов, 1976а). На ней отчетливо различаются три градации абсолютных масс: малая ($<0{,}1$ и $0{,}1$—$1{,}0$ *г/см*^{2}), средняя (1—10 *г/см*^{2}) и повышенная (10—30 и >30 *г/см*^{2}). Первая градация локализована в глубоководных впадинах на глубинах, больших критической для карбонатонакопления. Поэтому она не отражает здесь реальной продукции $CaCO_3$ над впадинами, а показывает лишь сохранившуюся от растворения часть ее. Средняя и повышенная градации абсолютных масс локализованы на участках дна выше критической глубины и потому их следует рассматривать как отражающие реальную продуктивность карбонатообразования в наддонной воде. При такой трактовке градаций в Атлантическом океане отчетливо выделяются три широтных пояса интенсивного биогенного карбонатообразования: североатлантический, экваториальный и южноатлантический, отвечающие аналогичным поясам на карте продуктивности О. И. Кобленц-Мишке с соавторами (1971). В прибрежной зоне вдоль западного и восточного берегов океана локализуется, правда не сплошь, циркумконтинентальная зона повышенных абсолютных масс $CaCO_3$, отвечающая аналогичной зоне повышенной продуктивности органического вещества фитопланктона. В центральных частях северной и южной Атлантики локализуется минимум абсолютных масс, отвечающий халистазам *II* и *III*.

Таким образом, устранив методом абсолютных масс искажения, возникающие под действием глубины дна и разбавления карбоната кальция обломочным материалом, мы получаем для Атлантики пространственную схему распределения $CaCO_3$, достаточно близкую к схеме первичной продукции органического вещества. Это и естественно, поскольку карбонатообразование — биогенный процесс и осуществляется он в решающей своей массе той же планктонной пленкой, которая генерируется органическим углеродом и кремнеземом.

В 1977 г. А. П. Лисицын опубликовал карту абсолютных масс $CaCO_3$ для всех океанов. Изучая карту (рис. 5.19, *б*), я начал, естественно, с ее части, отвечающей Атлантическому океану. Хотя карта 1969 г. построена для абсолютных масс, накопившихся за голоцен (10 000 лет), а карта 1977 г. дает скорости в *г/см*^{2} за 1000 лет, это не может отразиться на конфигурации второй карты, ибо величины абсолютных масс $CaCO_3$ в каждой точке ее получаются делением на 10 величин первой карты. Между тем то, что изображено на карте 1977 г. в Атлантическом океане, отличается от того, что показано на карте 1969 г. [3] Отличий два: 1) исчезли все отрезки повышенных и высоких градаций в циркумконтинентальной зоне — на северо-востоке Южной Америки, у Антилл и вдоль восточного побережья Северной Америки, а также вдоль Африки; 2) по этой причине исчезла как обособленное образование

[3] Подробнее см.: Н. М. Страхов, 1978а.

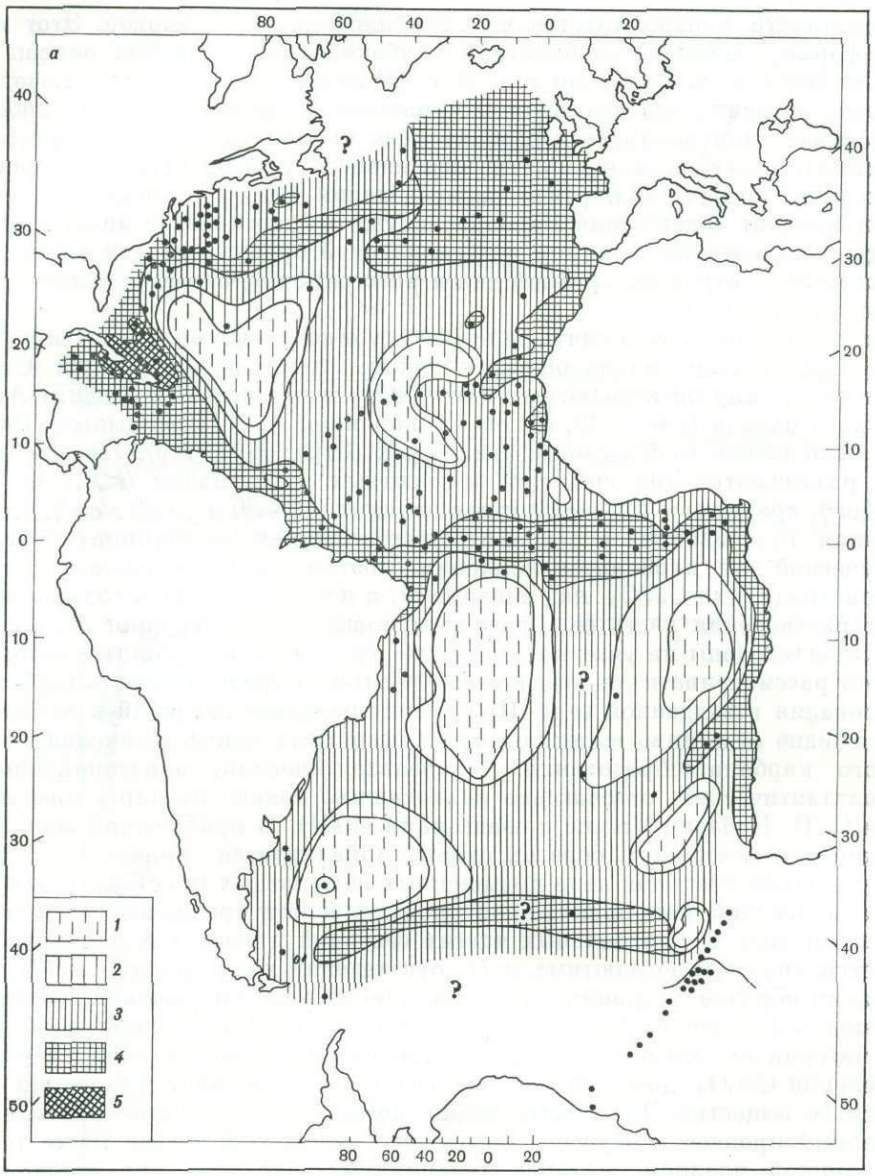
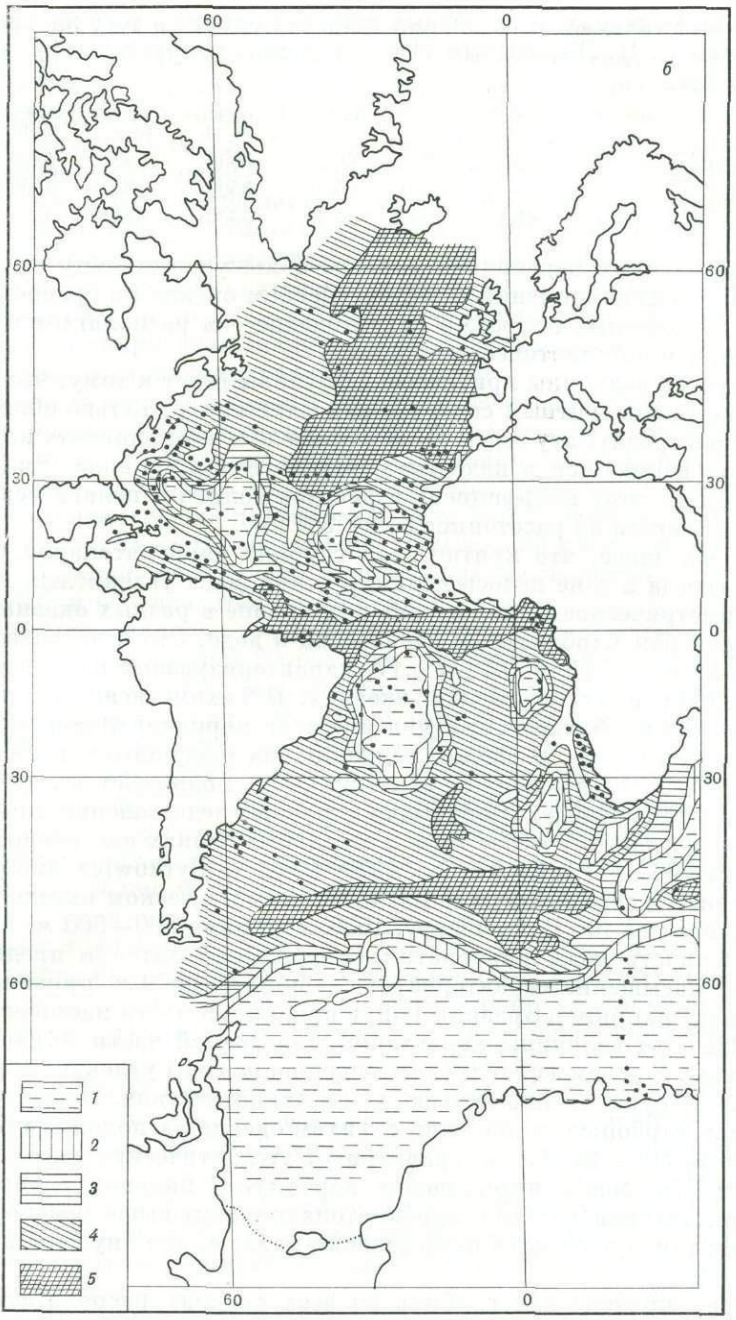


Рис. 5.19. Распределение абсолютных масс $CaCO_3$ (в *г/см*^{2}) в голоценово-верхнечетвертичных отложениях Атлантического океана

а (Лисицын, 1975): *1*) <0,1; *2*) 0,1—1,0; *3*) 1—10; *4*) 10—30; *5*) >30; *б* (Лисицын, 1977а): *1*) <0,01; *2*) 0,01—0,1; *3*) 0,1—0,5; *4*) 0,5—1,0; *5*) >1,0 (точки — станции наблюдения)

зона минимальных градаций, отвечающая халистазам *II* и *III*. В результате на карте выделились только широтные пояса.

Здесь, как и на примере карты накопления SiO_2, устранены признаки, касающиеся халистаз *II* и *III* и циркумконтинентальной зоны. Из пяти градаций $CaCO_3$, принятых на карте 1969 г., первые две сохранены (с разделением каждой на 10) на карте 1977 г., третья градация расчленена на две: 0,1—0,5 и 0,5—1,0 *г/см*^{2}, но на карте нанесена лишь градация 0,5—1,0; две высокие градации карты 1969 г. объединены в одну $> 1{,}0$.



5.6. О ФАКТОРАХ, КОНТРОЛИРУЮЩИХ КРИТИЧЕСКУЮ ГЛУБИНУ КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЯ В ОКЕАНАХ

За последние годы вопрос о механизме, контролирующем возникновение критической глубины карбонатонакопления, привлек к себе внимание многих исследователей, в результате чего был установлен ряд новых существенных факторов и выяснилась сложная природа этого явления. Оказалось, прежде всего, что критическая глубина карбонатонакопления в пелагиали неодина-

кова и в разных океанах, и на разных широтах одного и того же океана. Это было показано А. П. Лисицыным (1969) и демонстрируется следующим рядом цифр (в *м*):

Океан	70° с. ш.	70—40° с. ш.	40—20° с. ш.	20—10° с. ш.	10° с. ш.— 10° ю. ш.	10—20° ю. ш.	20—40° ю. ш.	40—70° ю. ш.
Атлантический	3650	5000	5900	6000	5600	5500	5400	5000
Индийский	—	—	3400	5000	5500	5200	5100	5000
Тихий	—	4100	4300	4850	5300	4750	4500	4500

В этих определениях подчеркнем гораздо бóльшую величину критической глубины карбонатонакопления в Атлантическом океане по сравнению с Тихим: на всех широтных полосах в Тихом океане она располагается на 500—1600 *м* выше, чем в Атлантическом океане.

Изменчивость величины критической глубины ведет к тому, что корреляция между ней и процентным содержанием $CaCO_3$ имеет только общий характер. Попытка выразить эту связь числом привела к коэффициенту корреляции 0,620, что расценивается в качестве связи не очень сильной (Smith et al., 1968); притом же этот коэффициент относится только к пелагическим илам, удаленным от берега на расстояние более 900 км.

Выяснилось далее, что критическая глубина карбонатонакопления располагается всегда в зоне недосыщения морской воды углекислым кальцием, причем батиметрическое ее положение в этой зоне в разных океанах определяется характером карбонатных равновесий в воде. Это отчетливо видно из сопоставления рис. 5.15, *б*, 5.16 и 5.17, характеризующих карбонатные равновесия в Тихом и Атлантическом океанах. В Тихом океане кривая 100%-ного насыщения карбонатом кальция имеет на меридиональном профиле по 170° з.д. сложный вид. В южной половине она располагается на глубинах от 2000 до 3000 *м*, но к северу от экватора резко поднимается и проходит на глубинах от 1000 до 400 *м*. Ниже резко нарастает недосыщение, причем у дна недосыщение составляет менее 75%; в отдельных точках оно равно 69—72%, в других даже 66—48% (Pytkowicz, 1970; Hawley, Pytkowicz, 1969) (недосыщение измеряется дополнением до 100%). В Атлантическом океане пресыщение ограничивается (по Ваттенбергу, 1936) верхними 200—500 *м*, ниже которых насыщенность воды карбонатом кальция находится в пределах 95—100%; такое насыщение характеризует глубины до 6000 *м*, причем в отдельных впадинах, например Бразильской, в придонной части насыщение 95—92 и менее 92%; эти величины характерны для южной части Атлантического океана вообще. В целом же степень насыщенности воды углекислым кальцием в Тихом океане существенно меньше, чем в Атлантическом. Поэтому критическая глубина карбонатонакопления в Тихом океане расположена батиметрически выше на 500—1600 *м* по сравнению с Атлантическим океаном. Иначе говоря, там, где общее недосыщение карбонатом кальция глубинных вод больше, критическая глубина карбонатонакопления выше некоторого среднего уровня; там, где степень недосыщения меньше, она опущена на большие глубины.

Поскольку критическая глубина во всех океанах располагается всегда в зоне недосыщения воды карбонатом кальция, пролегание ее обусловливается, очевидно, не переходом раствора углекислого кальция от насыщения к недосыщению, как можно было бы думать, а действием каких-то других факторов. Каких именно?

Ответ на это дает опыт М. Н. Петерсона с растворением $CaCO_3$ в океанской воде (Petersson, 1966). Опыт был поставлен следующим образом. Из оптического кальцита был выточен 71 шарик, вес которых колебался от 2,5 до 15 *г*. Шарики были помещены в полиэтиленовую клетку таким образом, чтобы не затруднить в ней циркуляцию воды. Все шарики были распределе-

ны с интервалом 70 *м* на упругой проволоке в вертикальный ряд от поверхности океана до глубины 5000 *м* и поставлены на мертвый якорь в точке 18°49′ с.ш. и 168°31′ в.д. в 1100 *км* от Гонолулу. Участок дна был плоский, без крупных подводных гор, покрыт осадками, гайот Horizon находился в 30 *км* к югу от места эксперимента. Опыт длился немногим больше четырех месяцев. После поднятия шарики были ополоснуты еще в клетках дистиллированной водой, которая в течение четырех месяцев была в соприкосновении с тем же кальцитом, из которого были сделаны шарики, потом еще раз ополоснуты дистиллированной водой и высушены до воздушной сухости. В конце шарики были извлечены из клеток и взвешены с точностью до 50 *мкг*. Потери от растворения были рассчитаны в *мг/см*^{2}·*год*. Результаты показаны на рис. 5.18, кружки отвечают округленным средним потерям для пяти соседних шариков, черточки — потерям индивидуальных образцов.

В нескольких сотнях верхних метров, отвечающих воде, пересыщенной карбонатом кальция, шарики не уменьшились в весе. Ниже, вплоть до 3700 *м*, потери были ничтожны по весу и постоянны по величине; они объясняются растворением в воде, не насыщенной углекислым кальцием. Справедливость такого заключения доказывается тем, что фораминиферы, собранные на вершине гайота Horizon (на глубине 1600 *м*) в 30 *км* к северу от экспериментальной станции, показывали ясные следы растворения.

Ниже 3700 *м* обозначается резкий скачок потерь веса, что указывает на резкое усиление (или ускорение) процессов растворения — с 0,02 до 0,36 *мг/см*^{2}·*год*, т. е. почти в 20 раз. Это ускорение растворения и приводит в конечном итоге к полному исчезновению $CaCO_3$, в осадках наиболее глубоких участков океанского дна. Но что вызывает само усиление растворения? На этот счет высказывались различные гипотезы. Не входя в их разбор, отметим лишь, что автор придерживается суждения, высказанного им еще в 1951 г. в монографии, посвященной известково-доломитовым фациям: под влиянием усиленного гидростатического давления обе константы диссоциации CO_2, особенно вторая, увеличиваются, углекислота становится более активным растворителем, что и приводит к потере больших масс $CaCO_3$ в осадке вплоть до его уничтожения.

При такой трактовке критическая глубина карбонатонакопления, казалось бы, должна быть одинаковой во всех океанах и в разных местах внутри океана. На деле, как мы знаем, она заметно варьирует как между океанами, так и внутри каждого из них. Объяснение дает сопоставление следующих цифр.

Годичный жидкий сток в Тихий океан составляет 1962 *км*^{3}, в Индийский — 2523 *км*^{3}, в Атлантический и Северный Ледовитый океаны — 10 142 *км*^{3} (Лисицын, 1974). Если допустить, что в каждом океане оседает главная масса принесенного с суши $CaCO_3$, то получим, что общая седиментация его в Атлантическом океане будет существенно выше, чем в Тихом. Это совпадает с расчетами К. Туркьяна (Turekian, 1965, с. 107), согласно которым в Атлантическом океане выпадает за 1000 лет $70 \cdot 10^{16}$ *г* $CaCO_3$, в Тихом же — $30 \cdot 10^{16}$ *г*. При существенно большем годичном поступлении углекислого кальция естественно, что в Атлантическом океане степень насыщенности им глубоких горизонтов наддонной воды оказывается большей, чем в Тихом океане, и одновременно критическая глубина карбонатонакопления смещается на более низкий батиметрический уровень. Просто в Атлантике растворение не успевает «перерабатывать» большие массы биогенного $CaCO_3$, падающие сверху. Локальные изменения критических глубин внутри одного и того же океана имеют в основе ту же причину, о чем автору пришлось уже писать в 1951 г. на примере Атлантики.

В итоге то, что называется критической глубиной карбонатонакопления в пелагиали океанов, оказывается явлением генетически сложным. В созда-

нии его участвуют физико-химические свойства $CaCO_3$ как химического соединения (изменения констант диссоциации при больших давлениях), особенности питания океанов карбонатом кальция и вариации продуктивности биоса внутри океана.

5.7. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АБСОЛЮТНЫХ МАСС И СОДЕРЖАНИЙ В ОСАДКАХ БИОГЕННОЙ ТРИАДЫ В ЦЕЛОМ

Мы можем теперь охарактеризовать кратко общий механизм формирования абсолютных масс и процентных содержаний в осадках биогенной триады в целом, т. е. $C_{орг} + SiO_{2\,аут} + CaCO_3 + MgCO_3$. В этом механизме две стадии: одна протекает в планктонной пленке, другая — при падении трупов организмов на дно и возникновении осадка.

Картина образования биогенных компонентов на первой осадочной стадии может быть выражена следующим образом:

1. Атмосферная циркуляция на площади океана в целом
2. Гидродинамический режим океана в целом

3. Гидродинамически активные зоны с интенсивным вертикальным перемешиванием воды (халистазы *I* и *IV*, экваториальный пояс, гидрологические фронты, апвеллинги и др.)	Гидродинамически пассивные зоны с очень малым перемешиванием воды (халистазы *II* и *III*)
4. Обилие пищи, обилие жизни, интенсивное развитие диатомей и известковых организмов	Скудость пищи, скудость жизни
5. Диатомовые и радиоляриевые илы с высокими абсолютными массами SiO_2	Высокое накопление $C_{орг}$ в циркумконтинентальной зоне
Известковые илы с различной карбонатностью и абсолютными массами $CaCO_3$	Известковые илы с разной степенью известковости и малыми абсолютными массами $CaCO_3$

Вторая стадия, охватывающая падение трупов организмов на дно и образование осадков, включает два процесса. Проходя через мощную толщу подповерхностных вод, биомассы, генерированные в планктонной пленке и распределенные в ней действием гидродинамического режима, испытывают под влиянием движений подповерхностных вод известную деформацию в пространстве. Но эта деформация, как показал Л. А. Зенкевич с соавторами (1971), относительно невелика, ограниченна, почему распределение биомасс бентоса, существующего за счет падающих на дно трупов организмов, сохраняет в главных, основных, чертах большое сходство с распределением биомасс планктона в поверхностном слое воды. Тем самым гидродинамический режим, контролирующий генерацию масс $C_{орг}$, SiO_2 и $CaCO_3$ в поверхностной пленке, как бы проецируется на дно, проявляясь здесь в распределении биомасс бентоса.

Другой процесс, сопровождающий падение на дно планктонных масс, состоит в их прогрессирующем разрушении, распаде и минерализации. Динамика этого процесса у $C_{орг}$ и SiO_2 принципиально иная, чем у $CaCO_3$. У первых двух компонентов растворение происходит главным образом в

верхних 50—100 *м* морской воды, ниже которых темпы его постепенно снижаются. При такой динамике размещение их первичной массы, продуцированной пленкой, воспроизводится в осадке без существенных искажений их абсолютных масс. Растворение $CaCO_3$, продуцированного планктонной пленкой, происходит по противоположной схеме: оно отсутствует в верхней толще водной массы (500—1500 *м*) и прогрессивно усиливается в более глубоких, достигая максимума на глубинах более 4500 *м*. Такая динамика приводит к сохранению первичной продукции $CaCO_3$ на менее глубоких участках дна и к исчезновению ее в глубоководных впадинах.

О силе процессов растворения (минерализации) биомасс планктона, падающего на дно, можно судить по тому, что, например, у $C_{орг}$ и SiO_2 до дна доходят в разных местах лишь 10—5% и менее от количеств, созданных в поверхностной пленке; у $CaCO_3$ выше критической глубины карбонатонакопления 100—90%, ниже — доли процента. Эти величины характеризуют процессы растворения как весьма сильные, но пестрые по интенсивности на разных участках площади океана, что не может не сказаться на степени соответствия картины распределения $C_{орг}$, SiO_2 и $CaCO_3$ на дне и в планктонной пленке. Наибольшее соответствие наблюдается у SiO_2, несколько меньше оно у $C_{орг}$, где масса на дне больше сдвинута в направлении к берегу по сравнению с тем, что наблюдается на пленке. У $CaCO_3$ соответствие существует лишь на участках с глубинами 3700 *м*. На больших глубинах (ниже 4500 *м*) от $CaCO_3$, генерированного в планктонной пленке, на дно поступают обычно доли процента или не поступает ничего.

Из сказанного явствует, что нарушение картины распределения биомасс в целом и $C_{орг}$, SiO_2, $CaCO_3$, созданных в планктонной пленке, вызванное гидродинамическим фактором, гораздо меньше, по сравнению с интенсивностью их растворения. Вполне вероятно, что отклонения в карте биомасс бентоса, опубликованной Л. А. Зенкевичем с соавторами (1971), обусловлено главным образом не динамическим фактором, а интенсивно протекающими процессами распада и растворения трупов организмов планктона, падающих через 3—4-километровую толщу воды.

5.8. СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЗМА БИОГЕННОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ В ОКЕАНЕ И НА КОНТИНЕНТАЛЬНОМ БЛОКЕ

Чтобы подчеркнуть специфику механизма формирования и распределения биогенных компонентов в океане, сравним его кратко с тем, какой действует на континентальном блоке, где базой осадочного процесса является суша (более 80% площади блока).

Три условия необходимы, чтобы сделать этот субстрат пригодным для обитания растений, даже самых простых одноклеточных — бактерий, а тем более высокоорганизованных форм. Во-первых, температура выше нуля, ибо при отрицательной температуре организмы не жизнедеятельны; во-вторых, непрерывное смачивание субстрата дождевой водой и постоянная влажность, ибо вне влаги живые существа также не жизнедеятельны; в-третьих, постоянное поступление в зону жизни N, P, SiO_2 и других биогенных элементов, особенно микроэлементов. Эти три условия определяют резко выраженную климатическую локализацию биоса на поверхности континентального блока. Максимально развит он (и по массе, и по разнообразию форм) в гумидных климатах, где сумма дождевой влаги в году превосходит величину испарения и потому поверхность блока всегда увлажнена и обладает избытком воды; интенсивно развита жизнь особенно в тех широтных зонах, где избыток влаги сочетается с повышенной и высокой средней годовой температурой. Девственные тропические леса (джунгли, гилеи), хвойная тайга умеренных влажных широт — вот главные места обитания растительного

мира, а значит и животного, живущего за его счет. По мере перехода в регионы засушливого режима биомасса растений резко убывает, лес сменяется лесостепью или саваннами, потом степью без деревьев, потом сухой степью, наконец, полупустыней с разреженным травянистым покровом и пустыней, где биомасса растительного мира сведена к ничтожному минимуму. В Сахаре встречаются участки большой площади, длительно (по многу лет) бездождные и потому практически безжизненные. Сходные изменения обнаруживаются при переходе от региона с высокой и умеренной температурой к высокоширотным, где лето все более коротко, а зима длинна и сурова. Могучая тайга сменяется тундрой с разреженными карликовыми деревьями, мхом, лишайником, болотной растительностью. На участках повышенного рельефа в высоких широтах, наконец, и эти проявления жизни исчезают. Здесь формируются постоянные снежники, льды, ледники; жизнь отсутствует. Это зоны осадконакопления ледового типа.

Итак, характернейшей особенностью распространения жизни на континентальном блоке является ее резко выраженная климатическая приуроченность: в подавляющей массе своей она сосредоточена *в климатах гумидных и одновременно теплых* и замирает до полного исчезновения в аридных и ледовых.

В то же время корневая система насущных растений сидит в самом питающем биос субстрате, так сказать, вгрызаясь в него, и потому не требуется никаких гидродинамических процессов для того, чтобы подвести пищу к растениям. Здесь действуют не гидродинамические, а диффузионные физико-химические процессы. Мобилизация же элементов из твердых фаз субстрата и перевод их в раствор осуществляются частью самой водой, пропитывающей субстрат, частью углекислым газом от гниющих растительных остатков и кислыми выделениями корней.

Нетрудно видеть, что механизм, обусловливающий распределение и поддержание жизни на континентальном блоке коренным образом отличается от механизма в океане. Если на блоке жизнь немыслима без постоянного поступления воды сверху, из атмосферы, в виде дождей, то в океане атмосферная влага не играет никакой роли ни в поддержании среды обитания (ибо воды в океане достаточно), ни в питании фитопланктона биогенными элементами, ибо этих элементов дожди практически не содержат. В то же время, если на блоке растительный мир доброй своей половиной — корнями — сидит в питающем субстрате (почва, подпочва), то в океане фитопланктон — первичный генератор органического вещества — отделен от громадных запасов минеральных питательных солей в глубинах океана. Поэтому на континентальном блоке особые физико-химические процессы доставки пищи к растению из-за ненужности отсутствуют, в океане же гидродинамические процессы, подающие питательные соли из глубин в зону фотосинтеза, являются conditio sine qua non [4] существования жизни, без них жизнь и, значит, накопление и распределение на дне, в осадке, биогенных компонентов невозможны.

Разница в механизмах, обусловливающих существование и распределение организмов на блоке и в океане, столь велика, что *жизнь на блоке может быть названа явлением специфически гумидно-климатическим, тогда как в океане — образованием специфически гидродинамическим.*

Характерно, что в обоих этих регионах развитие жизни пространственно близко совпадает с поясами атмосферной циркуляции, отвечающими гумидным климатам. Но в то время как *на блоке именно влага, обильно поступающая в виде атмосферных осадков, является источником жизни, в океане порождает и поддерживает жизнь не она, а специфический гидродинамический ре-*

[4] Непременное условие (лат.).

жим, создающий перемешивание поверхностного слоя воды с более глубокими горизонтами и обеспечивающий поступление вверх, в зону фотосинтеза, питательных солей. Поэтому механизмы накопления биогенных компонентов блока и океана образуют не одну, а две разные фациально-генетические группы: одну специфически гумидно-климатическую, другую — специфически гидродинамическую.

5.9. НАКОПЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ БИОГЕННОГО ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Осаждение компонентов биогенной группы сопровождается рядом побочных процессов, имеющих в сумме своей очень крупное значение для геохимии океанского седиментогенеза. Мы охарактеризуем их здесь вкратце, для того чтобы читатель получил представление о нитях, тянущихся от биогенного осадкообразования, описанного в этой главе, к другим процессам, об их взаимодействии.

Одна из них — осаждение ряда микроэлементов, захватываемых биогенными компонентами при их формировании.

В составе органического вещества всегда присутствуют азот, часто бром, иод; все они захороняются в осадках и обогащают в известной мере илы циркумконтинентальной полосы и широтных поясов, отсутствуя в осадках халистаз. В известковых раковинах, как правило, присутствует $MgCO_3$ в виде сильно- или слабомагнезиального кальцита, который таким путем достигает дна и участвует в сложении осадков. Этот процесс развит повсеместно, т. е. и в активных зонах, и в тех частях халистаз, глубина которых менее 3700 *м*. Особой силы достигает накопление $MgCO_3$ в низких — тропических и субтропических — широтах. Как правило, биогенный кальцит содержит (Turekian, 1965) Fe в количестве 0,86%, Cr $32 \cdot 10^{-4}$%, V $50 \cdot 10^{-4}$%, Ba $350 \cdot 10^{-4}$%, Cu $75 \cdot 10^{-4}$%; Ni $55 \cdot 10^{-4}$%, Co $32 \cdot 10^{-4}$%, Mn $435 \cdot 10^{-4}$%, Sr $631 \cdot 10^{-4}$%, но иногда до $(1000—2000) \cdot 10^{-4}$%. Некоторые формы организмов накапливают Cu (асидии), $SrSO_4$ (акантарии) или барит. Эти накопления обычно локальны, но концентрации названных веществ в них могут быть значительны. Таким образом, одновременно с обогащением осадков $C_{орг}$, $CaCO_3$ и $SiO_{2аут}$ эти компоненты вносят с собой широкий круг других элементов, в той или иной степени обогащающих океанские илы. На эту сторону дела еще в начале XX в. было обращено внимание Я. В. Самойловым и В. И. Вернадским. Их указание на важность такой биохимической функции организмов сохраняет свою силу и до сих пор.

5.10. О ВОЗДЕЙСТВИИ БИОСА НА ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ Fe, Mn И МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНСКОЙ ВОДЕ

Одновременно с осаждением и накоплением в осадках макро- и микроэлементов биос производит еще другую невидимую непосредственно, но чрезвычайно важную для понимания геохимии осадочного процесса работу: *он переводит бо́льшую или меньшую часть взвесей каждого элемента, поступающих с водосборов, в более подвижную растворенную форму.*

Как это осуществляется, удобно рассмотреть на примере железа, геохимия которого в океанах изучена лучше, чем других элементов.

Содержание железа в морской воде ничтожно и за пределами зоны непосредственного воздействия речного стока измеряется 1—20 *мкг/л*, чаще всего 3—6 *мкг/л* (Харвей, 1948). Из этого количества главная масса находится в виде железоорганических соединений, очень незначительная — в виде гидроокиси $Fe(OH)_3$. Учитывая, что произведение растворимости гидроокиси крайне мало (10^{-38}), окисное железо никак не может находиться в морской

воде в виде ионного раствора, но должно образовывать коллоидные суспензии, как полагают, с очень малыми размерами мицелл. Постепенное укрупнение этих мицелл при их столкновениях ведет к медленному осаждению их на дне (Харвей, 1948). Растворенные в море органические железосодержащие соединения, напротив, не насыщают морскую воду и могли бы дальше концентрироваться в ней, но этому препятствует (по Харвею) их постепенный гидролиз с образованием $Fe(OH)_3$, которая далее коагулирует и осаждается. Так в конечном счете уходит на дно в виде гелей гидроокиси и то железо, *которое внесено в бассейн в виде железоорганических соединений.*

Уже в зоне смешения речных и морских вод биос поглощает внесенное в океан железо. Растворенная его часть входит в состав протоплазмы (хлорофилл) *и после отмирания растительной клетки вновь возвращается в воду* в виде железоорганических соединений, постепенно гидролизующихся и осаждающихся на дно в виде гидроокиси железа. Железо речных взвесей, прилипающее к растительным клеткам, потребляется ими путем растворения прилипших частиц кислыми выделениями клеток. Тем самым железо речных взвесей в бассейне переводится сначала в железо протоплазмы живой клетки, потом — в растворимые железоорганические соединения, способные к длительному переносу, но в конце концов все-таки гидролизующиеся и поставляющие на дно $Fe(OH)_3$. *Переработка менее геохимически подвижной формы железа речных взвесей в гораздо более подвижные железоорганические соединения и является главной геохимической функцией биоса.*

Но одним железом в данном случае дело не ограничивается. Как указывалось выше, тонкопелитовая и субколлоидная фракции речных взвесей обогащены сорбированными на их поверхности Cu, Ni, Co, Pb, Zn и другими элементами. При использовании фитопланктоном железосодержащих взвесей клеткой поглощаются и все сорбированные ими микроэлементы, которые возвращаются в морскую воду после отмирания клетки в виде элементоорганических довольно стойких соединений, способных к далекой миграции. В конечном счете гидролиз этих соединений всегда дает окисные формы микроэлементов, осаждающихся на дно. Таким образом, можно сказать, что благодаря биосу в океанах происходит в больших размерах геохимическая трансформация некоторой части взвесей многих элементов в более транспортабельную и подвижную форму растворов. Освободившиеся после гидролиза Co, Ni, Cu, V соосаждаются в виде самостоятельных твердых фаз либо — в некоторых случаях — сорбируются гидроокисями железа и марганца. *Мысль о наличии трансформации части взвесей в растворенную форму возникла* у автора этих строк еще в начале 50-х годов под влиянием работ Харвея, но при изучении описанного выше Японского профиля (см. главу 3) *перешла в твердое убеждение и была высказана в статье* 1973 г. (Страхов и др., 1973). Однако выразить количественно эту трансформацию тогда не удалось. Некоторые данные в пользу правильности идеи будут приведены ниже (см. главу 7) при обсуждении форм нахождения элементов в осадках.

Добавим, что главный акт трансформации локализован в гидродинамически активных зонах и прежде всего, конечно, в циркумконтинентальной как обладающей обычно наибольшей биологической продуктивностью. Это придает течению процесса трансформации географическую конкретность.

5.11. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОСАДКАХ

Одним из слагаемых диагенеза является редукция легкоподвижных окисных форм S, Fe и Mn в закисные. Она осуществляется деятельностью мертвого и живого органического вещества в иле.

На многих примерах современных и древних осадков, особенно подробно на Японском профиле, было показано (Страхов, 1972), что редукционные про-

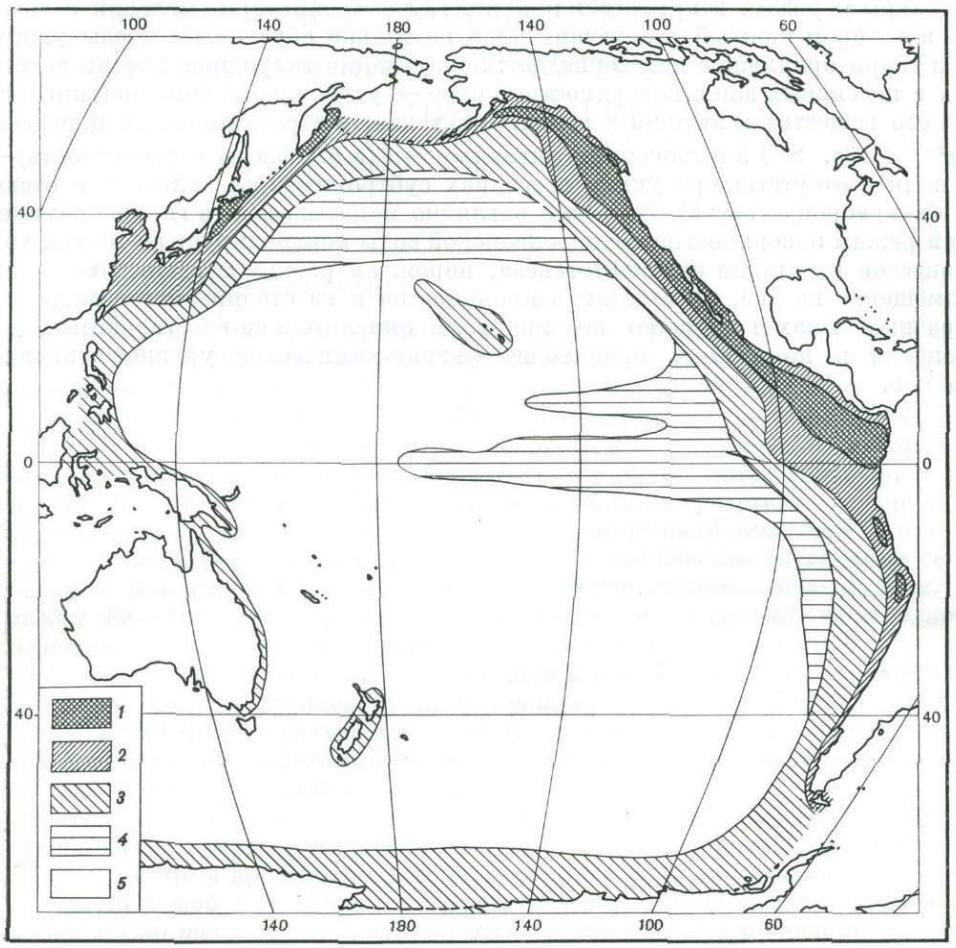


Рис. 5.20. Схема интенсивности редукционных процессов в осадках Тихого океана
1 — интенсивная; *2*) умеренная; *3* — слабая; *4* — предполагаемая очень слабая; *5* — суша

цессы контролируются в первую очередь количеством поступающего органического вещества, а также его свежестью. Отсюда на огромной акватории океанов редукционные процессы оказываются неизбежно приуроченными к относительно узким активным гидродинамическим зонам, а среди них особенно к циркумконтинентальной и, в частности, к ее прибрежной части (рис. 5.20).

Установив корреляцию между количеством $C_{орг}$ и суммой серы во всех формах ее, производных от H_2S, можно было перейти к картированию редукционных процессов, что и было выполнено на примере Тихого океана (Страхов, 1972). С приближением к внутренней границе циркумконтинентальной зоны затухают и редукционные процессы, исчезают восстановленные формы S^{2-}, Fe^{2+}, Mn^{2+}. В осадках широтных гидродинамических полос редукционные процессы сильно ослаблены, особенно в экваториальном поясе, где они едва теплятся. В осадках субтропических конвергентных халистаз редукционные процессы исчезают вообще по причине ничтожного содержания $C_{орг}$ ($<0{,}25\%$) и его химической инертности. Здесь трубки в 12—15 *м* длиной не пробивают красных окисленных отложений.

Таким образом, вскрывается причинно-следственный ряд явлений в океане, в котором каждый следующий член не только обусловлен предыдущим, но и территориально с ним совпадает: локализация гидродинамически активных и пассивных зон в поверхностном слое → усиленное накопление органического вещества в активных зонах → интенсивные редукционные процессы (Fe^{2+}, Mn^{2+}, S^{2-}) в отложениях активных зон (и отсюда их сероцветность)→ → полное отсутствие редукции в осадках субтропических халистаз (и отсюда их красноцветность). Этот ряд наглядно показывает, что гидродинамический режим поверхностного слоя океанской воды контролирует не только ход процессов на стадии седиментогенеза, порождая разные типы осадков и их размещение на дне, но отчетливо проявляется и на стадии диагенеза, когда в разных зонах возникают неодинаковые окислительно-восстановительные процессы и по-разному происходит физико-химическое уравновешивание осадков.

Глава 6

МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОЙ ГРУППЫ

6.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

К этой группе относятся 18 элементов: Fe, Cr, Ge, V, Al, Ti, Zr, Ga, Ta, Nb, Pb, Zn, As, Cu, Mn, Mo, Co, Ni. Они образуют четыре подгруппы: собственно железную (Fe, Ge, V, Cr), гидролизатную (Al, Ti, Zr, Ga, Ta, Nb), халькофильную (Pb, Zn, As, Cu) и собственно марганцевую (Mn, Co, Ni, Mo).

Известно, что все эти элементы находятся в пелагических отложениях океанов в сильно повышенных количествах и, кроме того, образуют характерные Fe—Mn-стяжения, являющиеся на многих участках дна рудными накоплениями; источником всех этих образований является терригенный материал, подаваемый с континентов, а не вулканические эксгаляции со дна океанов (см. главу 1). Тем самым *намечается кардинальная проблема геохимии Fe—Mn-элементов: разъяснение механизма, который контролирует появление высоких их содержаний в пелагических осадках океанов.*

Решение впервые было намечено автором в монографии 1968 г., посвященной осадочному марганцеворудному процессу, позже углублено и расширено в статье 1973 г. (Страхов и др., 1973) и в монографии «Проблемы геохимии современного океанского литогенеза» (Страхов, 1976а). Изложенное ниже продолжает ту же линию исследования.

Суть концепции заключается в том, что из прибрежной зоны в пелагиаль сбрасываются некоторые дополнительные массы элементов, особенно Mn, Ni, Co, Cu, Mo и др. *Сбрасывание осуществляется за счет растворов, формирующихся в той зоне океана, где биос трансформирует в ходе жизнедеятельности часть терригенных твердых фаз в растворы.* Эта концепция возникла на анализе соотношений процентных содержаний и абсолютных масс осадка в верхнем горизонте Японского разреза, кратко описанного в главе 3. Выбирая этот горизонт, автор сознает, что обоснование его в качестве стратиграфической единицы в значительной мере условно, ибо оно получено по радиометрическим данным о скоростях осадкообразования в пелагической *области, которые, как было показано выше, существенно занижены.* Это обусловливает, конечно, некоторые ошибки в дальнейших расчетах. Однако разница в мощностях осадков в прибрежной и пелагической областях столь велика, что, если бы в дальнейшем с уточнением данных она несколько сгладилась путем, например, увеличения мощностей пелагических отложений в 2—3 раза, общая картина распределения сохранилась бы и выводы в существе своем остались бы, хотя конкретные цифры стали бы иными.

6.2. О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ВЫСОКИХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕЛАГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЗА СЧЕТ ТЕРРИГЕННОГО ИХ ВНОСА

Средние процентные содержания каждого элемента по каждой колонке (разрезу) в целом находились обычным путем и объяснений не требуют.

Абсолютная масса элемента m для каждого разреза находилась из формулы

$$m = VPK,$$

где V — средний объемный вес осадка; P — мощность колонки; K — процентное содержание элемента. Если основание разреза равно 1 $см^2$, то масса выражается в $г/см^2$. Абсолютная масса осадка в целом m получается по формуле $m = VP$. В дальнейшем будем пользоваться не конкретными величинами m по каждому разрезу, а усредненными по зонам. На рис. 6.1—6.4 абсолютные массы осадка в отдельных колонках объединены в кривую, названную кривой P. Кроме собственно абсолютных масс автор пользовался еще массами, приведенными к ширине каждой зоны. Они получались путем умножения средней абсолютной массы для каждой зоны на ее ширину n (ширина бралась в *см* на профиле). Сложив величины $m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3$ и т. д., получим величину, изображающую всю массу вещества во всем верхнем горизонте в пределах профиля. Отнеся к этой общей массе каждое из слагаемых m_1n_1, m_2n_2 и т. д. и умножая частное от деления на 100, получим долю вещества каждой зоны (в %) от общей массы его в верхнем горизонте. В дальнейшем эти процентные содержания приведенных масс изображаются кривой M.

Как видно из табл. 6.1 и рис. 6.1—6.4, процентные содержания элементов растут от *I* (прибрежной) зоны к наиболее пелагической зоне *IVб*. У некоторых элементов (Fe, Cr, Al, Mo) этот рост несколько осложнен небольшими понижениями содержаний то в зонах *II*, то *III* или даже *IVа*, но у подавляющего большинства он происходит плавно и непрерывно по мере удаления в пелагиаль. Показателем роста может служить величина отношения процентных содержаний в зоне *IVб* к содержаниям в зоне *I*, она всегда больше единицы, но у разных элементов резко неодинакова: в подгруппе железа 1,15—1,32, в гидролизатной подгруппе 1,28—2,74, в халькофильной 1,74—3,4, в марганцевой 3,9—7,4. Если принять величину отношений за мерило геохимической подвижности элементов, то они выстраиваются в следующие ряды:

Cr → Fe → Ge → V
1,15 1,17 1,22 1,32

Al → Ga → Ti → Zr → Nb
1,28 1,59 1,68 1,91 2,74

Zn → As → Pb → Cu → Ni → Mo → Co → Mn
1,74 2,6 3,0 3,4 3,9 6,1 7,0 7,4

Таблица 6.1. Распределение элементов в осадках Японского профиля

Элемент	Зона					*IVб/I*
	I	*II*	*III*	*IVа*	*IVб*	
Fe *1	4,41	3,34 (3,80) *2	4,29	4,95	5,17	1,17
Cr	75	70 (80) *2	60	65	86	1,15
Ge	1,8	1,6 (1,8) *2	1,6	2,1	2,2	1,22
V	103	102 (115) *2	125	133	136	1,32
Al *1	6,35	6,29	7,25	7,83	8,12	1,28
Ti *1	0,35	0,33	0,36	0,44	0,59	1,68
Ga	17	19	22	26,5	27	1,59
Zr	139	185	235	254	266	1,91
Nb	6,3	6,5	7,3	11,3	17,3	2,74
Pb	10	15,4	21	27,5	30	3
Zn	83,5	86	80	140	145	1,74
As	5,5	5,6	6,6	13,5	14,2	2,58
Cu	64	79	124	125	220	3,4
Mn *1	0,07	0,073	0,20	0,25	0,52	7,4
Mo	1,4	2,5	8,4	4,5	8,5	6,1
Ni	50	44	95	133	194	3,9
Co	12,6	11	22,3	44	88	7,0

*1 Содержание в %, остальные элементы в 10^{-4} %.
*2 Цифры в скобках—в пересчете на бескремниевое вещество.

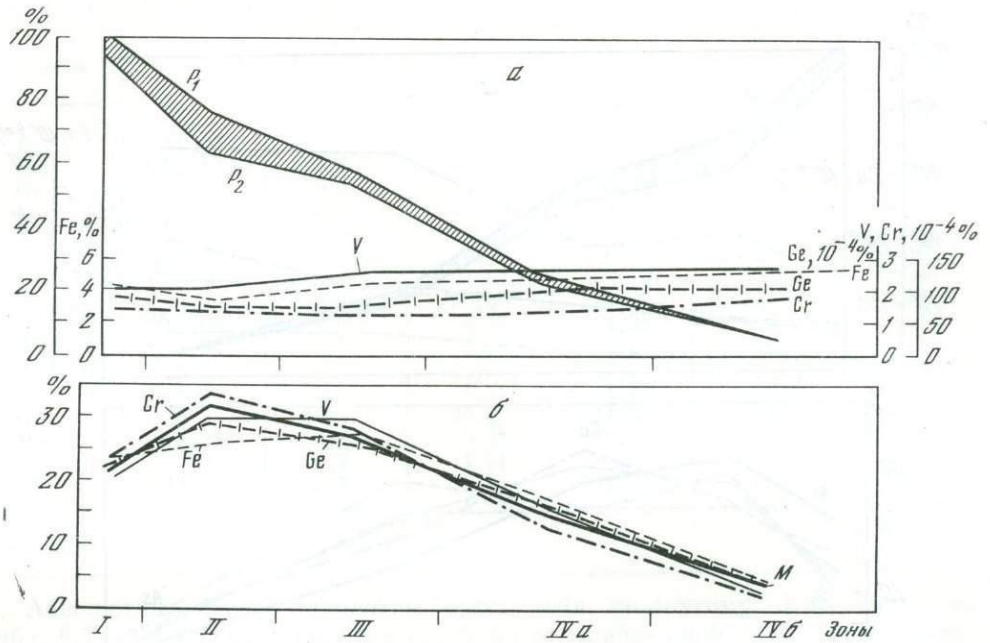


Рис. 6.1. Распределение процентных содержаний (*а*) и приведенных абсолютных масс (*б*) Cr, V, Fe, Ge

P_1 — усредненные абсолютные массы осадка по зонам *I*—*IV б*; P_2 — то же, без $SiO_{2\,аут}$; кривые *P* приведены к 100%; *M* — приведенные абсолютные массы осадка по зонам

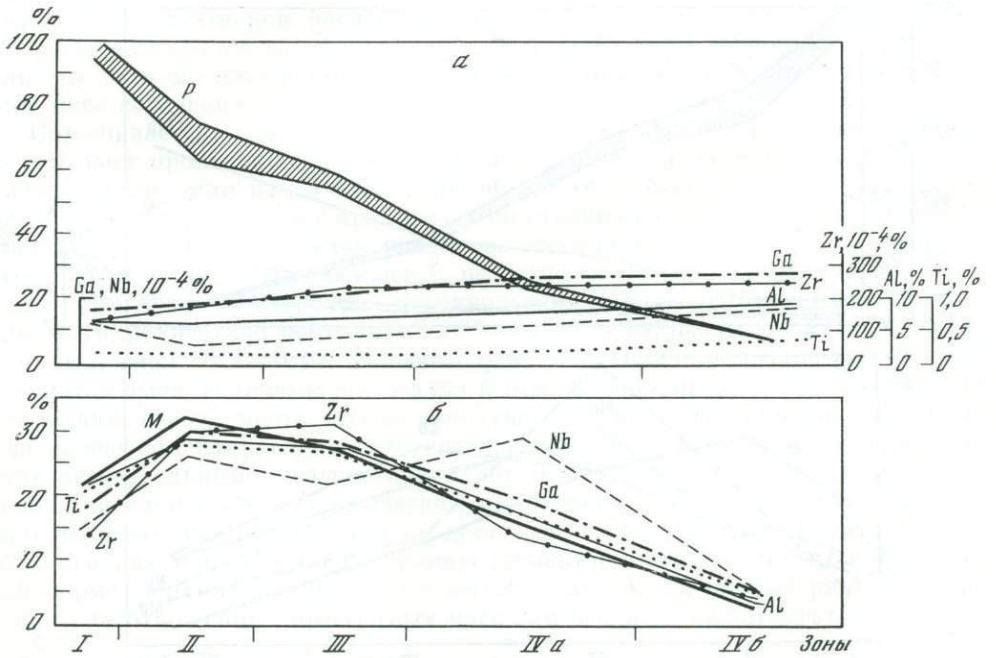


Рис. 6.2. Распределение процентных содержаний (*а*) и приведенных абсолютных масс (*б*) Al, Ti, Zr, Ga, Nb (обозначения кривых см. на рис. 6.1)

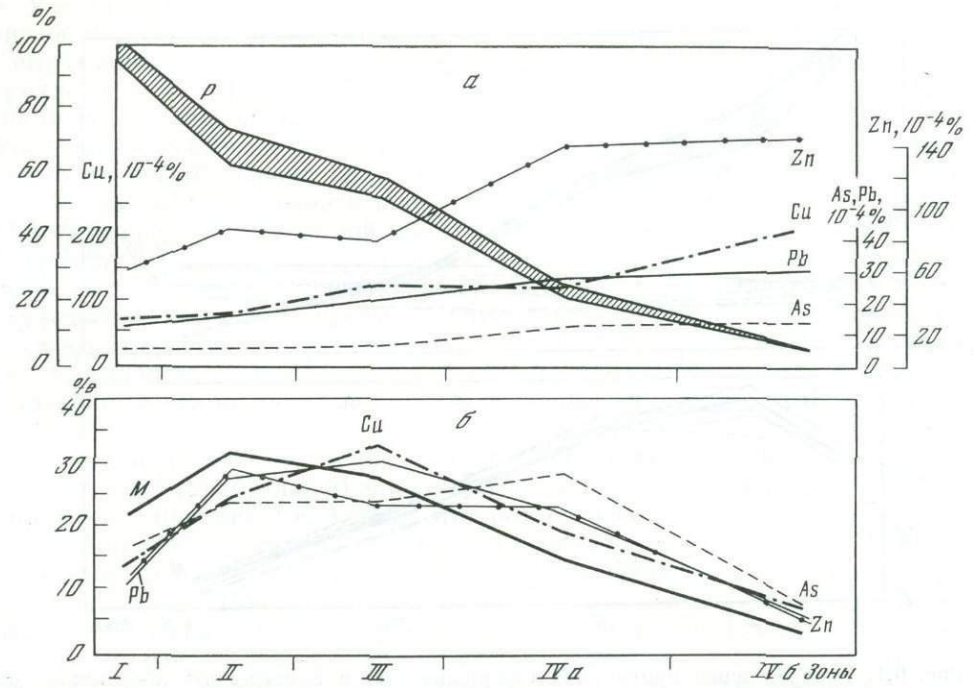


Рис. 6.3. Распределение процентных содержаний (*а*) и приведенных абсолютных масс (*б*) Cu, Zn, Pb, As (обозначения кривых см. на рис. 6.1)

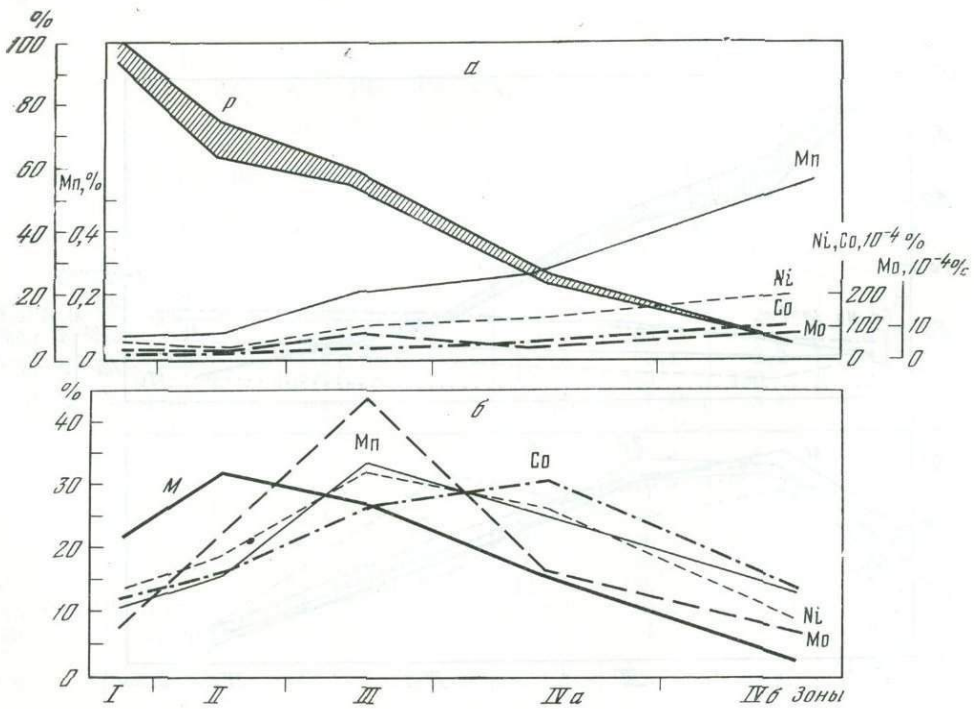


Рис. 6.4. Распределение процентных содержаний (*а*) и приведенных абсолютных масс (*б*) Mn, Ni, Co, Mo (обозначения кривых см. на рис. 6.1)

Таблица 6.2. Распределение абсолютных масс элементов в осадках Японского профиля

Элемент	Зона					IV6/I
	I	II	III	IVa	IV6	
Fe *	16,03	8,88	9,28	4,26	0,96	0,060
Cr	26,13	18,5	13,1	5,9	1,61	0,062
Ge	0,64	0,41	0,35	0,16	0,04	0,063
V	36,7	27,0	26,94	11,44	2,6	0,071
Al *	22,8	16,70	15,53	6,79	1,52	0,067
Ti *	1,27	0,87	0,79	0,37	0,11	0,087
Ga	6,13	4,98	4,63	2,13	0,49	0,080
Zr	47,26	49,06	50,3	21,72	5,07	0,107
Nb	2,08	1,74	1,47	1,32	0,25	0,120
Pb	3,54	4,11	4,54	2,40	0,6	0,170
Zn	29,6	22,80	17,31	12,14	2,72	0,092
As	1,97	1,48	1,41	1,17	0,27	0,138
Cu	24,3	21,2	26,8	11,3	4,12	0,166
Mn *	0,25	0,185	0,41	0,20	0,1	0,40
Mo	0,5	0,7	1,71	0,37	0,17	0,34
Ni	17,18	11,7	19,8	11,32	3,63	0,21
Co	4,49	2,99	4,83	3,82	1,65	0,37

* Абсолютные массы в *г/см²*, остальные в *мг/см²*.

Абсолютные массы элементов ведут себя по-другому. Как видно из табл. 6.2, они убывают по мере перехода от прибрежной зоны *I* к наиболее пелагической зоне *IV6*.

Таким образом, в распределении элементов железо-марганцевой группы внутри общей массы верхнего горизонта сочетаются две противоположные уже отмеченные выше черты: процентные содержания увеличиваются по мере перехода от прибрежной зоны в пелагиаль, абсолютные же массы их, напротив, убывают. Этим сочетанием противоречивых, по крайней мере на первый взгляд, признаков распределение элементов железо-марганцевой группы резко отличается от типового у элементов биогенной группы, в которой, как мы видели, изменения процентных содержаний элементов и абсолютных масс согласованны.

Спрашивается, как может убывание абсолютных масс в пелагиали обеспечить рост процентных содержаний элементов в том же направлении? Дело разъясняется, если найти отношение абсолютных масс осадка в целом в зонах *IV6* и *I* сравнить его с аналогичными отношениями у отдельных элементов этих зон. Для осадка в целом указанное отношение равно 0,053. Для отдельных элементов оно всегда меньше 1, но резко неодинаково в разных подгруппах. В подгруппе железа это отношение минимально и составляет всего 0,06—0,07, в гидролизатной подгруппе 0,067—0,120, в халькофильной 0,092—0,17, в марганцевой 0,21—0,40. Поразительно, что величина отношения у всех элементов выше величины его осадка в целом. Это означает, что абсолютные массы каждого элемента всегда несколько, но в разной степени, сдвинуты в пелагическом направлении относительно абсолютных масс осадка в целом. Этот относительный пелагический сдвиг и порождает рост процентных содержаний элементов в пелагическом направлении. Чтобы убедиться в правильности заключения, сопоставим детальное отношение содержаний элементов в осадках зоны *IV6* к содержанию элементов в осадках зоны *I* в процентной форме (верхний ряд цифр) и в абсолютных массах (второй ряд), добавив к ним еще отношения абсолютных масс для осадка в целом (третий ряд):

Cr	Fe	Ge	V	Al	Ga	Ti	Zr	Nb
1,15	1,17	1,22	1,32	1,28	1,59	1,68	1,91	2,74
0,062	0,060	0,063	0,071	0,067	0,080	0,087	0,107	0,120
0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053

Zn	As	Pb	Cu	Ni	Mo	Co	Mn
1,74	2,5	3,0	3,4	3,9	6,1	7,0	7,4
0,092	0,138	0,170	0,166	0,21	0,34	0,37	0,40
0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053	0,053

Параллельный рост чисел в двух верхних рядах очевиден. Больше того, между величинами верхнего и второго рядов во всех подгруппах элементов существует строгое соотношение, равное 19 ± 1. Это обстоятельство доказывает однозначно, что рост процентных содержаний элементов в пелагическом направлении действительно вызывается некоторым сдвигом в том же направлении масс каждого элемента относительно масс осадка в целом. Чем больше у элемента этот сдвиг абсолютных масс, тем более высоки его процентные содержания в пелагиали.

Весьма интересные детали динамики распределения элементов вскрывает изучение их приведенных абсолютных масс (табл. 6.3). У всех элементов динамика эта имеет один и тот же вид, который отчетливо выражен уже в подгруппе железа (см. рис. 6.1). Основой для сравнения служит кривая *M*, изображающая динамику осаждения общей массы материала в верхнем горизонте. Сопоставляя с этой кривой кривую для Cr, видим, что в зонах *I*, *II* и *III* последняя располагается несколько выше, а в зонах *IVa* и *IVб* — ниже *M*.

Таблица 6.3. Распределение приведенных абсолютных масс элементов в осадках Японского профиля

Элемент	Зона					Сумма
	I	*II*	*III*	*IVa*	*IVб*	
Fe, *г/см²*	83,4	91,0	99,8	66,0	15,6	355,8
%	23,4	25,6	28,0	18,6	4,4	100
Cr, *мг/см²*	136	190	141	91,0	26,0	584
%	23,3	32,5	24,1	15,6	4,5	100
Ge, *мг/см²*	3,3	4,2	3,8	2,5	0,7	14,5
%	22,8	29,0	26,2	17,2	4,8	100
V, *мг/см²*	191	277	290	177	42,0	977
%	19,5	28,3	30,0	18,0	4,2	100
Al, *г/см²*	118,6	171,2	166,8	105,2	24,7	586,5
%	20,2	29,2	28,4	18,0	4,2	100
Ti, *г/см²*	6,6	8,9	8,5	5,7	1,8	31,5
%	21	28	27	18	6	100
Ga, *мг/см²*	31,9	51,0	49,8	33,0	8,0	173,7
%	18,4	29,4	28,7	19,0	4,5	100
Zr, *мг/см²*	245	503	541	337	82	1708
%	14,8	29,4	31,6	19,9	4,8	100
Nb, *мг/см²*	10,8	17,8	15,8	20,1	4,1	68,6
%	15,7	26,0	23,0	29,3	6,0	100
Pb, *мг/см²*	18,4	42,1	48,8	37,2	9,8	156,3
%	11,8	26,9	31,2	23,8	6,3	100
Zn, *мг/см²*	153,9	233,7	186,1	188,2	44,2	806,1
%	19,1	29,0	23,1	23,3	5,5	100
As, *мг/см²*	10,2	15,2	15,1	18,1	4,5	63,1
%	16,2	24,1	23,9	28,7	7,1	100
Cu, *мг/см²*	126	217	289	175	67	874
%	14,4	24,8	33,1	20,0	7,7	100
Mn, *г/см²*	1,30	1,90	4,5	3,1	1,6	12,4
%	10,5	15,3	36,3	25,0	12,9	100
Mo, *мг/см²*	2,6	7,2	18,4	5,7	2,6	36,5
%	7,1	19,8	50,4	15,6	7,1	100
Co, *мг/см²*	23	31	52	59	27	192
%	12	16	27	31	14	100
Ni, *мг/см²*	89	120	212	175	59	655
%	13,6	18,3	32,4	26,7	9,0	100

Это означает, что в первых от берега зонах осаждение хрома идет быстрее осаждения общей массы осадков, в пелагической же области медленнее. В результате получается волнообразная кривая, наклоненная вправо; минимумы ее у берега и в зоне *IVб*, максимум в зоне *II*.

Кривая для V имеет аналогичный вид, только максимум ее приходится на зону *III*, т. е. она отчетливо сдвинута в пелагическом направлении относительно волны для Cr.

Осаждение Fe идет несколько иным путем. У него два максимума. Один в самой прибрежной зоне, он обусловлен накоплением обломков основных пород и мафических минералов (пироксен, роговая обманка, магнетит). Во второй и третьей зонах кривая для Fe располагается резко ниже кривой *M*, что указывает на вынос отсюда более тонкозернистых железосодержащих взвесей (и растворов?). В зонах *IVа* и *IVб* кривая для Fe располагается над кривой *M*, что свидетельствует об усиленном и избыточном осаждении здесь вынесенных количеств Fe. Отвлекаясь от зоны *I*, можно сказать, что кривая для Fe образует третью волну, аналогичную волнам для Cr и V, но сдвинутую относительно них в пелагическом направлении.

Кривая для германия весьма близка к кривой для железа. В целом же тетрада для Cr, V, Ge, Fe показывает удивительно закономерную последовательность смещения максимумов в направлении от берега в пелагиаль.

Кривые приведенных масс для остальных элементов в принципе повторяют то, что описано в подгруппе железа. Каждый элемент образует волнообразную кривую с минимумом в прибрежных зонах *I* и *II*, максимумом в зоне *III* (иногда *IVа*) и новым минимумом в зоне *IVб*. В прибрежных зонах, где кривая приведенных масс элементов располагается ниже кривой *M*, имеет место вынос элементов; во всех других зонах, где кривая приведенных масс элементов располагается выше *M*, происходит избыточное их накопление за счет выноса из прибрежных зон. Но при общности принципиальной схемы распределения у разных элементов (и их подгрупп) имеются и характерные индивидуальные черты, обусловленные их неодинаковой геохимической подвижностью. У малоподвижной подгруппы железа кривые приведенных масс Cr, Fe, Ge и V очень тесно прилегают к кривой *M*, а в зону *IVб* доносится весьма малая доля от общей приведенной массы элемента: для Cr она равна 4,5%, V 4,2%, Ge 4,8%, Fe 4,4%.

В подгруппе гидролизатов кривые приведенных масс больше отстоят от кривой *M*, ниже погружаются относительно нее в прибрежных зонах и больше возвышаются над ней в зонах пелагических. Соответственно в пелагическую область заносится несколько больший процент от общей приведенной массы элемента: для Al 4,2%, Zr 4,8%, Ga 4,5%, Ti и Nb 6%.

В подгруппе халькофильных элементов кривые приведенных масс еще больше отодвигаются от кривой *M*, они глубже погружаются в прибрежье и больше возвышаются в пелагиали; процент заносимого вещества в зону *IVб* колеблется от 5,5 (для Zn) до 7,1—7,7% (для As, Cu).

И, наконец, в марганцевой, наиболее геохимически подвижной, подгруппе эта тенденция достигает максимума. В зону *IVб* заносится от 7,1 до 14% от общей приведенной массы элемента.

Очень интересна и характерна связь кривых процентных содержаний элементов с изменениями их приведенных масс (см. рис. 6.1—6.4). Когда на диаграммах процентных содержаний кривые все сильнее взмывают вверх с приближением к пелагическому концу профиля, на диаграммах приведенных абсолютных масс прибрежные концы кривых все сильнее погружаются под кривую *M*, а пелагические поднимаются над ней. Происходит как бы поворот кривых против часовой стрелки, причем точка поворота обычно располагается в зоне *III* (иногда *II* или *IVа*). Все это говорит о глубокой внутренней связи между распределением абсолютных масс элементов на профиле

и изменениями их процентных содержаний в осадках. Так реализуется сдвиг *абсолютных масс элементов относительно общей массы осадка.*

Мы знаем, что все элементы мигрируют в речных водах частью в виде *минеральных взвесей, частью в виде растворов. В океанской воде они находятся* в тех же формах, причем у многих элементов (в том числе наиболее подвижных) преобладают растворы. Кроме того, в океане происходит в больших масштабах превращение взвесей в растворы (см. главу 5). Естественно думать, что именно растворенная, наиболее миграциеспособная часть элементов и сбрасывается в пелагическую область из прибрежной зоны. Работы Р. Честера с соавторами (1965—1973) целиком подтверждают это заключение.

6.3. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕЛАГИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Работа Р. Честера и М. Хьюгеса (Chester, Hughes, 1967, 1969) была выполнена в двух вариантах: более сложном и детальном и в упрощенном. *Сложный вариант был применен к осадкам колонки, взятой в северной части* Тихого океана в точке с координатами 37°15′ с. ш. и 143°07′ з. д. Колонка *имеет длину 8,6 м и сложена типичной красной глубоководной глиной*, содержащей ничтожное количество $CaCO_3$, цеолитов и монтмориллонита.

Железо, марганец и микроэлементы, по представлениям авторов, присутствуют в глине в двух генетически различных формах. Первая — это нахождение в решетке кластических минералов, принесенных с берега главным образом в иллите и хлоритах; эту форму авторы называют литогенной; она может именоваться также кластогенной. Другой формой являются аморфные гидроокислы железа и марганца и связанные с ними микроэлементы, а также микроэлементы, сорбированные глинистыми минералами; эту форму авторы называют гидрогенной, возникшей в результате химического осаждения элементов из воды. Гидрогенный компонент (иначе — хемогенный) присутствует в осадке отчасти в рассеянной форме, отчасти в нодулярной, т. е. в виде микростяжений Fe и Mn. Задачей авторов было: 1) определить количественно порознь литогенную и гидрогенную формы элементов; 2) определить количественно порознь нодулярную и рассеянную формы гидрогенного компонента.

Решение дается системой двух вытяжек. Первая вытяжка получается *обработкой осадка кислым редуцирующим агентом* [1], *который извлекает* предположительно всю гидрогенную форму Fe, Mn и микроэлементов; обозначим ее H. Вторая вытяжка должна извлекать ту часть гидрогенного компонента, которая находится в рассеянной форме (r). Это достигается обработкой второй порции той же пробы слабой уксусной кислотой. Вычитая из содержаний элементов в первой вытяжке содержания их во второй, получаем количества Fe, Mn и микроэлементов в микроконкрециях, т. е. нодулярную их форму (n) гидрогенного компонента. Таким образом, $H = r + n$. Для получения литогенного компонента элементов нерастворимый остаток от первой вытяжки анализируется на Fe, Mn и микроэлементы (обозначим эту величину k). Все определения микроэлементов велись спектрофотометрически. Общий баланс форм нахождения (B) удобно выразить формулой:

$$B = \sum/(H + k) \text{ или полнее } \sum/(r + n + k),$$

где Σ — общее содержание элемента (%); H, n и k даны в % от Σ.

Нетрудно видеть, что хотя авторы говорят о количественном определении каждой формы нахождения элементов, на деле этот идеал едва ли дости-

[1] Смесь 150 *мл* 25%-ного хлористого гидроксиламина с 350 *мл* 35%-ной уксусной кислоты.

жим. Особенно ясно это, когда речь идет о r и n, ибо даже слабая уксусная вытяжка захватывает, по оговорке авторов, ~5%Fe и ~6% Mn, входящих в состав микростяжений. Таким образом, разделение форм нахождения элементов в сложном варианте имеет, несомненно, только приближенный характер. Оно более реально в первой форме баланса и гораздо менее — во второй, где H расчленяется на r и n.

Несмотря на приближенность определений, данные Р. Честера и М. Хьюгеса все же представляют существенный интерес, поэтому мы и воспроизведем их, пользуясь первой формулой баланса.

Было проанализировано пять образцов тихоокеанской колонки. Мы будем оперировать средними из пяти определений для каждого элемента; Fe и Mn даны в процентах, микроэлементы в 10^{-4}%. Получается следующий весьма интересный ряд цифр:

$$\mathrm{Fe} = \frac{5{,}38}{3{,}1 + 96{,}9}, \qquad \mathrm{Cr} = \frac{96}{8{,}6 + 91{,}4}, \qquad \mathrm{V} = \frac{141}{16 + 84},$$

$$\mathrm{Pb} = \frac{27{,}2}{16{,}6 + 83{,}4}, \qquad \mathrm{Cu} = \frac{314}{31 + 69}, \qquad \mathrm{Ni} = \frac{191}{77 + 23}.$$

$$\mathrm{Co} = \frac{88}{73 + 27}, \qquad \mathrm{Mn} = \frac{0{,}46}{87 + 13},$$

Считая содержание гидрогенной, т. е. бывшей растворенной, формы в балансе *элемента мерилом его геохимической подвижности в осадочном процессе*, получаем следующий ряд (в порядке возрастания подвижности):

Fe	<	Cr	<	V	<	Pb	<	Cu	<	Ni	<	Co	<	Mn
3,1		8,6		16		16,6		31		73		77		87

Сравним с ним ряд подвижностей для тех же элементов на Японском профиле (*см. табл. 6.1*):

Cr	<	Fe	<	V	<	Pb	<	Cu	<	Co	<	Ni	<	Mn
1,15		1,17		1,32		3		3,4		2,9		7,0		7,4

Сходство столь значительно, что его можно назвать почти тождеством; разница только в том, что два наименее геохимически подвижных члена (Fe и Cr) и два подвижных (Ni и Co) поменялись местами; явление тривиальное при сопоставлении рядов подвижности как в речном стоке, так и в осадках водоемов. Близкое совпадение рядов подвижности на Японском профиле и в анализах форм нахождения элементов по исследованиям Р. Честера и М. Хьюгеса не оставляет сомнений в том, что сдвиг абсолютных масс элементов в пелагическом направлении происходит за счет гидрогенной, т. е. бывшей химически растворенной части, а не литогенной фракции.

Данные Р. Честера и Р. Мессины-Ганны (Chester, Messina-Hanna, 1970) подтверждают и дополняют выводы по Тихому океану. На этот раз исследование выполнено упрощенной методикой. 38 изученных образцов происходят из Северной Атлантики и отличаются высокой карбонатностью (в среднем 48,3%). В каждой колонке анализировались только образцы из нескольких верхних ее сантиметров. Они были вначале отмыты от хлора, а затем обработаны кислым редуцирующим агентом, который перевел в раствор все количество гидрогенного компонента железа, марганца и микроэлементов. Нерастворимый остаток был центрифугирован и отмыт дистиллированной водой. Спектральные определения элементов были сделаны дважды: на исходных образцах до их обработки и на нерастворимых остатках. Разница между полученными величинами трактуется как масса гидрогенного компонента; содержание Fe, Mn и микроэлементов, найденные в нерастворимом остатке,— как литогенная форма.

Баланс этих двух форм элементов выразим так же, как и в случае Тихого

океана. Получаем следующий ряд цифр (Fe, Mn — в %, остальное в 10^{-4}%)

$$Fe = \frac{4{,}8}{18+82}, \quad V = \frac{170}{29+71}, \quad Cr = \frac{104}{31+69}, \quad Ba = \frac{700}{39+61},$$

$$Ni = \frac{119}{45+55}, \quad Cu = \frac{152}{56+44}, \quad Co = \frac{30}{58+42},$$

$$Ga = \frac{45}{58+42}, \quad Mn = \frac{0{,}18}{68+32}, \quad Sr = \frac{871}{83+17}.$$

Сопоставление только гидрогенных компонентов дает следующий ряд подвижности (берем только те элементы, которые определялись в колонке Тихого океана):

Fe	<	V	<	Cr	<	Ni	<	Cu	<	Co	<	Mn
18		29		31		45		56		58		68

Нетрудно видеть, что этот ряд достаточно согласуется с рядом в тихоокеанской колонке. Но есть и два отличия. В ряду для атлантического океана Cr и V, а также Ni и Cu поменялись местами, что представляет собой, как мы знаем, тривиальное явление при сопоставлении рядов подвижности.

Получив определения литогенного компонента в 38 поверхностных образцах, Р. Честер и Р. Мессина-Ганна, естественно, заинтересовались распределением его на площади Северной Атлантики. При этом выяснилась чрезвычайно характерная картина. Для Fe, Cr, V, в валовом содержании которых литогенный компонент составляет от 70 до 82%, распределение его на площади сложно и не показывает какой-либо ясной закономерности. Для Ni, Co, Cu и Mn, в валовом количестве которых литогенный компонент варьирует от 20 до 60%, напротив, наблюдается отчетливая закономерность, особенно хорошо видная для Ni (см. ниже). Максимальное содержание литогенной фракции Ni (>60%) всюду широкой полосой локализовано вдоль восточной и западной зоны северной Атлантики; мористее располагаются зоны с содержанием литогенного Ni от 60 до 30%, а в центральной части водоема зона с концентрациями менее 30%.

Локализация гидрогенного Ni, очевидно, обратна распределению Ni литогенного: его процентные содержания минимальны в прибрежной полосе и увеличиваются к центру водоема, где достигают максимума. На поперечном профиле через океан, следовательно, отчетливо выражено замещение литогенной (кластической) формы гидрогенной, т. е. бывшей растворенной. То же имеет место для Co, Cu, Mn.

Как понимать это замещение?

Можно было бы считать, что в бассейне просто происходит усиленное выпадение в осадок терригенной взвеси в прибрежных частях и отсюда пассивное относительное увеличение растворенной фракции во все более пелагических. Так раньше и представлял себе процесс автор (Страхов, 1968).

На первый взгляд в работе Р. Честера и Р. Мессины-Ганны (Chester, Messina-Hanna, 1970) можно найти подтверждение такой концепции. В самом деле, авторы сопоставили состав (10^{-4}%) литогенной (кластической) формы в пелагических и прибрежных осадках для обоих океанов и оказалось, что они чрезвычайно близки, часто тождественны (с учетом точности определений) (10—15%). Вот их цифры:

Океан	Cu	Ni	Co	Ga	Cr	V	Ba	Sr	Mn
Атлантический									
прибрежные осадки	67	63	12	19	72	120	421	141	524
пелагические »	24	52	14	13	102	107	443	395	770
Тихий									
прибрежные осадки	48	55	13	19	100	130	750	250	850
палагические »	212[2]	46	16	—	91	92	—	—	743

[2] Медь, вероятно, в форме металлоорганического соединения.

Получается, что кластические частицы, являющиеся носителями литогенной формы элементов, переносятся из прибрежной части океанов в пелагическую зону без ощутимых химических изменений: происходит просто механическое фракционирование кластики с отбором более крупных фракций, оседающих в прибрежных местах и более мелких, переносимых далеко в пелагическую зону. Однако более подробный анализ показывает, что в действительности дело обстоит сложнее.

Если бы рост гидрогенного (т. е. бывшего растворенного) компонента в осадках пелагиали был явлением чисто пассивным, тогда положение элементов в ряду подвижности в океанской воде и в океанских осадках должно было сохраниться тем же, что и в воде речной. Этот вывод неизбежен, если принять, что формы элементов в воде вообще контролируются, как считает И. И. Волков (1975), ее мутностью. С убыванием мутности роль растворов у всех элементов растет, но место элемента среди других остается — это отчетливо видно на его обобщающей диаграмме (см. рис. 1.1). Напомню, что здесь ряд подвижности таков:

$$V < Cr < Mn < Fe < Co < Pb < Ni < Cu.$$

В осадках океана этот ряд изменился до неузнаваемости. В нем практически все элементы переменили свои места, причем если в речном ряду железо оказывалось подвижнее марганца, ибо стояло правее его, и оба они вместе помещались в середине ряда, то в океанском ряду они резко разошлись. Железо сместилось далеко влево и оказалось наименее геохимически подвижным, открывая ряд, а марганец далеко ушел вправо, став наиболее подвижным. Такая коренная перестройка не может быть вызвана простым исключением из участия в миграции кластических частиц разного размера, но постоянного состава. Она свидетельствует о глубокой химической трансформации в океане принесенного с суши материала, т. е. о химической его переработке.

Какими агентами она вызывается? Теоретически говоря, двумя: растворяющим действием самой морской воды на тонкую кластику и таким же действием кислых выделений клеток планктона, когда эта кластика к ним прилипает (Харвей, 1948). Но характер действия воды и клеточных выделений существенно различен. Растворяющее действие воды как таковой осуществляется селективно, и само разрушение силикатных минералов, носителей литогенной формы элементов, происходит стадийно. Это точно изучено на примере континентального выветривания, а также катагенеза. Действие же кислых выделений клеток разрушает кластические частицы, ломая их решетку, причем часть растворенных элементов усваивается клетками, остальные переходят в раствор морской воды.

Поскольку в кластических зернах пелагических отложений нет следов селективного выщелачивания, приходится считать, что решающая роль в трансформации терригенных взвесей в растворы принадлежит биосу, а не самой океанской воде. Здесь наглядно проявляется та большая, но невидимая его работа, о которой говорилось в конце 5-й главы. На картах распределения литогенного компонента Ni (а равно и Co, Cu, особенно Mn) эта невидимая работа биоса становится видимой, осязаемой. Но все же не в полную силу, ибо, как показали К. Турекьян и Дж. Имбри (Turekian, Imbrie, 1966), валовые содержания никеля в Северной Атлантике также растут от берега к центральной зоне океана. Стало быть, нарастание гидрогенного Ni (а также Co, Cu, Mn) происходит на фоне не одинакового, а прогрессивно увеличивающегося валового процентного их содержания. Это делает сам процесс трансформации гораздо более интенсивным, чем можно было бы заключить по данным Р. Честера и Р. Мессины-Ганны.

Таким образом, факт постоянства состава литогенного компонента прибрежных и пелагических отложений является доказательством мобилизую-

щей роли биоса, в частности фитопланктона, в геохимическом процессе в океанах. Именно он главным образом и вызывает характерный сдвиг абсолютных масс элементов железо-марганцевой группы в пелагическом направлении и рост процентных содержаний их на фоне убывающих абсолютных масс.

В 1973 г. в Тихом океане был выполнен профиль от Гавайских островов до устья Калифорнийского залива. За пределами влияния Гавайских островов этот профиль (будем называть его Калифорнийским) пересек те же фациальные зоны *IVб*, *IVа*, *III*, *II* и *I*, что и Японский профиль (см. с. 55), только в обратном направлении: с запада на восток.

Обработка этого материала показала, что и процентные содержания элементов, и абсолютные массы их меняются от зоны *I* к зоне *IVб* совершенно так же, как на Японском профиле, за исключением небольших отклонений, вызываемых в одних случаях влиянием эксгаляций (ст. 655), в других — более интенсивным, чем на Японском профиле, диагенетическим перераспределением элементов, наконец, особенностями вещественного состава водосборных площадей. Но самое главное, что показали массовые анализы, это *постепенный рост гидрогенной формы за счет литогенной при удалении от зон I и II в направлении к зоне IVб*. Это явилось окончательным подтверждением реальности механизма обогащения пелагических илов железом, марганцем и микроэлементами, предложенного автором этих строк в 1968 г.

6.4. О ПАРАЛЛЕЛИЗМЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ОСАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Характерной чертой геохимии Fe—Mn-группы элементов является параллелизм гранулометрического и химического фракционирования материала на профиле от берега в пелагиаль. Это наглядно видно из табл. 6.4, в которой показано распределение 13 элементов в основных гранулометрических типах осадков.

Как видим, начиная с алевритов у подавляющего большинства элементов наблюдается прогрессивный рост содержаний, достигающих максимума в пелитах, особенно в тонких пелитах. А так как пелиты, грубые и тонкие, формируются (см. главу 4) главным образом в зонах *III*, *IVа* и *IVб*, особенно в последней, то, следовательно, рост процентных содержаний элементов в пелагическом направлении происходит на протяжении всего профиля параллельно с измельчением терригенных частиц осадка. *Эта корреляция гранулометрии и процентных содержаний элементов является фундаментальным признаком, отличающим распределение элементов железо-марганцевой группы в океанских осадках от распределения элементов в биогенной.* Она служит новым доказательством того, что основным механизмом накопления элементов в пелагических осадках является фракционирование аллохтонных и автохтонных взвесей.

Таблица 6.4. Распределение элементов по гранулометрическим типам осадков

Гранулометрический тип осадка	Число образцов	Зона	Al	Ti	Mn	Zr	Ga	Nb	Cr	V	Pb	Co	Ni	Cu	Mo
			%			10^{-4} %									
Песок	16	*I*	6,40	0,36	0,08	84	22	3,9	79	101	8	9,1	17,3	27,3	1,8
Алевриты	5	*I—III*	6,86	0,33	0,08	218	18	9,8	77	80	12	16,0	29	23	3,4
Пелит грубый	19	*I—III*	7,06	0,34	0,11	204	18	7,1	59	90	16	9,0	31	36	6,0
Пелит тонкий	19	*IVа IVб*	8,22	0,46	0,45	268	32	13,1	58	105	26	60	103	125	11,1

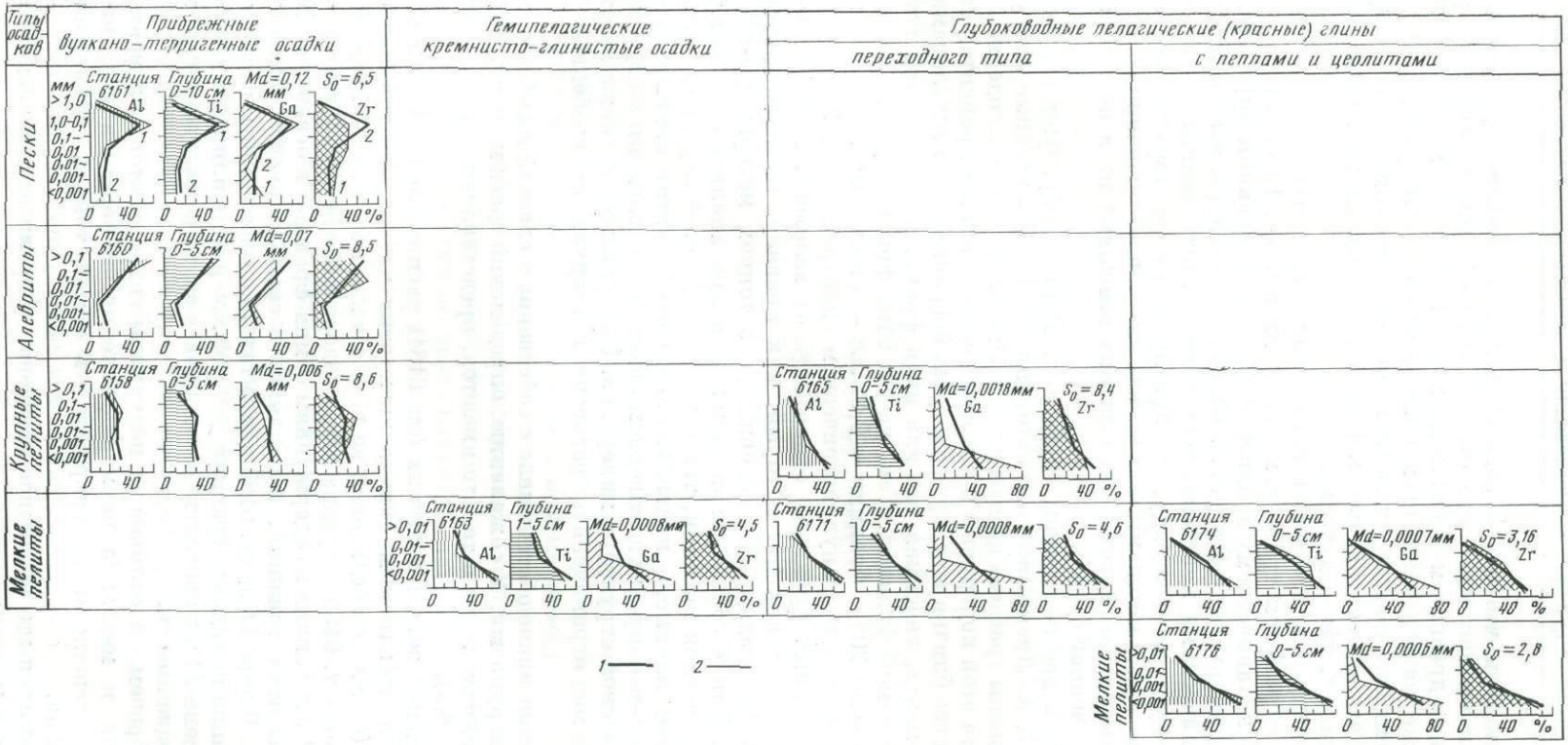


Рис. 6.5. Распределение элементов-гидролизатов в гранулометрическом спектре осадков поверхностного слоя

1 — содержание фракций в осадке; *2* — распределение элементов по фракциям

Нужно сказать, что такого рода корреляция не является специфической особенностью именно океанских отложений. Она была установлена раньше на отложениях древних морских водоемов (Страхов, Залманзон, Глаголева, 1959), а также на осадках современных морей и озер (Страхов, 1954). В настоящее время это твердо установленная черта геохимии Fe—Mn-группы, проявляющаяся с большей или меньшей ясностью на множестве объектов как современных, так и древних.

Очень любопытные и существенные детали дало изучение распределения элементов по гранулометрическим фракциям осадка. 16 образцов его были подвергнуты механическому анализу и в каждой фракции определены элементы железо-марганцевой группы. Определения гидролизатов и Mn были сделаны химическими методами, остальные количественным спектральным методом. Следует иметь в виду, что при проверке сходимости определений, выполненных этими методами, оказалось, что общие тенденции распределения сохраняются; но спектральные данные выявляют их в несколько сглаженной, смягченной форме.

Выделялись две подгруппы элементов. Первую образуют гидролизаты, изученные Н. А. Лисицыной с соавторами (1973). Полученные ими результаты изображены графически на рис. 6.5. Оказалось, что «...содержания любого элемента этой подгруппы в той или иной фракции в процентах от валового количества близки к содержанию самой фракции. Иными словами, доля каждого элемента, вносимая той или иной фракцией, близко соответствует содержанию самой фракции. Так, на ст. 6163 фракция $>0{,}01$ *мм* в сумме составляет около 20%, фракция $<0{,}01$ *мм* — около 80%. Совершенно так же распределяются в гранулометрическом спектре Al, Ti, Zr, содержания которых в крупных фракциях около 21% от валового, в тонких — 79%. Исключение составляет Ga, который, как правило, несколько обогащает тонкие фракции осадка. Его содержание в тонком материале ($<0{,}01$ *мм*) около 86%». Такие соотношения видны как при анализе образцов самого поверхностного слоя колонок, так и из разных более глубоких горизонтов колонок. «Эти данные,— правильно заключают цитированные авторы,— свидетельствуют о преимущественном нахождении элементов-гидролизатов в кристаллической структуре минералов. Они указывают также на отсутствие или весьма ограниченное развитие в осадках их свободных форм» (с. 17, 18).

Существенно иначе обстоит дело с собственно железной и собственно марганцевой подгруппами. К сожалению, определений здесь меньше, чем в подгруппе гидролизатов, но и те, что имеются, представляют существенный интерес (табл. 6.5).

В прибрежной зоне *I* в песках (ст. 6161) распределение Fe, Cr и V характеризуется избыточным накоплением этих трех элементов в песчаной фракции ($>0{,}1$ *мм*) и обеднением во всех остальных, более тонких. В пелите той же зоны (ст. 6158) картина иная: содержания Fe, Cr, V и Co во фракциях $>0{,}001$ *мм* близки к содержаниям самих фракций в осадке, но Ni, Cu, Pb уходят из этих фракций, накопляясь в самой тонкой, субколлоидной ($<0{,}001$ *мм*). В зоне *II* на ст. 6163 в пелитах уже все элементы подгрупп железа и марганца покидают фракции $>0{,}001$ *мм* и накапливаются в субколлоидной. В зоне *IVб* в эвпелагическом пелите этот процесс достигает максимальной выраженности.

Таким образом, в отличие от подгруппы гидролизатов, элементы подгрупп железа и марганца по мере удаления от берега в пелагиаль во все большей степени концентрируются в самой тонкой, субколлоидной, фракции осадка.

Чем вызывается это различное поведение гидролизатов и элементов подгрупп железа и марганца?

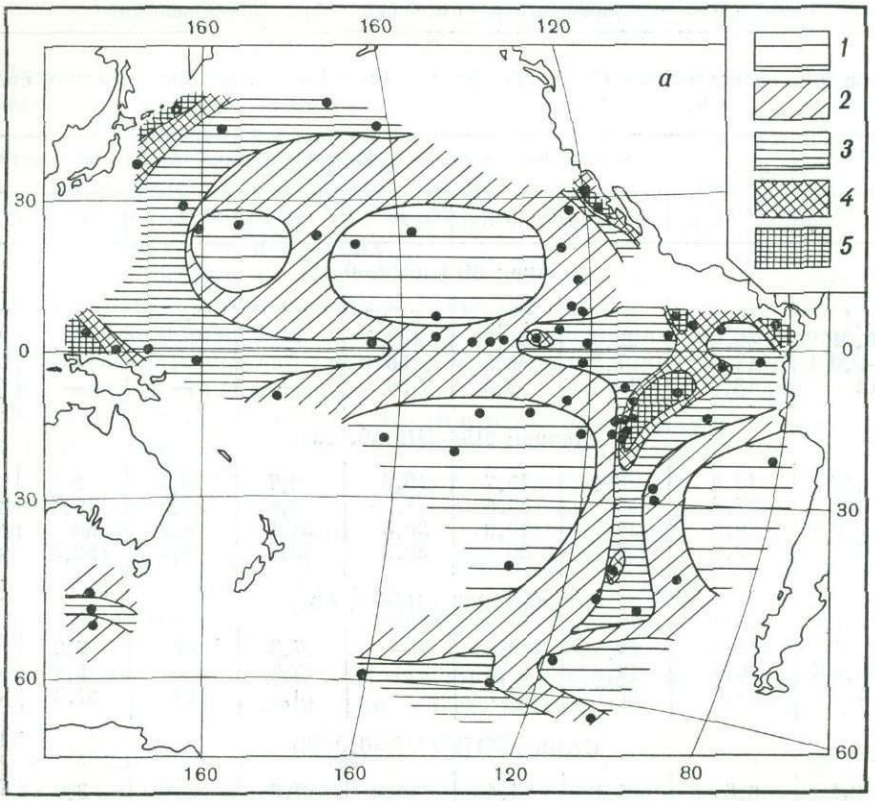
Таблица 6.5. Распределение Cr, V, Fe, Ni, Co, Cu и Pb в гранулометрическом спектре осадков

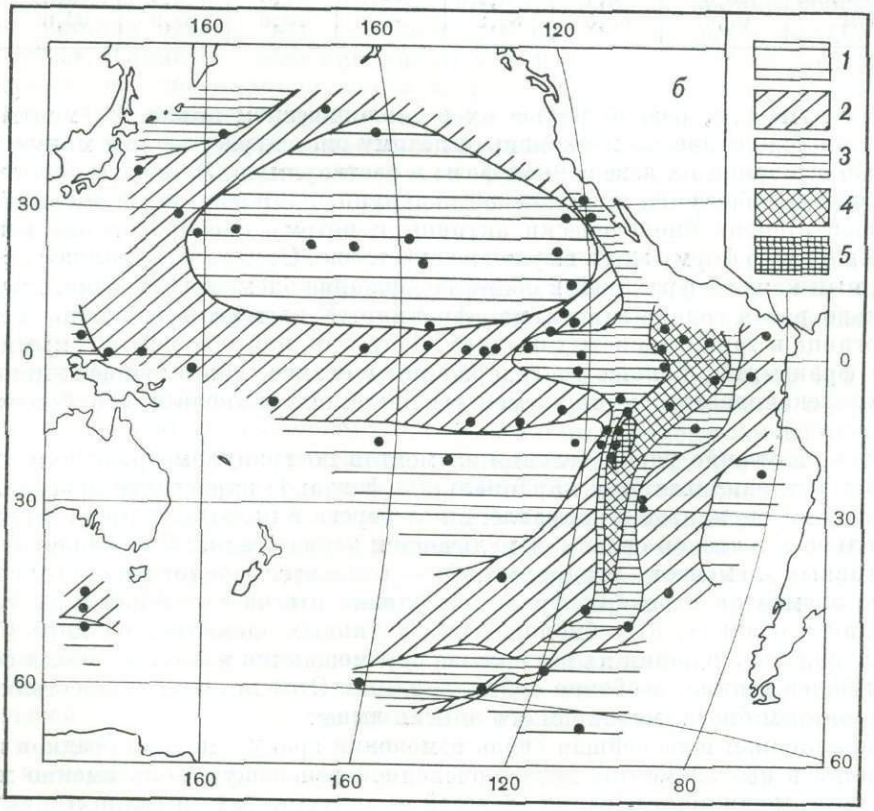
Фракция, мм	Содержание, %	Содержание элементов по фракциям, в % от валового их содержания в осадках						
		Cr	V	Fe	Ni	Co	Cu	Pb
				Станция 6161 (Md=0,12)				
1,0—0,1	19,9	60	65,9	64,03	—	—	—	—
0,1—0,01	49,0	22,9	18,3	16,23	—	—	—	—
0,01—0,001	13,4	7,5	6,5	5,56	—	—	—	—
<0,001	13,9	10	9,2	9,36	—	—	—	—
				Станция 6158 (Md=0,0064)				
1,0—0,1	15,6	8,4	15,7	18,8	6,7	23,5	2	7,0
0,1—0,01	27,7	45	33,6	31,29	28,8	32,5	15,6	27
0,01—0,001	26,5	19	20,9	20,3	21,1	15,5	30	21,6
<0,001	30,2	27	30	30,2	43,4	28,5	52,3	45
				Станция 6163 (Md=0,0068)				
0,1—0,01	18,0	19,5	19,5	—	7,3	17	7,5	—
0,01—0,001	26,0	12,8	12,8	—	13,2	20	5,0	—
<0,001	54,6	67,7	67,7	—	79,5	63	87,3	—
				Станция 6176 (Md=0,0006)				
0,01—0,1	6,6	4,4	4,4	—	7,6	5,6	3,0	4,2
0,01—0,001	25,6	6,1	6,1	—	11,8	8,5	6,6	9,6
<0,001	67,5	89,5	89,5	—	80,6	85,9	90,6	86,7

Мне думается, разной ролью их в биологическом цикле. Элементы-гидролизаты биологически неактивны и потому биос играет весьма малую роль в преобразовании их взвешенной фазы в растворимую. Элементы собственно железной и собственно марганцевой подгрупп, напротив, все в большей или меньшей степени биологически активны и потому преобразование взвесей в растворимую форму здесь выражено отчетливо. Отсюда у гидролизатов пай, вносимый каждой фракцией в общее содержание элемента в осадке, приблизительно равен содержанию самой фракции. У элементов подгрупп железа и марганца в тонкозернистых осадках, напротив, пай, вносимый самыми тонкими фракциями, больше их содержаний в осадке, ибо в эти фракции биосом «перекачивается» часть элементов, внесенных в океан в виде более грубых взвесей.

Итак, изучение распределения элементов по гранулометрическим типам осадков устанавливает три кардинальных факта: 1) нарастание повышенных содержаний элементов в направлении от берега в пелагиаль происходит параллельно и в тесной связи с измельчением зерна осадка; 2) у биологически неактивных элементов — гидролизатов — относительное (от валового) содержание элементов в разных фракциях близко отвечает содержаниям самих фракций в осадках; 3) у биологически активных элементов по мере ухода в пелагиаль содержания их все больше перемещаются из более грубых фракций в более тонкие, особенно субколлоидные. Этот переход осуществляется под влиянием биоса; механизм его описан выше.

Параллелизм и теснейшая связь изменений гранулометрии осадков и содержаний в них элементов делает очевидной решающую роль именно механического фракционирования взвесей — автохтонных и аллохтонных —


160
160
120
а
1
2
3
4
5
30
0
30
60
160
160
120
80
0
30
60


160
160
120
б
1
2
3
4
5
30
0
30
60
160
160
120
80
0
30
60

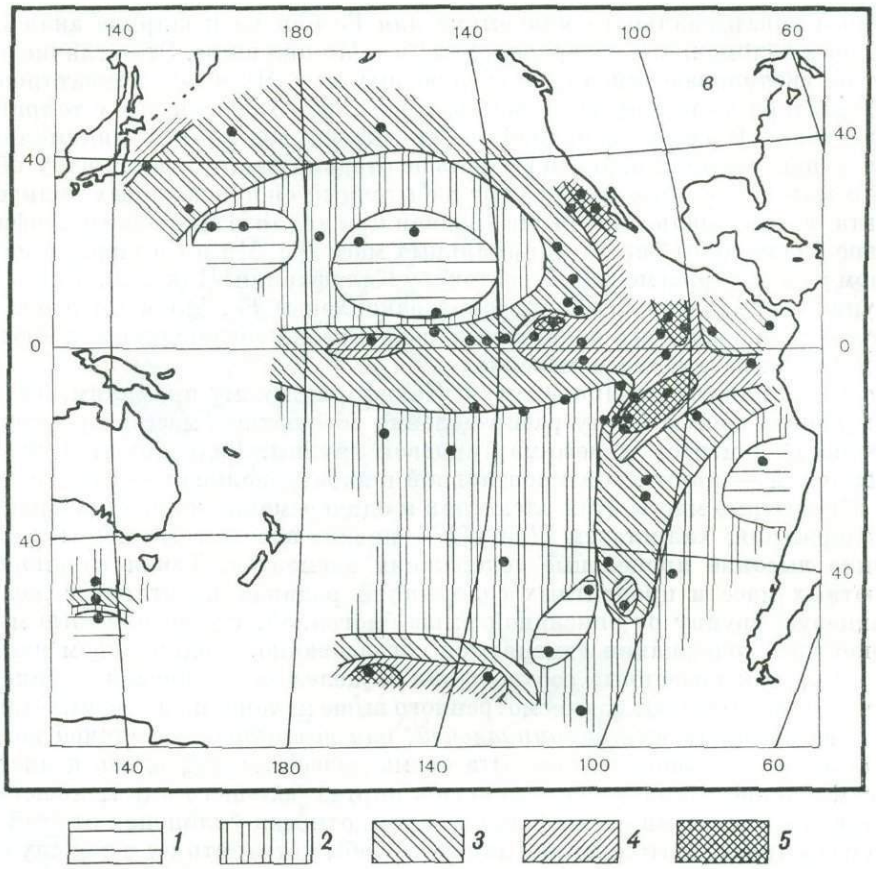


Рис. 6.6. Скорость осадконакопления Fe (*а*), Mn (*б*) (в *мг/см*^{2} за 1000 лет) и Cu (*в*) (в *мкг/см*^{2} за 1000 лет) в осадках Тихого океана (Boström et al., 1973)

а: *1*) <6; *2*) 6—10; *3*) 10—30; *4*) 30—60; *5*) >60;
б: *1*) <1; *2*) 1—3; *3*) 3—10; *4*) 10—30; *5*) >30;
в: *1*) <25; *2*) 25—50; *3*) 50—100; *4*) 100—200; *5*) >200 (точки — станции наблюдения)

в распределении элементов внутри океана. Участие биоса не отменяет этот механизм, а включается в него путем преобразования кластических взвесей в растворимые формы биологически активных элементов.

6.5. СХЕМЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ НАКОПЛЕНИЯ Fe, Mn и Cu В ГОЛОЦЕНЕ

На рисунке 6.6 показаны эти схемы. Все они обнаруживают один и тот же план распределения. На западе и востоке всех карт видны фрагменты циркумконтинентальной зоны максимальных скоростей, в экваториальной зоне — также полосы высоких скоростей, на юге — фрагменты приантарктического максимума. Халистазам *II* и *III* отвечают минимумы скоростей накопления Fe, Mn, Cu. Сходство общего плана у всех трех карт с планом распределения терригенной кластики (см. рис. 4.1) позволяет говорить, что и в накоплении Fe, Mn и Cu конкретная гидродинамика поверхностного слоя играет первостепенную, решающую роль.

Детальное сравнение схем позволяет, однако, открыть характерные различия между ними.

Полоса экваториального максимума для Fe близка к ширине аналогичной полосы обломочного материала, для Cu и Mn она шире. Это отличие указывает на увеличивающийся снос абсолютных масс Mn и Cu от экваториального фарватера в сторону халистаз сравнительно со сносом его у терригенной кластики. В северо-западной части океана видно, что минимальные скорости накопления Fe, Mn и Cu дальше отодвинуты от берега, чем у обломочного материала; это как раз тот избыточный снос некоторых количеств элемента в пелагиаль, какой мы видели при анализе Японского профиля. Большее удаление от берега минимальных масс Fe, Mn и Cu видно и на небольшом участке (фрагменте) на востоке, у Калифорнии. Наконец, отчетливо проступает дополнительное ускорение накоплений Fe, Mn и Cu в области Восточно-Тихоокеанского поднятия, что прекрасно согласуется с поступлением здесь эксгалятивного материала.

Учитывая данные по Японскому и Калифорнийскому профилям, получаем следующую общую схему распределения абсолютных масс и процентных содержаний элементов железо-марганцевой группы. Гидродинамически активным зонам — циркумконтинентальной и экваториальной — отвечают высокие абсолютные массы этих элементов и одновременно низкие их процентные содержания; халистазам *II* и *III* — низкие абсолютные массы и одновременно высокие процентные содержания элементов. Такая взаимосвязь абсолютных масс и процентных содержаний радикально отличает железо-марганцевую группу от описанной выше биогенной, где абсолютные массы и процентные содержания изменяются согласованно, в одинаковом направлении. Так как сказанные соотношения в железо-марганцевой группе непосредственно вытекают из рассмотренного выше механизма их седиментации, мы вправе называть их *принципиальной, или теоретической схемой распределения элементов этой группы*. Эта схема позволяет подходить к анализу карт осмысленно и критически: искать в картах большего или меньшего отражения теоретической схемы и вместе с тем, отмечая уклонения от этой схемы, искать причины отклонения, для того чтобы устранить их в тех случаях, когда это возможно.

6.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОЙ ГРУППЫ В АТЛАНТИЧЕСКОМ ОКЕАНЕ

Начнем с Атлантического океана, ибо в нем доля вулканогенного материала очень мала и осадок формируется почти целиком за счет компонентов, сносимых с берега.

В настоящее время мы располагаем картами распределения семи элементов железо-марганцевой группы в поверхностном слое осадков этого океана: Fe, Ti, опубликованными Е. М. Емельяновым (1975б), и Mn, Cr, Co, Ni, Cu, составленными К. Турекьяном и Дж. Имбри (Turekian, Imbrie, 1966). Первые базируются на определениях, выполненных химическими методами, вторые — на количественных спектральных определениях. В обоих случаях количество точек большое, от 265 до 900. Анализируя карты, нетрудно видеть, что они образуют две группы, явственно различающиеся пространственной локализацией своих максимальных градаций. Первая обнимает Cr, Ti, Fe. Характерная черта ее — отчетливо выраженное тяготение к Северной Атлантике. Сами же карты достаточно отличаются одна от другой.

Карта распределения Cr (рис. 6.7) в целом сложна и сильно запутанна; отметим лишь, что минимальные значения у нее отмечаются в центральных частях Атлантики.

Для титана (рис. 6.8) в северной половине океана значительно распространены содержания $>1{,}0\%$ и 1,0—0,7%; главная площадь их — полоса, окружающая о. Исландию с ее базальтовым вулканизмом. Содержания 0,5—

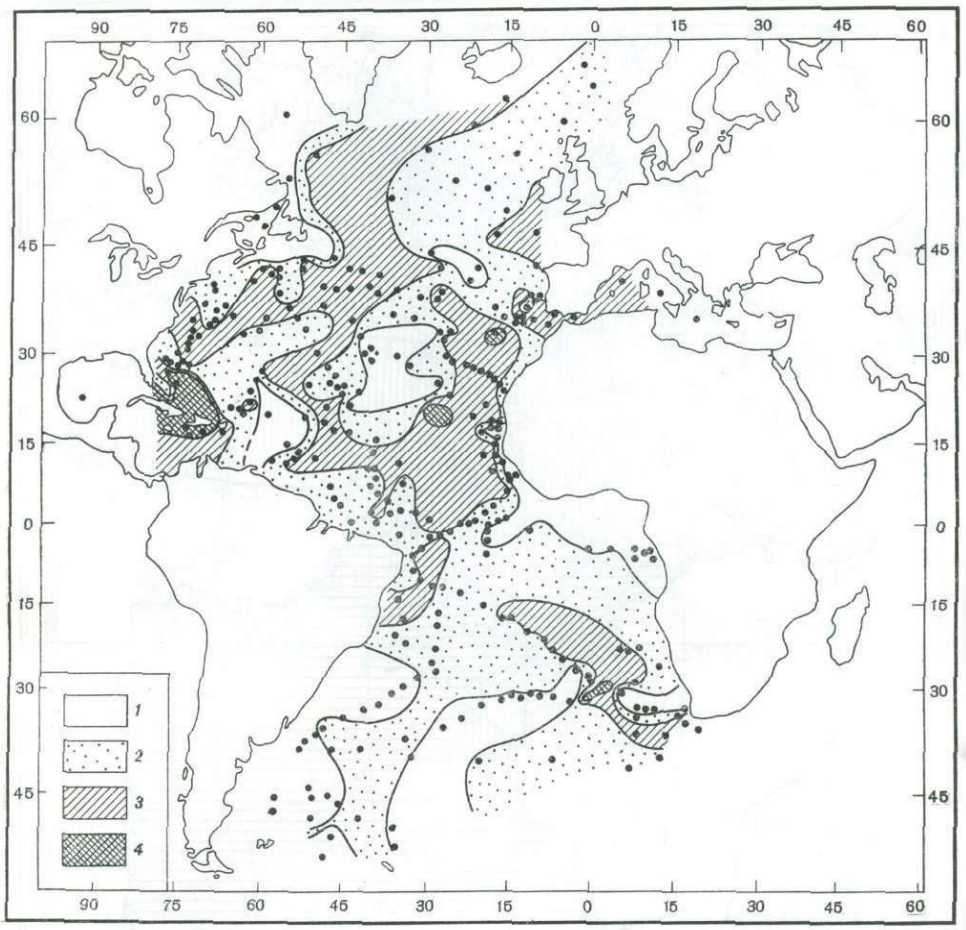


Рис. 6.7. Распределение Cr в осадках Атлантического океана (в 10^{-4} %) (Turekian, Imbrie *1966*)

1) 0—45; *2*) 45—90; *3*) 90—180; *4*) >180 (точки — станции наблюдения)

0,7% занимают наибольшую и центрально расположенную часть Северной Атлантики, оконтуриваясь по краям прибрежными зонами с содержаниями 0,5—0,3%. *В Южной Атлантике почти вся территория занята градацией* 0,5—0,3%. Поэтому разница между общим содержанием Ti в северной и южной частях выступает отчетливо.

Железо в осадках Северной Атлантики (рис. 6.9) чаще всего присутствует в количествах 5—7%, причем эта градация отчетливо локализуется в большей пелагической части бассейна, оконтуриваясь в прибрежной зоне почти повсеместно содержаниями 3—5% и <3%. На фоне содержаний 5—7% разбросаны содержания Fe 7—10% и >10%. В Южной Атлантике содержания 5—7% также занимают центральное положение, довольно хорошо совпадая здесь с южной халистазой. Эта площадь отделяется от соответствующей градации в Северной Атлантике экваториальной полосой с 3—5% Fe, где скорость накопления терригенной кластики, как мы знаем, повышена (см. главу 3). К югу от южной халистазы содержания Fe убывают до 3—5%.

Напомню, что локализация высоких процентных содержаний элементов в центральной части бассейна, где скорость седиментации минимальна, и пониженных процентных содержаний в периферических (прибрежных) зонах,

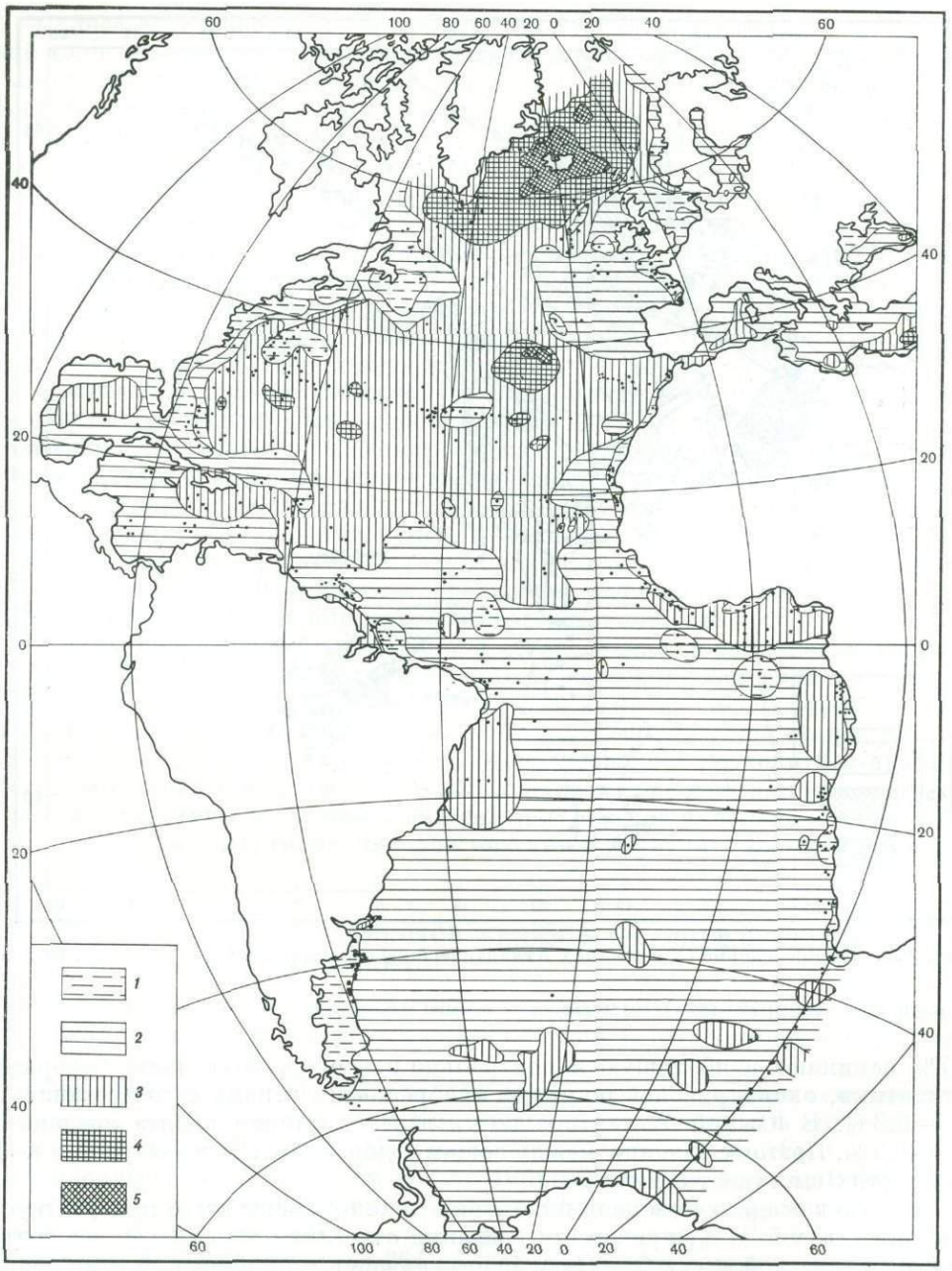


Рис. 6.8. Распределение Ti в осадках Атлантического океана (в %) (Емельянов, 1975б)
1) <0,3; *2*) 0,3—0,5; *3*) 0,5—0,7; *4*) 0,7—1,0; *5*) >1,0 (точки — станции наблюдения)

где скорость осадконакопления максимальна, наконец, наличие экваториальной зоны малых процентных содержаний — все это черты принципиальной, или теоретической схемы распределения элементов. Таким образом, карта железа доказывает, что черты этой схемы, несомненно, присутствуют, несмотря на общую асимметрию локализации железа, в частности, сдвинутость более высоких градаций к северу от экватора.

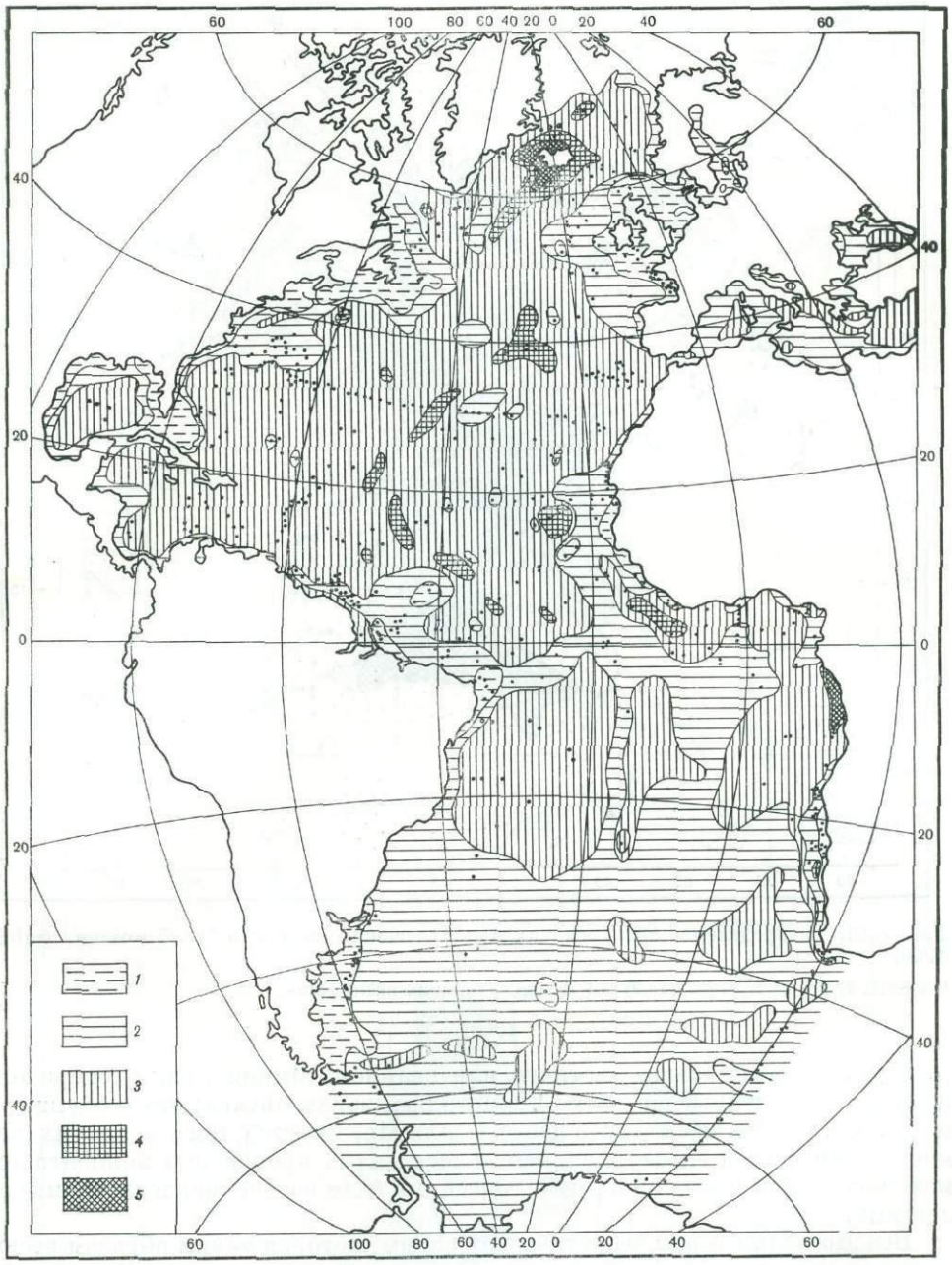


Рис. 6.9. Распределение Fe в осадках Атлантического океана (в %) (Емельянов, 1975б)
1) <3; *2*) 3—5; *3*) 5—7; *4*) 7—10; *5*) >10 (точки — станции наблюдения)

Вторую группу элементов образуют Mn, Ni, Co, Cu (рис. 6.10—6.13). В отличие от первой группы, вторая локализуется главным образом в Южной Атлантике, где широким развитием пользуются высокие и очень высокие градации всех членов ее, в северной же — главным образом средние. Вместе с тем и в Северной, и в Южной Атлантике максимальные концентрации всех четырех элементов занимают центральные части океана, иногда явственно

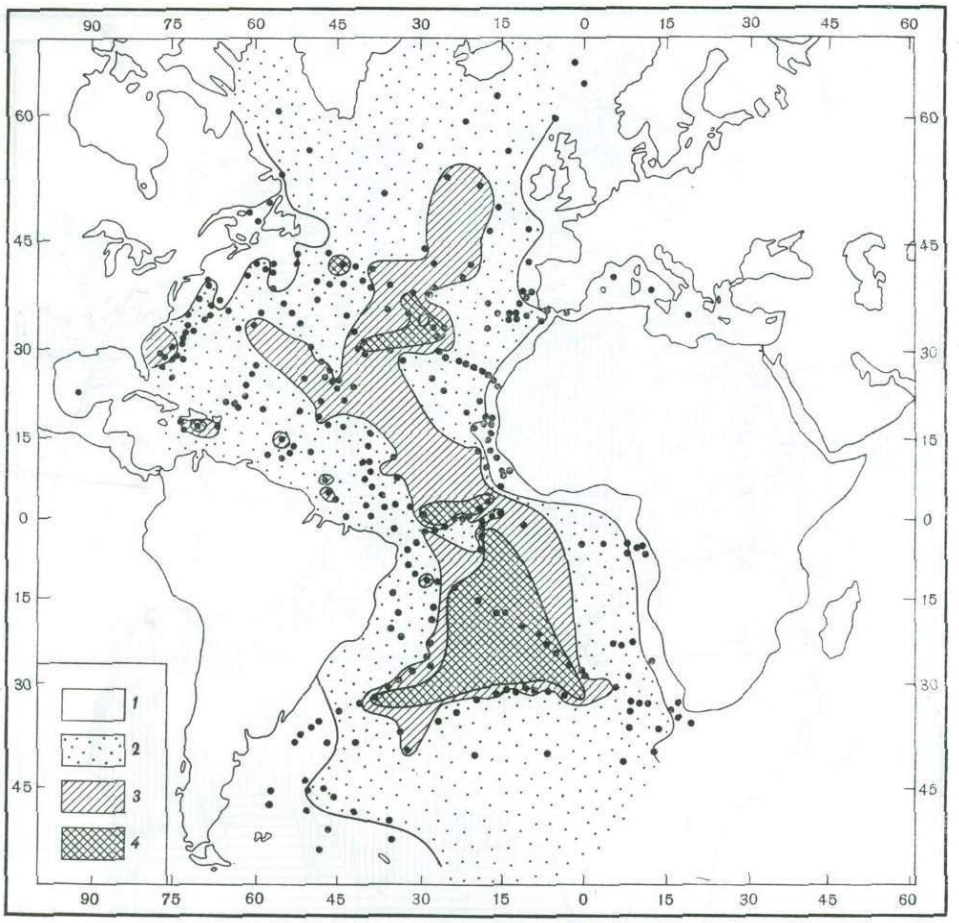


Рис. 6.10. Распределение Mn в осадках Атлантического океана (в %) (Turekian, Imbrie, 1966)

1) 0—0,1; *2*) 0,1—0,5; *3*) 0,5—1; *4*) > 1 (точки — станции наблюдения)

совпадая с халистазами, частично или целиком. Минимальные содержания приурочены к периферическим прибрежным зонам океана; это особенно ясно для Co, Cu, Ni, несколько слабее — для Mn. Вместе с тем у всех этих элементов намечается экваториальная полоса малых процентных концентраций между северной и южной халистатическими (или вообще пелагическими) областями.

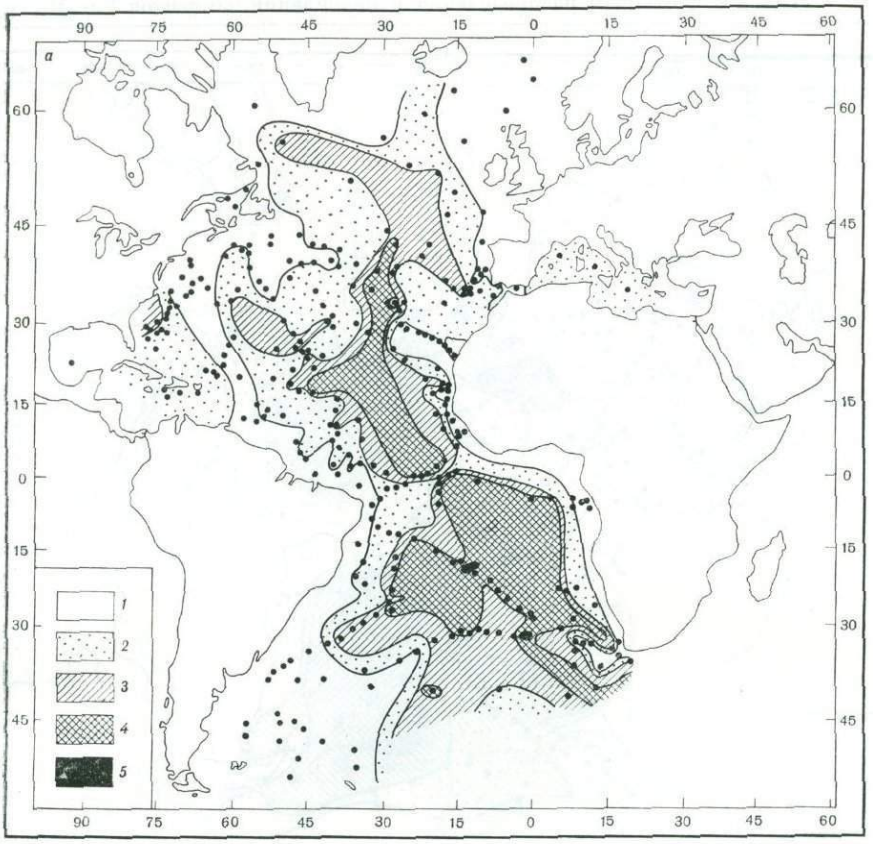
Все это ясные черты теоретической схемы, которая таким образом весьма ясно просвечивает в реальных картах процентных содержаний Mn, Co, Ni, Cu. Нужно иметь в виду при этом, что карты К. Турекьяна и Дж. Имбри построены по чисто механическим правилам проведения изолиний между

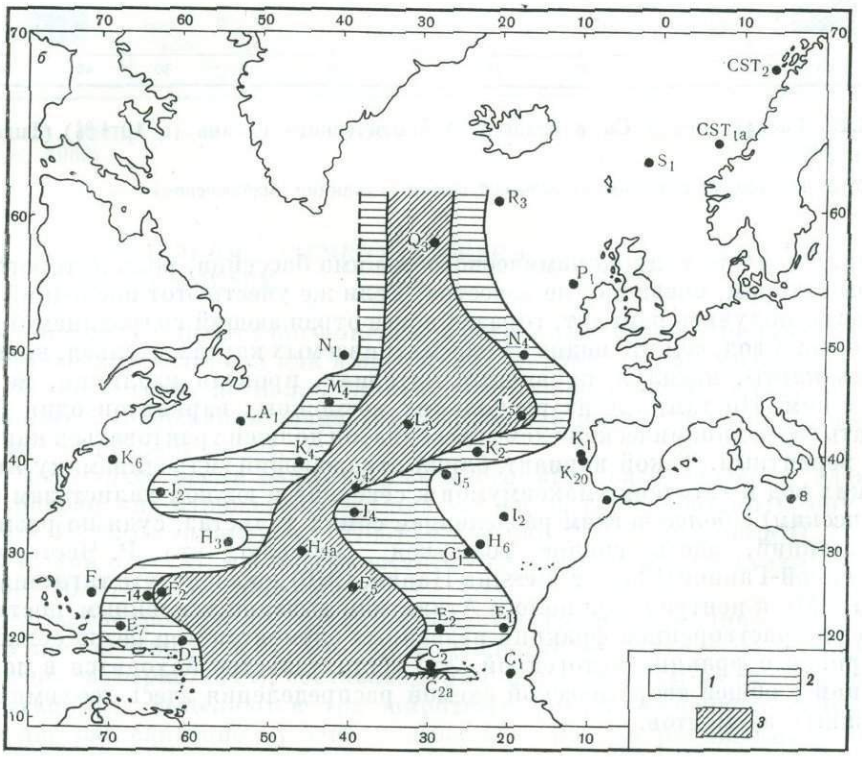
Рис. 6.11. Распределение Ni в осадках Атлантического океана

а — валовые содержания (в 10^{-4}%) (Turekian, Imbrie, 1966): *1*) 0—40; *2*) 40—80; *3*) 80—160; *4*) 160—320; *5*) > 320;

б — литогенная часть (в % от валового содержания) (Chester, Messina-Hanna, 1970):

1) > 60; *2*) 30—60; *3*) < 30 (точки — станции наблюдения)


а
1
2
3
4
5


б
CST2
CST1a
S1
R3
Q3
P1
N1
M4
LA1
K6
K4
J2
H3
F1
14
F2
E7
D1
J4
I4
H4
F3
L3
K2
J5
G1
H6
I2
E2
E1
C2
C2a
G1
K1
K20
8
1
2
3

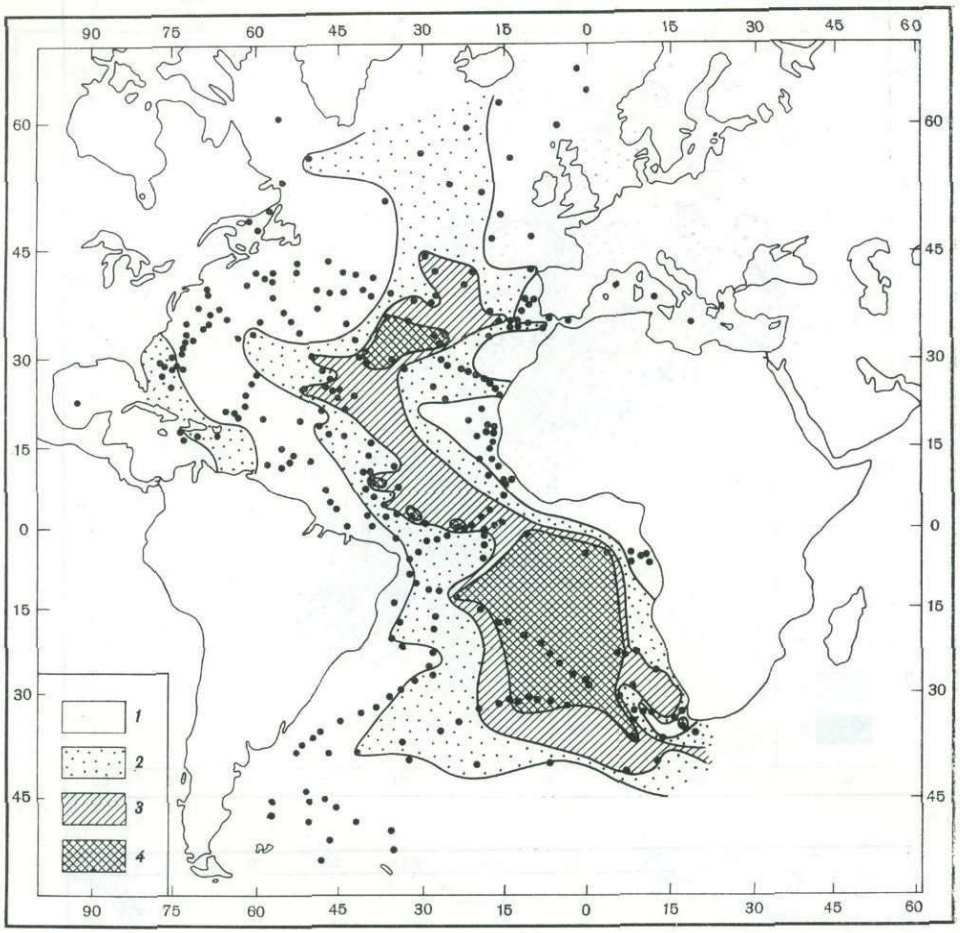


Рис. 6.12. Распределение Cu в осадках Атлантического океана (в 10^{-4} %) (Turekian, Imbrie, 1966)

1) 0—75; *2*) 75—150; *3*) 150—300; *4*) 300—600 (точки — станции наблюдения)

очками, без учета гидродинамического режима бассейна, роль которого была этим авторам, очевидно, не известна. Если же учесть этот последний фактор, легко получить вариант, гораздо яснее отражающий гидродинамику поверхностных вод, чем это видно на рассматриваемых картах. Нельзя, конечно, строить карты, насилуя первичный материал, проводя изолинии, не считаясь с ним. Но там, где из нескольких возможных вариантов один будет отвечать гидродинамической схеме бассейна, он должен трактоваться как наиболее вероятный. Такой вариант, ближе отражающий гидродинамику атлантических вод и тяготение максимумов к северной и южной халистазам (субтропическим) с более четким разделением самих халистаз, судя по размещению станций, здесь вполне возможен. Добавлю, что Р. Честером и Р. Мессиной-Ганной (Chester, Messina-Hanna, 1970) доказано, что тяготение Ni, Co, Cu и Mn к центральной полосе Атлантики вызвано усиленным поступлением сюда растворенной фракции названных элементов при резко ослабленном привносе фракции литогенной. Это обстоятельство находится в полной гармонии с общей теоретической схемой распределения здесь геохимически подвижных элементов.

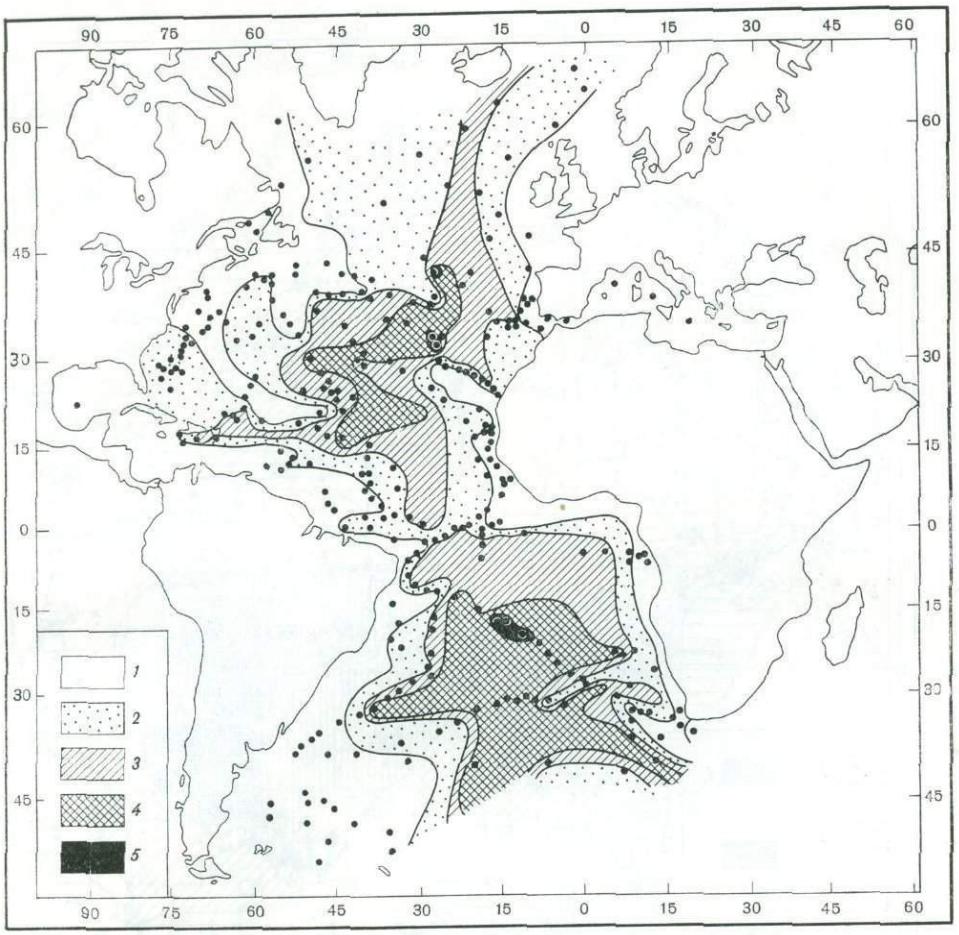


Рис. 6.13. Распределение Co в осадках Атлантического океана (в 10^{-4} %) (Turekian, Imbrie, 1966)

1) 2—20; *2*) 20—40; *3*) 40—80; *4*) 80—160; *5*) 160—320 (точки — станции наблюдения)

6.7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОЙ ГРУППЫ В ТИХОМ ОКЕАНЕ

В отличие от Атлантического океана, в Тихом гораздо большую роль играет вулканический материал как в виде пирокластики, так и в виде эксгаляций. Это обстоятельство не может не осложнять общей картины распределения процентных содержаний элементов на площади и не затуманивать проявлений теоретической схемы.

В настоящее время известно уже много карт распределения элементов в тихоокеанских отложениях; из них мы рассмотрим лишь пять, опубликованных Н. С. Скорняковой (1976б), и две карты, составленные Н. М. Страховым. Они относятся к поверхностному слою, но иногда захватывают и горизонт 30—70 *см* от поверности.

Карты распределения элементов образуют три ясно различающихся группы. К первой относятся Fe, Mn, Co, Ni. На карте железа (в % на бескарбонатное вещество) (рис. 6.14), составленной по определениям на приблизительно 900 станциях, выделяются три широтных зоны пониженного содержания Fe и две разделяющие их зоны повышенных концентраций. Северная зона

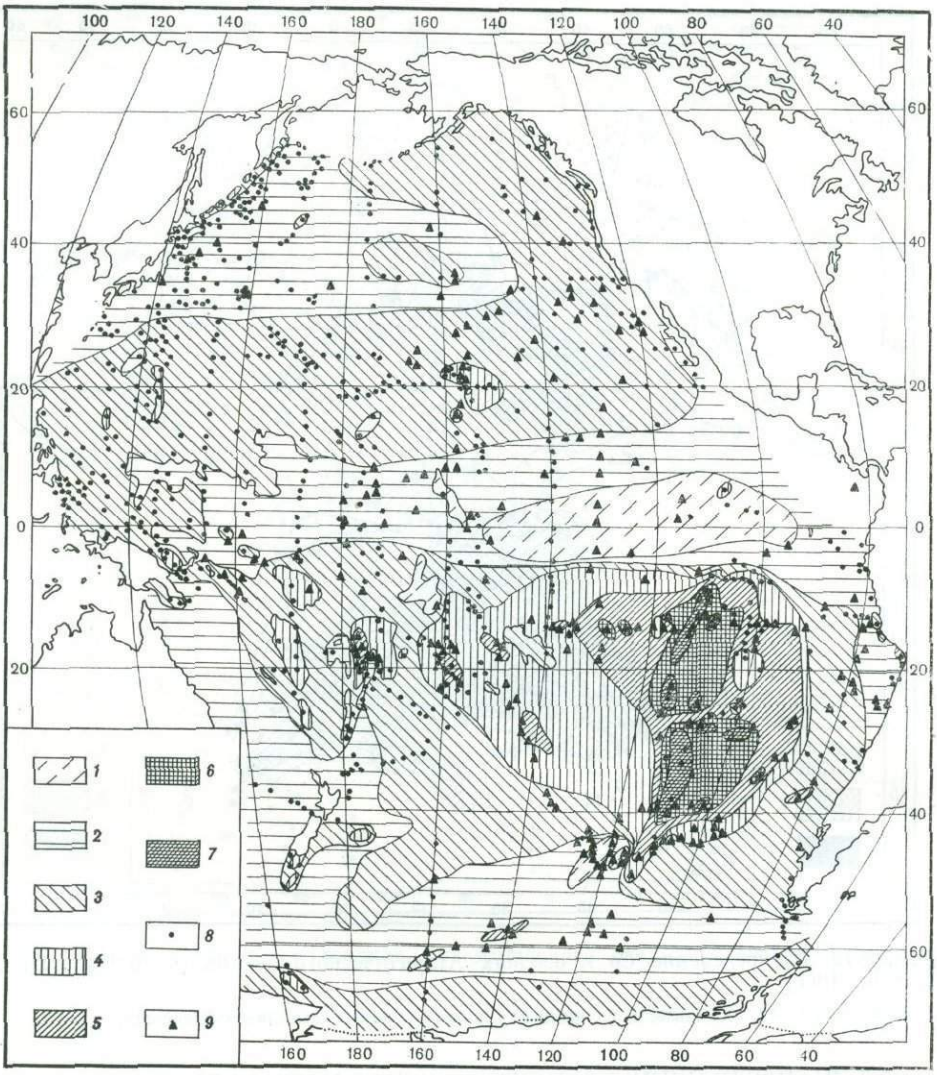


Рис. 6.14. Распределение Fe в поверхностном слое осадков Тихого океана (в % в расчете на бескарбонатно-бескремневое вещество) (Скорнякова, 1976б)

1) <3; *2*) 3—5; *3*) 5—7; *4*) 7—10; *5*) 10—15; *6*) 15—20; *7*) >20; *8*, *9* — станции наблюдений (*8* — советские, *9* — зарубежные)

пониженных содержаний расположена между 30 и 50° с. ш.; концентрации Fe колеблются здесь от 2,5 до 5,5% и возрастают от терригенных илов к пелагическим. Экваториальная зона пониженных содержаний Fe (1,7—5,0%) приурочена к экваториальному активному гидродинамическому поясу. Особенно низкие значения Fe (<3%) встречены в восточной части пояса, где на карте К. Бострома с соавторами (Boström et al., 1973) отмечены наивысшие скорости накопления терригенной кластики. Третья зона низких концентраций (3,1—4,9%) приурочена к кремнистым, диатомовым и фораминиферовым осадкам приантарктической части океана.

Эти три зоны разделены широкими полосами повышенных содержаний Fe (5—10%). Северная, с концентрациями Fe от 5 до 6,5%, протягивается примерно между 12—15 и 30° с. ш. и отвечает халистазе *II* с низ-

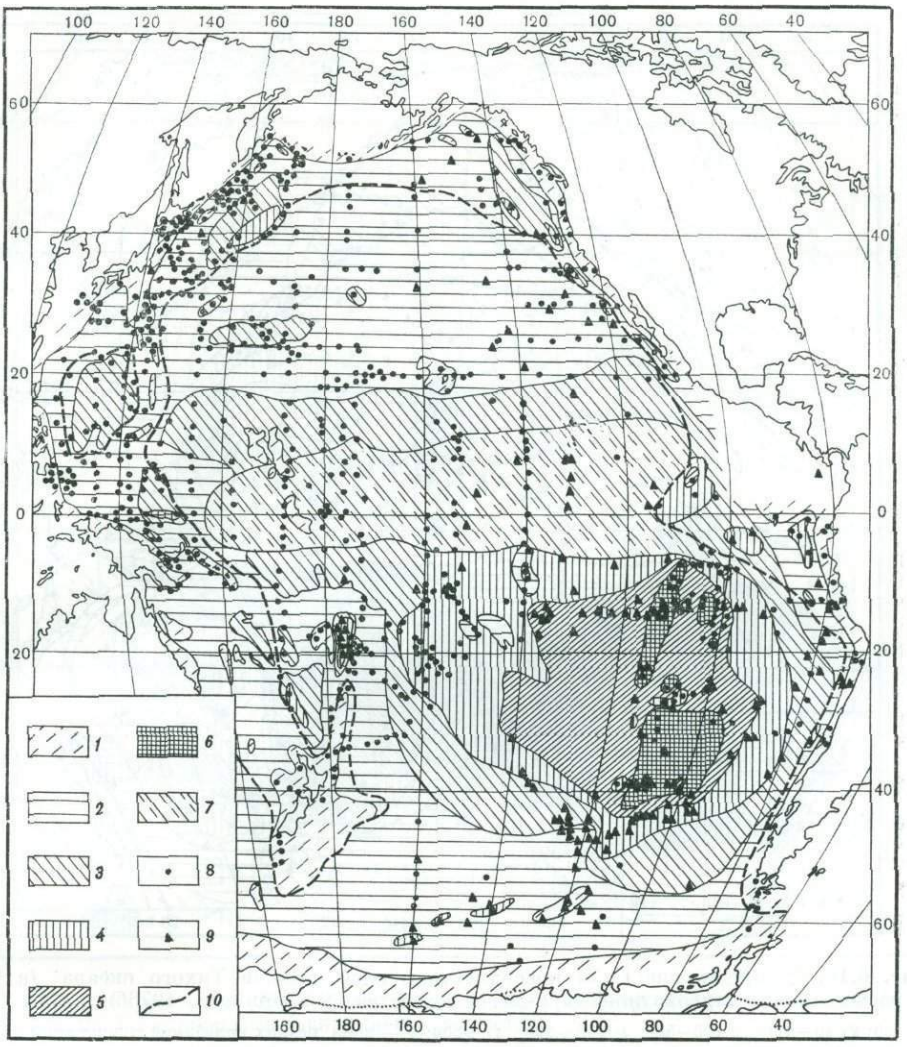


Рис. 6.15. Распределение Mn в поверхностном слое осадков Тихого океана (в % в расчете на бескарбонатно-бескремневое вещество) (Скорнякова, 1976б)

1) <0,2; *2*) 0,2—0,5; *3*) 0,5—1,0; *4*) 1—3; *5*) 3—5; *6*) >5; *7* — зона резких колебаний содержаний марганца; *8*, *9* — станции наблюдений (*8* — советских, *9* — зарубежных); *10* — граница окисленного слоя мощностью более 1 *м*

кими скоростями накопления Fe. Южная полоса повышенных содержаний Fe охватывает значительную область южной части Тихого океана от 2—5 до 45—50° ю. ш. и отвечает халистазе *III* с малыми абсолютными скоростями накопления Fe. Содержания его в западной части составляют 5—7%, к востоку резко возрастают и в области Восточно-Тихоокеанского поднятия и прилежащих к нему участках достигают 15—20%.

Нетрудно видеть, что основные черты распределения процентных содержаний Fe в поверхностном слое отложений Тихого океана близко воспроизводят теоретическую схему, осложненную на юго-востоке океана действием вулканизма. В самом деле, халистазам *II* и *III* с их минимальными скоростями накопления Fe (в *мг/см*^{2} за 1000 лет) отвечают области с высокими процентными содержаниями; экваториальный же пояс, где скорости накопле-

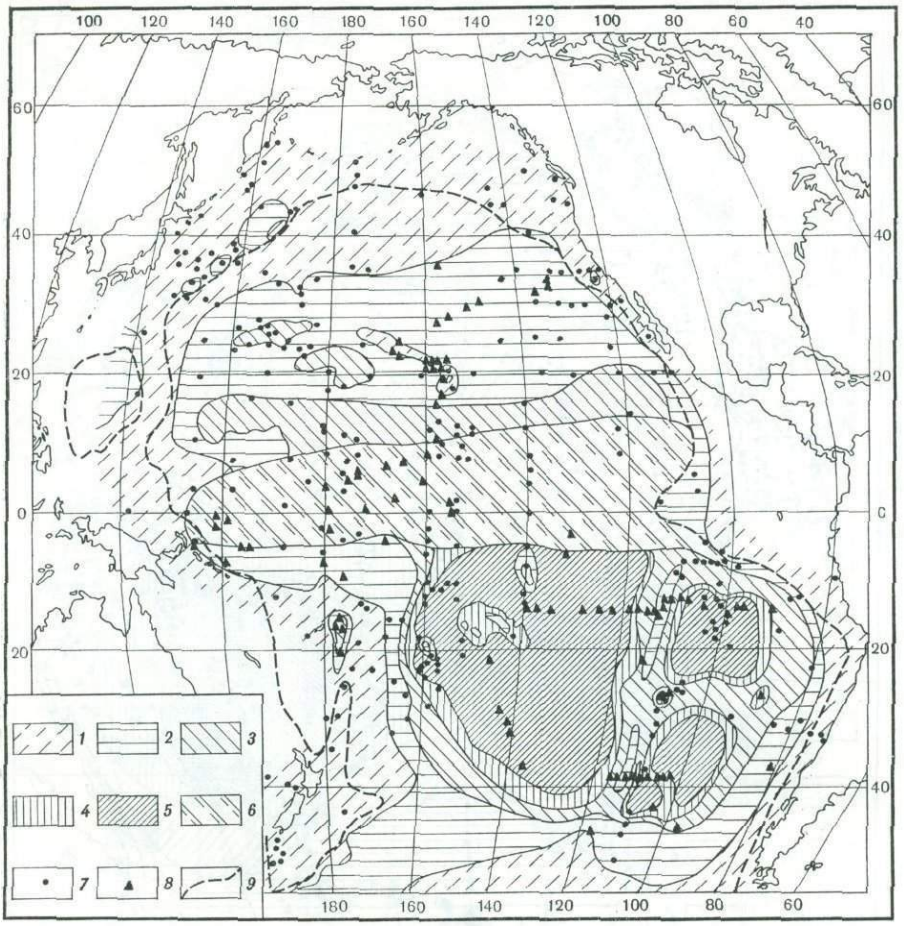


Рис. 6.16. Распределение Co в поверхностном слое осадков Тихого океана (в 10^{-4}% в расчете на бескарбонатно-бескремневое вещество) (Скорнякова, 1976б)

1) <50; *2*) 50—100; *3*) 100—500; *4*) 150—200; *5*) >200; *6* — зона резких колебаний содержаний кобальта от 25 до 200; *7*, *8* — станции наблюдений (*7* — советские, *8* — зарубежные); *9* — граница окисленного слоя мощностью более 1 *м*

ния Fe максимальны, приходится на область минимальных содержаний Fe, при этом они особенно малы на востоке пояса, где абсолютные скорости накопления Fe наибольшие.

В приарктической и северной полярной областях имеющиеся материалы недостаточны для проверки теоретической схемы.

Карты процентных содержаний Mn, Ni и Co близки друг другу и вместе — карте железа (рис. 6.15—6.17). У всех них легко различаются три широтных полосы с минимальными содержаниями Mn, Ni, Co и две — с максимальными. Первая минимальная зона локализована на крайнем севере (обычно за пределами 40° с. ш., для Mn за пределами 20° с. ш.), вторая на крайнем юге, за пределами 40—45° ю. ш. Экваториальная зона, с резкими колебаниями процентных содержаний элементов (Mn 0,1—1,5%, Ni 50—$500 \cdot 10^{-4}$%, Co 25—$200 \cdot 10^{-4}$%), должна рассматриваться также в качестве зоны с минимальными процентными содержаниями по той простой причине, что высокие значения здесь созданы локально диагенетическими, незначительными по силе процессами (Н. С. Скорнякова). Как и во всех других зонах с Fe—

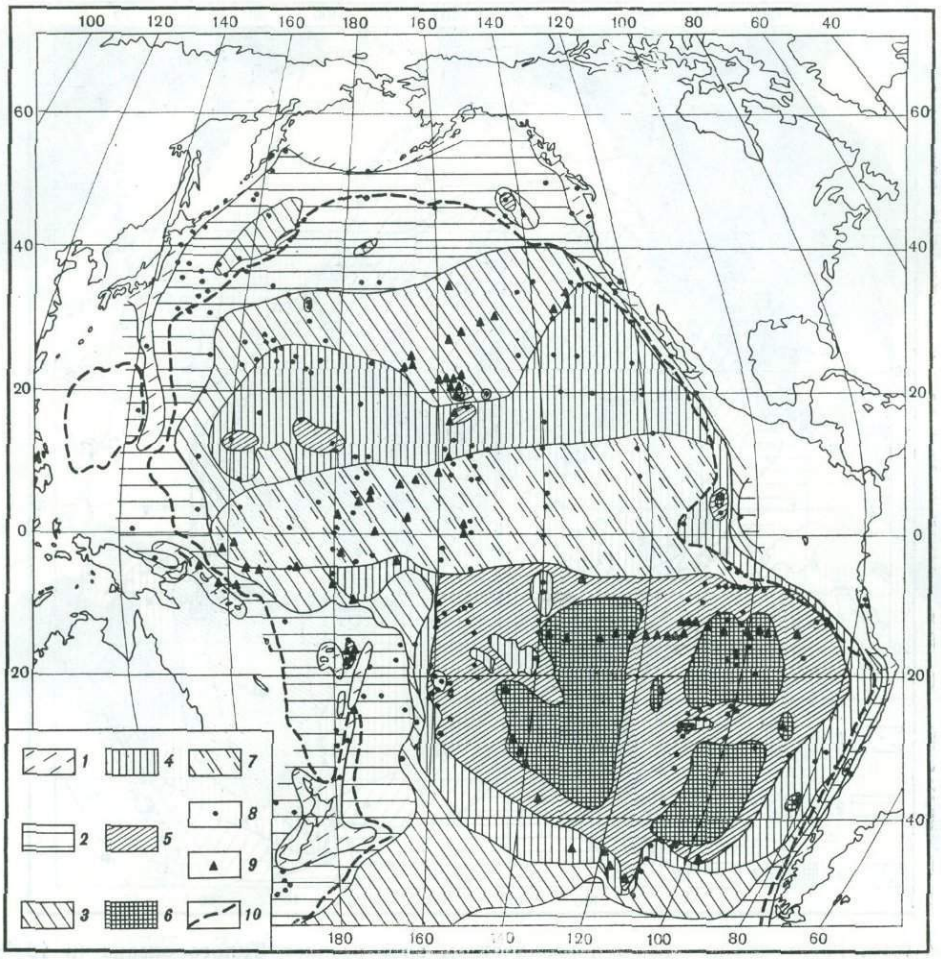


Рис. 6.17. Распределение Ni в поверхностном слое осадков Тихого океана (в 10^{-4} % в расчете на бескарбонатно-бескремневое вещество)

1) <50; *2*) 50—100; *3*) 100—150; *4*) 150—200; *5*) 200—500; *6*) >500; *7* — зона резких колебаний Ni от 50 до 500; *8—10* — объяснения см. на рис. 6.15

Mn-стяжениями, последние элиминировались при построении карты; так же точно и в экваториальной полосе слабо выраженные конкреционные стяжения должны быть отброшены. Это требуется последовательным применением одного и того же принципа на всей площади карты. Тогда экваториальная зона на деле окажется полосой минимума процентных содержаний. Характерно, что эта полоса весьма близка по своей локализации и даже конфигурации экваториальной полосе минимума на карте железа. Это дополнительно говорит в пользу нашей интерпретации.

Три указанные полосы минимальных процентных содержаний Mn, Co и Ni разделяются двумя полосами максимальных их концентраций: северная полоса максимальных содержаний отвечает халистазе *II* (для Ni и Co полное совпадение полосы максимальных содержаний с халистазой *II*, для Mn совпадение имеет место только в южной части); южная полоса высоких процентных содержаний очень сходна у всех трех элементов и отвечает халистазе *III*, причем, как и для Fe, содержания здесь растут в направлении с запа-

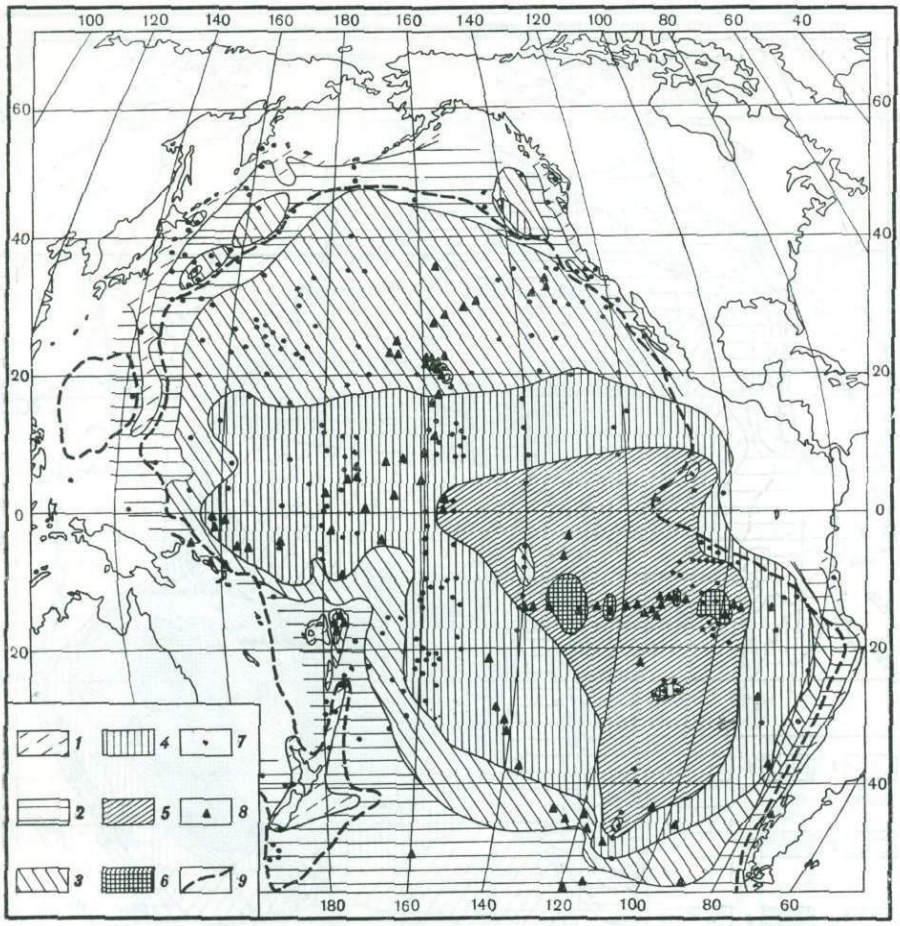


Рис. 6.18. Распределение Cu в поверхностном слое осадков Тихого океана (в 10^{-4}% в расчете на бескарбонатно-бескремневое вещество (Скорнякова, 1976б)

1) <50; *2*) 50—100; *3*) 150—250; *4*) 250—500; *5*) 500—1000; *6*) >1000; *7* — объяснения см. на рис. 6.16

да на восток; для Mn максимум отвечает срединному Восточно-Тихоокеанскому поднятию, для Ni и Co — соседним с ним площадям.

Итак, халистазам *II* и *III* на картах процентных содержаний Mn, Ni, Co отвечают максимальные величины, экваториальному гидродинамически активному поясу — минимальные: явное соответствие принципиальной схеме. Для анализа крайней северной и крайней южной (приантарктической) зон данных недостаточно, и их пока оставим без рассмотрения.

Суммируя, следует признать, что в распределении Mn, Ni, Co, как и Fe, отчетливо просвечивает принципиальная теоретическая схема, резко усложненная на юго-востоке океана действием вулканизма. Благодаря ему локализация процентных содержаний у всех четырех элементов в океане в целом приобретает отчетливо выраженную асимметрию: концентрации их малы в северной части океана и максимальны в юго-восточной его части.

Существенно иначе выглядит карта процентных содержаний Cu (рис. 6. 18). В ней весьма отчетливо проступает последовательное, концентрическое нарастание концентраций с северо-запада на юго-восток. Никаких широтных зон, отчетливо проступающих на картах Fe, Mn, Ni, Co, на карте Cu нет. Иначе говоря, принципиальная схема у этого элемента в картах процентных со-

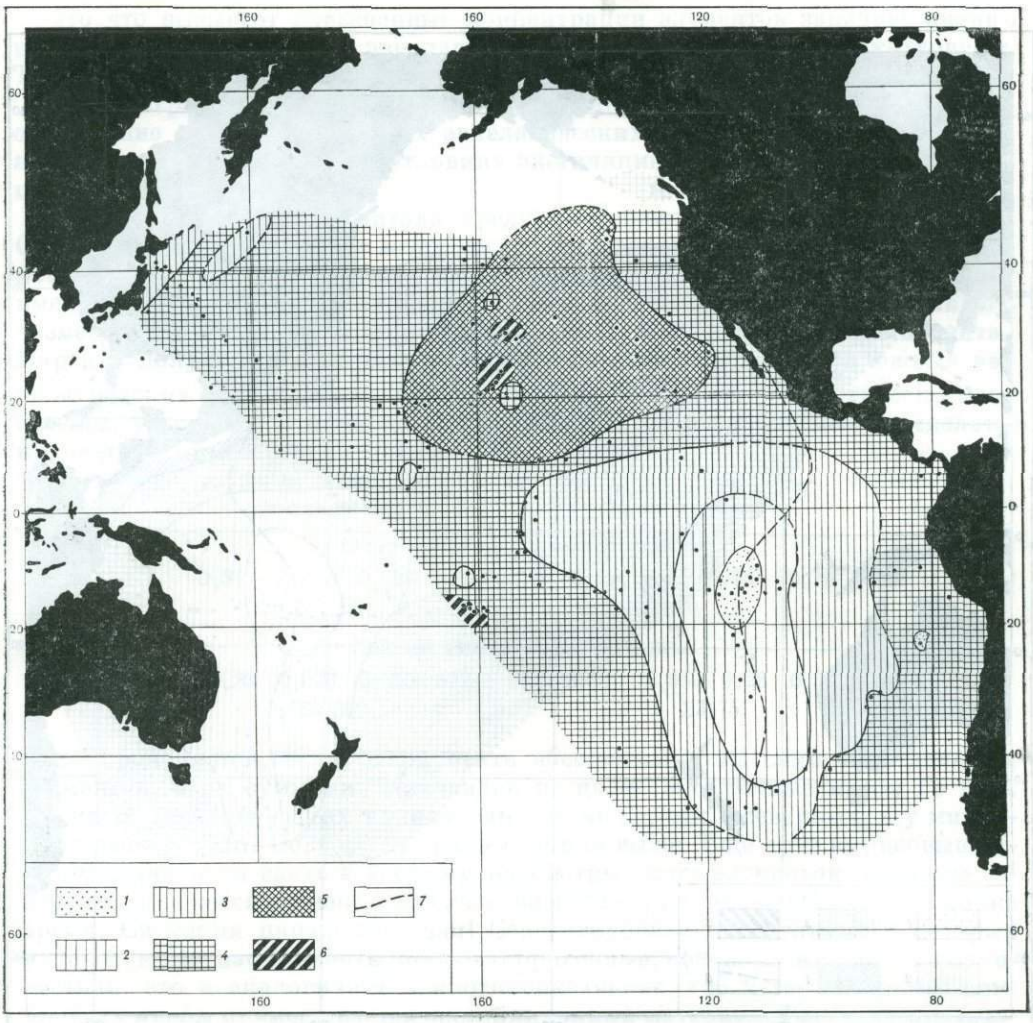


Рис. 6.19. Распределение Al в осадках Тихого океана (в % на бескарбонатное вещество)
1) <1; *2*) 1—3; *3*) 3—7; *4*) 3—9; *5*) >9; *6*) >10; *7* — осевая часть Восточно-Тихоокеанского поднятия (точки — станции наблюдения)

держаний не просвечивает; то же в картах Ba и Pb. В чем причина — сказать пока трудно; нужны дальнейшие исследования.

Что касается карт Ti и Al, составленных автором, то достаточно взглянуть на рис. 6.19 и 6.20, чтобы убедиться, что распределение Al и Ti резко асимметрично, но в противоположном смысле, чем у Fe, Mn, Ni, Co, Ba, Pb, Cu. На этот раз осадки юго-востока Тихого океана характеризуются резко пониженными содержаниями на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Во все стороны от него содержания Al и Ti растут, достигая, наконец, обычной нормы — около 8% для первого элемента и около 0,4% для второго. Максимальные значения находятся в срединной (несколько смещенной на северо-восток) области северной части Тихого океана. Чрезвычайно характерно близкое сходство карт Al и Ti, почти тождество. Вместе с тем с картами первой группы элементов они соотносятся почти как негатив с позитивом. Области, отличающиеся максимальными процентными содержаниями рудных элемен-

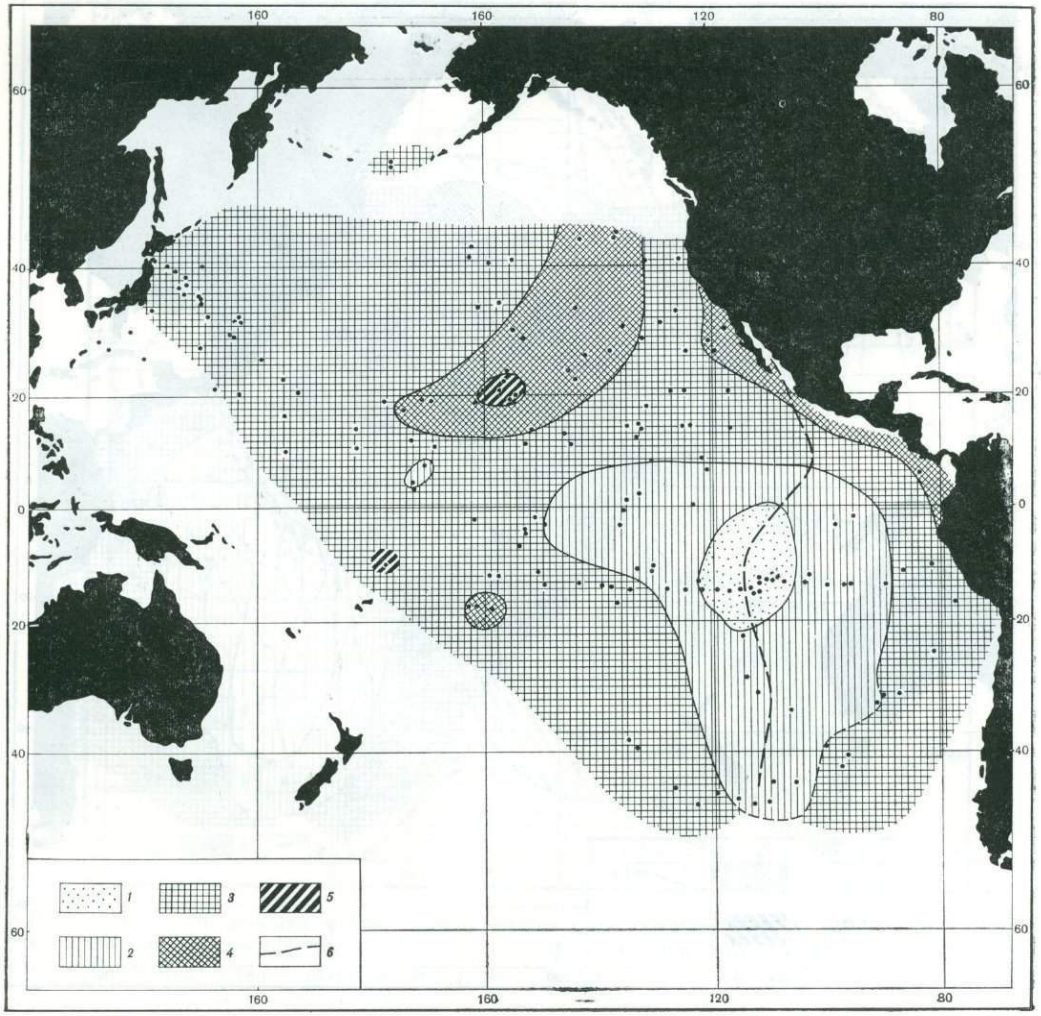


Рис. 6.20. Распределение Ti в осадках Тихого океана (в % на бескарбонатное вещество)

1) <0,1; *2*) 0,1—0,4; *3*) 0,3—0,5; *4*) 0,5—1,0; *5*) >1,0; *6* — осевая часть Восточно-Тихоокеанского поднятия (точки — станции наблюдения)

тов (южная четверть океана), обладают минимальными концентрациями Al и Ti, и наоборот. Понятно, что речь идет здесь о главных чертах локализации элементов, а не о деталях.

Совокупность особенностей, присущих распределению всех групп, создает отчетливо выраженную геохимическую асимметрию тихоокеанских осадков.

Выше указывалось, что причиной асимметрии являются эксгалятивные процессы на активной площади юго-востока океана. Действительно, как увидим ниже, в среднем для этой площади соотношение терригенного и эксгалятивного компонентов составляет 10 : 15,56; на центральных же участках, отвечающих Восточно-Тихоокеанскому поднятию, много больше. Этот эндогенный вклад в общий баланс осадконакопления и вызывает аномально высокие процентные концентрации элементов на юго-востоке Тихого океана.

Но что вызывает повышенные концентрации элементов западнее активной зоны, в частности, в эвпелагических глинах Центральной котловины Тихого океана?

В монографии «Железо-марганцевые конкреции Тихого океана» (1976) обогащение элементами южных эвпелагических глин приписывается целиком заносу в центральную котловину эксгаляций Восточно-Тихоокеанского поднятия. Но так ли это?

Н. С. Скорнякова подсчитала средние абсолютные массы Fe, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Pb и Zn в *г/см*^{2} и *мг/см*^{2} за 10^3 лет в эвпелагических глинах северной половины, где эти элементы имеют терригенное происхождение, и в одноименных глинах Южной котловины Тихого океана, где в составе названных элементов предполагается присутствие еще и эксгалятивного компонента. Картина получилась пестрая: у одних элементов содержания в южных эвпелагических глинах выше, чем в северных, у других — практически одинаковы, у третьих — ниже, чем у северных. Этот разнобой мешает сделать какое-либо определенное заключение.

Fe	Ti	Mn	Ni	Co	Cu	Pb	Zn
(*г/см*^{2} за 10^5 лет)			(*мг/см*^{2} в 10^5 лет)				
Северные эвпелагические глины							
0,31	0,023	0,026	0,9	0,49	1,3	0,25	0,76
	Σ0,359				Σ3,70		
Южные эвпелагические глины							
0,23	0,020	0,050	1,0	0,88	1,03	0,26	0,58
	Σ0,300				Σ3,75		

Дело проясняется, если оперировать абсолютными массами не отдельных элементов, а их суммами. Как видно из цифр, абсолютные массы Fe и Ti в южных эвпелагических глинах заметно ниже, чем в северных, а у микроэлементов Ni, Mn, Co, Cu и др. равны им или выше. Еще ярче вырисовывается ситуация, если взять всю сумму абсолютных масс элементов. Тогда на севере она окажется равной 4,059 *г/см*^{2} за 10^5 лет, на юге 4,024 *г/см*^{2} за то же время. Ситуация парадоксальная! Северотихоокеанские глины, в которых интересующие нас элементы только терригенные, содержат их в тех же количествах, что и аналогичные южнотихоокеанские, где к терригенному компоненту якобы примешивается эксгаляционный материал. Разгадку противоречия дает железо-марганцево-титановый модуль. По приведенным выше данным, отношение (Fe + Mn)/Ti в северных эвпелагических глинах равно 15, в южных — 14. Ясное свидетельство того, что в южных, как и в северных, глинах присутствует только терригенный материал, эксгалятивного нет.

То же получается, если содержания Fe, Mn и микроэлементов, сконцентрированные в железо-марганцевых стяжениях, возвратить расчетом в осадок, как это и сделала Н. С. Скорнякова. Тогда сумма абсолютных масс элементов в северотихоокеанских эвпелагических глинах выразится цифрой 2,774 *г/см*^{2} за $0{,}7 \cdot 10^6$ лет, а в южных 2,756 *г/см*^{2} за то же время, железо-марганцево-титановый модуль после расчета в северотихоокеанских глинах будет равен 16 и в южнотихоокеанских — тоже 16.

Вывод об отсутствии эксгалятивного компонента в южнотихоокеанских эвпелагических глинах однозначен. Впрочем, его можно было предвидеть, опираясь на мою карту (см. рис. 1.5), опубликованную еще в 1974 г. Вся область глин Центральной котловины Тихого океана показана здесь имеющей модуль меньше 25. В этом отношении Центральная котловина идентична северной части Тихого океана, где Fe, Mn и микроэлементы имеют терригенный генезис. К сожалению, Н. С. Скорнякова не посчиталась с показаниями этой карты, а свои расчеты абсолютных масс элементов не довела до конца

и потому сделала ошибочный вывод о присутствии эксгалятивных компонентов в осадках всей южной части океана, что противоречит ее же собственным расчетам, если их довести до конца.

Но если в эвпелагических глинах южной части Тихого океана нет эксгалятивных компонентов, то чем объяснить более высокие процентные содержания в них Fe, Mn и микроэлементов сравнительно с северными эвпелагическими глинами?

Объяснение дает сопоставление общих скоростей осадконакопления и скорости седиментации терригенного материала. В северной части общая скорость осадкообразования составляет 0,056 *г/см*^{2} за 10^3, или 5,6 *г* за 10^5 лет; вычитая из нее 0,363 *г/см*^{2}, падающие на Fe, Mn и микроэлементы, получаем, что на собственно терригенный материал приходится 5,237 *г/см*^{2}. В южной части средняя скорость осадкообразования 0,032 *г/см*^{2} за 10^3, или 3,2 *г/см*^{2} за 10^5 лет. Вычитая из нее микроэлементы в количестве 0,300 *г/см*^{2} за 10^5 лет, получаем, что скорость собственно терригенной седиментации здесь измеряется всего 2,9 *г/см*^{2} за 10^5 лет, т. е. почти в 2 раза меньше, чем у аналогичных северных глин. Разбавление здесь кластикой уменьшено в 2 раза. Это и вызывает повышенные процентные содержания Fe, Mn и микроэлементов на юге сравнительно с севером. То же получится, если использовать содержания элементов с возвращенными в них массами, стянутыми в конкреции.

Таким образом, повышение процентных содержаний Fe, Mn и микроэлементов в южной части Тихого океана *вне зоны активного вулканизма* есть простое следствие общего замедления здесь седиментации бескарбонатного материала сравнительно с седиментацией в северной части. Причина же замедления в том, что южная часть океана отличается минимальными площадями *водосборов, резко уступая в этом отношении северной его части.*

6.8. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ И ФОРМИРОВАНИЕ Fe—Mn-СТЯЖЕНИЙ

Одним из весьма интересных проявлений влияния гидродинамического режима на океанский литогенез являются распределение и механизм формирования Fe—Mn-стяжений; наиболее отчетливо оно выступает в Тихом океане. На рис. 6.21 изображены главные относящиеся сюда факты для Японского профиля. Конкреции появляются впервые в зоне *II* (ст. 6165), а затем прослеживаются почти на всех станциях до пелагического конца профиля. Их продуктивность вначале невелика, колеблется вплоть до ст. 6175 от 0,5 до 2,0 *кг/м*^{2}, но на конечной ст. 6177 резко поднимается до 18 *кг/м*^{2}. Весь последний отрезок профиля (*IVб*) попадает в так называемую рудную полосу конкреций, выделенную в северной части Тихого океана Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1970), в частности, в первый район этой полосы; ст. 6177 приходится на центральную часть района. Продуктивность стяжений в этом районе, по Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко, 1,7—10, в среднем 5,5 *кг/м*^{2}. При учете ст. 6177 средняя продуктивность повышается до 7,6 *кг/м*^{2}. Развитие рудных концентраций на фоне минимального поступления элементов в пелагическую область видно на рис. 6.21, *а* весьма отчетливо; к сожалению, это обстоятельство забывается многими геологами, трактующими о рудном процессе в океанах.

В том же пелагическом направлении растет и концентрация рудного вещества в стяжениях. По определениям М. А. Глаголевой (1972), в зоне *II* (ст. 6165) масса рудного вещества составляет 28, 31%; в зоне *III* она снижается в среднем до 13,91%, но в зоне *IVа* поднимается до 50,12%, а в зоне *IVб* — даже до 59,7%. Соотношения на рис. 6.21, *а* можно выразить еще иначе. В активной гидродинамической полосе, отвечающей зонам *I* и *II*, формирование стяжений не происходит или происходит весьма слабо и сами конкре-

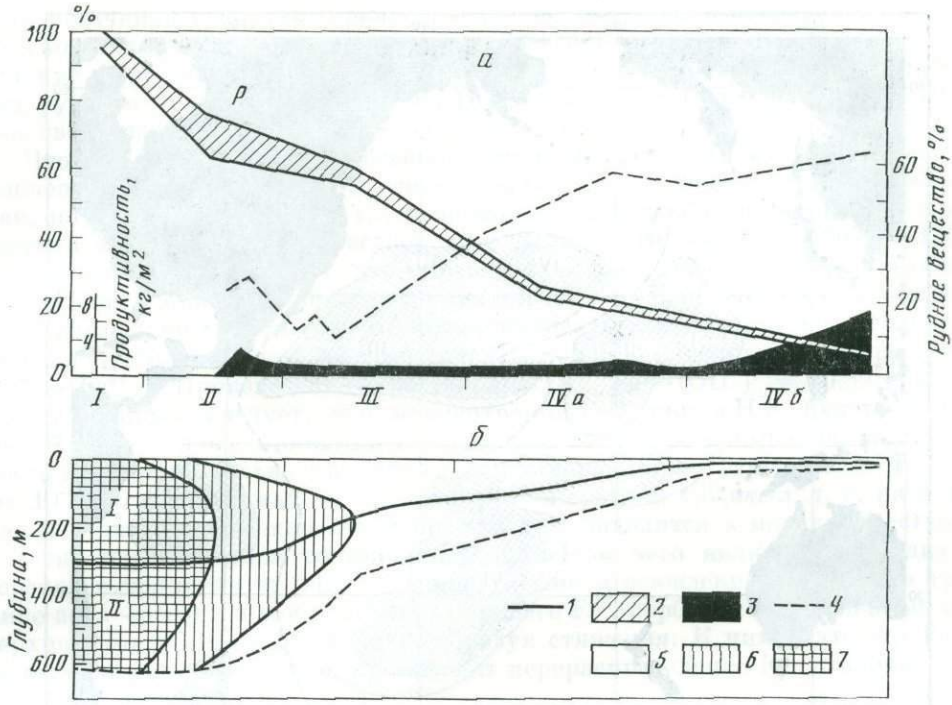


Рис. 6.21. Продуктивность железо-марганцевых стяжений на Японском профиле (*а*) и окислительно-восстановительные условия в верхнем горизонте осадка (*б*)

1 — изменение абсолютных масс осадка; *2* — изменение абсолютных масс $SiO_{2\,аут}$; *3* — продуктивность стяжений, *кг/м²*; *4* — концентрация рудного вещества в стяжениях; *5, 6, 7* — соответственно окисленные переходные и восстановленные осадки; *I, II* — изохроничные осадки

ции малы, рыхлы, но по мере перехода к пассивной халистатической зоне *III* интенсивность конкрециеобразования все возрастает и в центре ее достигает максимума. Так обстоит дело не только в западной части халистазы *II*, но и в восточной ее половине, а также в халистазе *III*. Особенно отчетливо вырисовалась картина, когда А. П. Лисицыным (1971) были построены карты скоростей осадконакопления в океанах и эти карты были сопоставлены с картами распределения рудных концентраций Fe—Mn-стяжений в Тихом океане, опубликованными Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1970). Оказалось (Страхов, 1974), что рудные концентрации локализованы в общем в пределах халистазы *II* и *III* со скоростями седиментации <1 и 1—3 *мм* за 1000 лет; некоторые несовпадения обусловлены схематичностью карт (рис. 6.22).

Итак, воздействие гидродинамического режима на конкрециеобразование в океанах несомненно и весьма характерно: активизация его тормозит конкрециеобразование (например, в зоне *I* и прибрежной части зоны *II* Японского профиля), ослабление активности до предельного минимума способствует формированию стяжений. Это определяет обстановку, в которой возникают стяжения, и самый механизм их формирования.

Обстановка эта в океанах, особенно в Тихом, в настоящее время может считаться в своих главных чертах выясненной. Для нее характерно прежде всего то, что наддонная вода обладает ничтожным содержанием растворенных Fe и Mn; для первого оно колеблется от 0,7 до 5,5—7,5, в среднем 1,6 *мкг/л*, для второго — от $<0{,}1$ до 5,6, в среднем 1,5 *мкг/л* (Лисицын, Гордеев, 1974; Crerar, Barnes, 1974); Eh наддонной воды порядка (+450) ÷

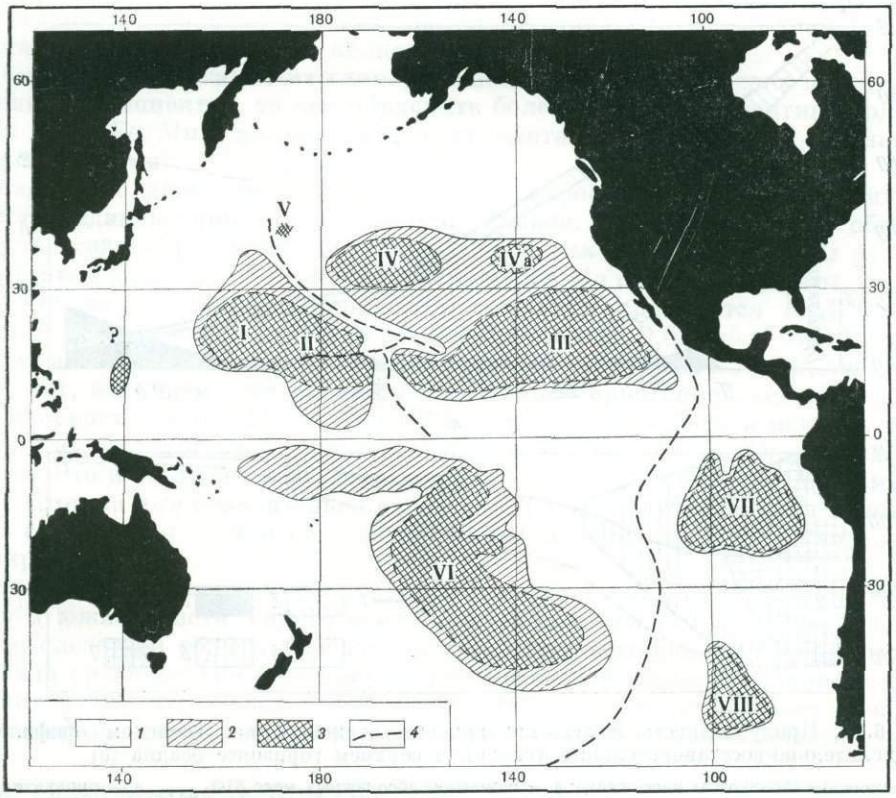


Рис. 6.22. Локализация в Тихом океане рудного конкрециеобразования

1 — скорость осадконакопления >3 *мм* за 1000 лет; *2* — скорость 1—3 *мм* и <1 *мм* за 1000 лет; *3* — площади рудного конкрециеобразования (Безруков и др., 1970а); *4* — оси срединных хребтов; *I* —*VIII* — номера рудных площадей

÷ (+ 500) *мв*, pH 7,5. В осадке присутствуют только Fe^{3+} и Mn^{4+} без признаков их закисных форм. Мощность окисленного горизонта на площади пелагической красной и цеолитовой глин не меньше 12—15 *м*, так как колонки такой длины в Тихом океане не пробили красную глину. Вероятно, истинная их мощность много больше. Иловая вода в красных глинах содержит железо и марганец в количествах, несколько больших, чем наддонная. Eh порядка (+500) ÷ (+600) *мв*. Поступление Fe^{2+} и Mn^{2+} из каких-либо глубинных горизонтов здесь практически исключается.

Поскольку в пелагиали океанов отсутствуют горизонты с восстановительным режимом, очевидно, что питание осадка и Fe—Mn-стяжений происходит здесь только за счет наддонной воды. А так как концентрация этих элементов здесь ничтожна из-за их малой растворимости в окислительной среде, то естественно, что и скорость формирования стяжений тут оказывается мизерной, и пространственно они локализуются там, где скорость осадконакопления ничтожна. Нужно учесть также, что растворимость Fe^{3+} и Mn^{4+} в условиях окислительного режима весьма мала и это дополнительно замедляет ход пелагического конкрециеобразования в илах и привязывает его к зонам минимальных скоростей осадочного процесса.

Итак, все особенности генерации Fe—Mn-стяжений в пелагиали океанов строго детерминированы и целиком определяются окислительным режимом среды, отсутствием восстановительного слоя внизу в качестве дополнитель-

ного источника вещества, крайней медленностью осадкообразования, а также свойствами Fe и Mn в условиях окислительного режима. Это сочетание условий и заставляет выделять океанское конкрециеобразование в особый тип рудного процесса, происходящего за счет экзогенного материала. Этот тип свойствен строго окислительной обстановке.

Что касается тонкостей физико-химического механизма формирования стяжений, то в этой области все еще остаются неясности и противоречия. Так, по А. П. Виноградову, «... невозможно утверждать, в какой форме находится в океанской воде растворенное железо» (Виноградов, 1967, с. 120). Тем не менее он указывает, что морская вода насыщена кислородом и обладает высоким окислительным потенциалом (до $+0{,}45$ *в*). Поэтому растворенное железо (вне гуматных форм) может находиться в морской воде только в виде Fe^{3+}, тем более что твердые гидраты $Fe(OH)_2$ окисляются быстрее, чем $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Произведение растворимости $Fe^{3+} \cdot (OH^-)^3 = 10^{-37{,}7} - 10^{-42}$. Из этих данных следует, что концентрация Fe^{3+} при pH 8 будет не более 10^{-12} *г/м*^{3}, даже принимая во внимание некоторое повышение растворимости вследствие большой ионной силы растворов моря. Величина 10^{-12} *г/м*^{3} — это 10^{-2} *мкг/л*, тогда как в океанской воде в среднем 1,6 *мкг/л*, т. е. на 2 порядка выше. Совершенно очевидно, что Fe^{3+} находится в морском растворе в резко пересыщенном состоянии, результатом чего является гидролиз и переход в коллоидную форму, ее коагуляция и осаждение на дно. На границе вода—осадок и в осадке часть осевшего Fe^{3+} сорбируется активными поверхностями твердых фаз осадка, образуя стяжения. К ним подтекает Fe^{3+}, осевшее вне стяжений, т. е. происходит перераспределение Fe, типичное для диагенеза вообще.

Сходно с поведением Fe поведение Mn. «При полной аэрации современного океана,— пишет А. П. Виноградов,— окислительный потенциал раствора достаточен, чтобы весь Mn перешел в высшую валентность, Mn^{4+}. $MnO(OH)_2$ и другие его соединения, например, манганиты с Mn^{3+}, если и находятся в растворе океанической воды, то являются промежуточным звеном и неустойчивы... Растворимость (в растворе солей океана) $Mn(OH)_2$ значительно выше, чем, например, растворимость MnO_2, и вместе с тем окисление гидрата марганца идет быстрее, чем Mn^{2+}. Следовательно, маловероятно, чтобы в океанской воде находились растворимые соли Mn^{2+}. Возможно, в толще океанской воды Mn весь переходит в высшие окислы, в MnO_2. Этот процесс перехода Mn^{2+}, приносимого из горных пород с континента в виде различных смесей и соединений, и Mn^{2+}, освобождаемого при гибели планктона (фораминифер, диатомовых и др.) по мере его опускания в глубокие слои воды, в высшую валентность — MnO_2 и, наконец, погребение его в донных отложениях — главная тенденция в геохимии Mn в океане» (Виноградов, 1967, с. 123). В этой трактовке окислительные процессы протекают в толще наддонной воды и не зависят от твердых фаз осадка. В донный осадок Fe и Mn приходят в высшей степени окисления. В осадке происходит их перераспределение, причем активные поверхности твердых фаз (пепел, раковины, кости и др.) играют роль только сорбентов. Несмотря на правдоподобность изложенных представлений, все же приходится отметить, что они имеют только качественный характер и не опираются на количественные физико-химические расчеты и экспериментальные данные.

Существенно иначе выглядит механизм осаждения Fe и Mn в работах американских исследователей, опирающихся на эксперименты и термодинамические расчеты (Goldberg, 1961, 1963; Hem, 1963, 1964). Все исследователи сходятся на том, что растворенное и не связанное с органическими комплексами железо находится в морской воде в виде Fe_2O_3. А так как растворимость этого соединения в условиях океанской воды ничтожна, то Fe_2O_3 резко пересыщает воду и присутствует в виде коллоидов, которые коагулируют и садятся на

дно. Твердые фазы в илах (пемза, раковинки, кости рыб и др.) активно сорбируют на себе коллоид Fe_2O_3, что является причиной образования стяжений. Сложнее судьба марганца. Он находится в морской воде в виде Mn^{2+}, причем Е. Д. Голдберг (Goldberg, 1961, 1963) считает, что закисное соединение пересыщает воду. По Д. Крерару и Х. Барнсу (Crerar, Barnes, 1974), имеет место резкая недонасыщенность воды двухвалентным марганцем. Садка Mn, по Е. Д. Голдбергу, происходит по реакции с растворенным кислородом: $Mn^{2+} + {}^1/_2\ O_2 + 2OH^- = MnO_2 + H_2O$. *Но течение этой реакции*, как показали Д. Крерар и Х. Барнс (Crerar, Barnes, 1974), возможно лишь *при величинах* Eh $= +750$ *мв, которые в морских водах никогда не встречаются*. Отсюда они заключили, что действительный механизм садки Mn^{2+} из морской воды и генерация стяжений происходят гораздо сложнее. Основу процесса составляет сорбция Mn^{2+} активными поверхностями твердых частиц осадка. «Эффективная величина Eh на поверхности здесь на 200—400 *мв* выше, чем в морской воде, скорость окисления Mn увеличивается примерно в 10^8 раз, а энергия активации для марганца убывает до —11,5 *ккал/моль*» (Crerar, Barnes, 1974, с. 279). Эти специфические физико-химические условия на поверхности твердых частиц и являются причиной садки Mn.

При наличии двух существенно различных трактовок физико-химического механизма осаждения Fe и Mn сам этот механизм не может фигурировать в качестве надежного и объективного признака при характеристике конкрециеобразования в пелагиали океанов. Приходится пока оставить его в стороне и строить характеристику пелагического рудообразования на других, более объективных количественных показателях. Это — четыре указанные выше: *крайне низкие содержания Fe и Mn в растворе наддонной воды*; отсутствие восстановительной зоны осадка под окислительной, откуда могли бы поступать Fe^{2+} и Mn^{2+} к границе вода—осадок; крайняя медленность конкрециеобразования; еще более низкие темпы осадкообразования вообще.

Нельзя не отметить, что в упомянутых двух концепциях места формирования стяжений неодинаковы. Из представлений А. П. Виноградова (1967) вытекает, что таким местом может быть и самый поверхностный слой осадка (граница вода—ил) и более глубокие горизонты его; по представлениям американских исследователей — только граница вода—ил. В природе встречаются оба случая, что говорит в пользу первой трактовки. К тому же все радиологические определения скоростей формирования пелагических стяжений указывают, что скорость их меньше скорости образования вмещающего осадка. Это не противоречит первой концепции, но находится в полном противоречии с концепцией второй (американских геохимиков).

Участвуют ли в генерации стяжений железобактерии (способные окислять и Mn) *или весь процесс идет абиогенно, без их воздействия? Хотя эти организмы* и были обнаружены в пелагических стяжениях, их активность остается под вопросом. Поскольку железо присутствует в растворе лишь как Fe^{3+}, а формы Mn все еще не ясны до конца, следует считать биогенный процесс в строго окислительных условиях пелагиали океанов сомнительным. Вероятнее всего, здесь действует чисто физико-химический процесс, хотя конкретный ход его требует уточнений. Добавим, полноты ради, что обстановка окисного пелагического океанского рудообразования столь специфична, что ее реализацию в геологическом прошлом можно искать только на площадях древних океанов, но отнюдь не на территориях, принадлежавших континентальному блоку, ибо древние геосинклинальные области в лучшем случае отвечали окраинам современного океана, где красная глина представлена переходной зоной и конкрециеобразование в строго окислительной обстановке отсутствует.

Совершенно иная обстановка и механизм образования стяжений в гидродинамически активной прибрежной зоне. Четыре объективных признака

контролируют здесь конкрециеобразование. Количества растворенных Fe и Mn в наддонной воде здесь мало чем отличаются от тех, которые существуют в открытом океане (Виноградов, 1967). Близость концентраций обоих элементов в растворенном состоянии к содержаниям их в пелагиали доказывает, что интенсивность седиментационного поступления должна быть здесь близкой к интенсивности в пелагической зоне океанов и, значит, скорость конкрециеобразования по периферии океанов, если оно идет за счет наддонной воды, столь же малой. В действительности скорость роста конкреций по периферии океана и в придаточных морях на 2—3 порядка выше, чем в пелагиали. Даже абсолютная геохронология, несмотря на большой разнобой определений возраста стяжений, показывает, что в заливах и приустьевых частях рек конкрециеобразование идет в 20—30 раз быстрее, чем в пелагиали океанов. По некоторым данным, рост стяжений в прибрежной зоне океанов составляет 1 *мм/год*, а в пелагиали 1 *мм* в 10^6 лет (Ku, Broccker, 1969; Goldberg, Arrhenius, 1958). Вместе с тем скорость накопления самих осадков по периферии океанов, как показала карта А. П. Лисицына (1971), многократно выше, чем в пелагиали. На прибрежном конце Японского профиля, в зоне II, где определена продуктивность стяжений, она в 30 раз выше, чем в крайней пелагической точке профиля.

Резкое убыстрение конкрециеобразовательного процесса и течение его на фоне сильно ускорившейся седиментации вообще — объективные признаки рудообразования в окраинных зонах океана и в придаточных морях, отчетливо обособляющие его от процесса в пелагиали океанов, в пассивной их области. Что же обусловливает эти новые черты?

Ответ дает четвертый объективный и коренной признак: постоянное присутствие в гемипелагических отложениях океанов и в осадках придаточных морей зоны с восстановленными осадками, заметно обогащенными $C_{орг}$ и обладающими иловой водой, в которой концентрации Fe и Mn измеряются уже не *мкг/л*, а *мг/л*, т. е. на 3 порядка выше. Здесь находится огромный резервуар обоих элементов, который позволяет через диффузию ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} вверх, в окислительную зону, формироваться конкреционным рудам с большой скоростью и на фоне резко убыстренного осадочного процесса вообще.

Подчеркнем, что этот резервуар Fe^{2+} и Mn^{2+} находится в ближайшем мыслимом по вертикали соседстве с окислительной зоной. Иловая вода последней резко обеднена обоими компонентами, и вся физико-химическая обстановка радикально отлична от обстановки в более глубоких слоях осадка, в то время как в восстановительной зоне величина Eh = $-200 \div -300$ *мв*, а pH 8, в окислительной зоне Eh = $+400 \div +600$ *мв* и более, а pH 7,3—7,5. Здесь один над другим располагаются два резко разных геохимических мира, причем различия их таковы, что неизбежно возникает диффузионный отток Fe^{2+} и Mn^{2+} из восстановительной зоны в окислительную. Это неотвратимый процесс. Он-то и обогащает окислительную зону обоими элементами, поступающими из восстановительной зоны.

Таким образом, когда в разрезе осадков имеется толща восстановленных осадков, именно она, а не садка из наддонной воды определяет конкрециеобразование в верхней окислительной пленке.

За счет каких форм Fe и Mn происходит редукционный процесс в восстановительной зоне?

Как известно, Fe и Mn мигрируют в речном стоке в подавляющей своей части в виде взвесей, в состав которых входят как мелкораздробленные частички силикатных материалов, так и окисные формы их, возникшие в коре выветривания и потом механически смытые и перенесенные речными водотоками. Придаточные моря и прибрежные зоны океана, до гемипелагической включительно, являются областями, где эти механические взвеси осаждают-

ся в своей главной массе на дно. Химически выпавшие из раствора Fe и Mn в названных условиях играют ничтожную роль в силу малых содержаний их в наддонной воде. Значит, процессы редукции Fe и Mn в восстановительной краевой зоне океанов и придаточных морей протекают практически на базе механически внесенных в бассейн взвесей. В этом их характерная черта, которую мне приходилось неоднократно подчеркивать в течение более 30 лет, начиная с монографии, посвященной железорудным фациям (Страхов, 1947). В переработке механически внесенных Fe и Mn в растворенные и подвижные, способные к диффузии в диагенезе формы и заключается специфика процессов в разбираемом типе.

Каков механизм окисления Fe^{2+} и Mn^{2+}, поступивших из восстановительной в окислительную зону?

Давно было установлено наличие здесь железобактерий, которые могут окислять и Mn^{2+}. Сейчас эта сторона вопроса подробно изучена и деятельность

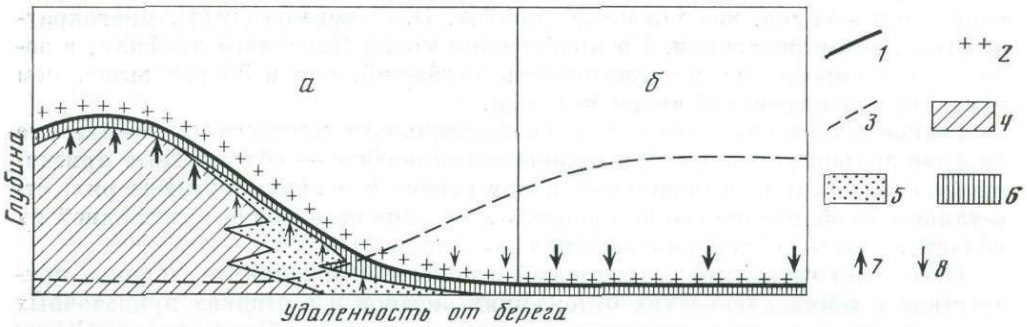


Рис. 6.23. Соотношение озерно-морского (*а*) и пелагического (*б*) типов конкрециеобразования

1 — скорость осадконакопления; *2* — скорость осадкообразования; *3* — относительная роль седиментогенеза в формировании гидроокисных стяжений Mn и Fe; *4* — область значительного накопления $C_{орг}$ и сильных редукционных процессов; *5* — зона затухания редукционных процессов; *6* — окислительная зона; *7* — диффузия Mn и Fe из восстановительной зоны в окислительную (толщина стрелок — интенсивность этого процесса); *8* — поступление вещества стяжений из наддонной воды в седиментогенезе

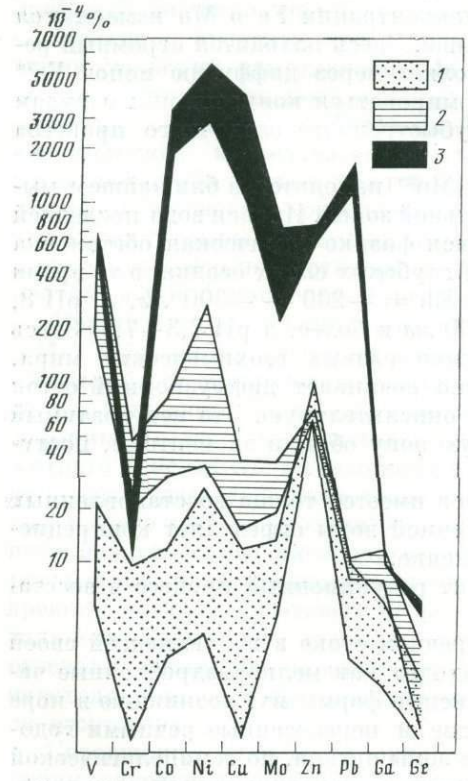


Рис. 6.24. Поля средних содержаний микроэлементов в современных железо-марганцевых стяжениях

1 — озерные руды (оз. Пуниус-ярви); *2* — стяжения в осадках Карского, Белого и Черного морей; *3* — стяжения в океанских илах

бактерий вне сомнения — биохимический процесс здесь доказан (Кузнецов, 1970). Но одновременно имеются условия и для течения окислительного процесса по схеме автокаталитического окисления, указанного американскими исследователями. Когда возможны два конкурирующих механизма, очень трудно оценить объективно роль каждого. Но вот что необходимо иметь в виду. Длительное и разностороннее исследование судьбы $CaCO_3$ в океанах и морях наглядно и бесспорно показало, что даже в тех случаях, когда по физико-химическим показателям возможна чисто химическая садка кальцита, в илах диагностируются только биогенные формы его, часто механически разрушенные, например, в современных фораминиферах и кокколитовых илах, в верхнемезозойском мелу. В природе, по-видимому, существует общий закон, согласно которому там, где возможно и биогенное, и чисто химическое осаждение какого-либо соединения, реальный процесс протекает по биогенному руслу. Огромная эффективность биохимических реакций осаждения подавляет чисто химический процесс. В приложении к нашему случаю следует признать, что реальным и, пожалуй, единственно значимым в придаточных морях является именно биогенный процесс.

Итак, весьма малые содержания растворенных Fe и Mn в воде окраины океана и в придаточных морях, большое количество осаждающихся здесь механических взвесей обоих элементов, приносимых с берега, поступление на дно значительных масс свежего органического вещества в виде трупов животных и растений и интенсивная редукция органическим веществом взвешенных Fe и Mn, обилие растворов этих элементов в иловой воде и диффузия их вверх, в окислительную пленку,— все это создает по окраине океана и в придаточных морях интенсивное накопление в окислительной пленке гидроокисных стяжений, формирующихся на фоне быстрой общей седиментации. Механизмом же окисления Fe^{2+} и Mn^{2+} является, по всем данным, биохимический, бактериогенный, полностью подавляющий (?) здесь чисто физико-химические процессы. Рисунок 6.23 представляет попытку графически суммировать сказанное выше о двух типах рудного конкрециеобразования в океанах и придаточных морях.

Несмотря на весьма резкие различия в крайних, наиболее, так сказать, чистых проявлениях каждого типа, между ними существуют постепенные переходы. Я не разбираю здесь подробно химический состав Fe —Mn-стяжений, ибо этот вопрос разбирается во второй части монографии. Ограничусь приведением диаграммы (рис. 6.24), на которой показаны поля средних содержаний элементов в пелагических океанских стяжениях и сопоставлены с аналогичными полями конкреций окраинных морей и озер. Эти кривые (Страхов и др., 1968, с. 171) по общему виду достаточно близки. В морских и океанских стяжениях первый пик приходится на V, второй — на Co—Ni—Cu; третий — в морях на Zn, а в океанах на Pb, после чего следует резкое падение содержаний Ga и Ge. Это сходство имеет глубокий генетический смысл. Ведь морские бассейны, показанные на диаграмме, питаются только принесенным с суши экзогенным материалом. Поэтому можно думать, что и конкреции океанов, столь сходные по характеру распределения микроэлементов с морскими, в решающей степени возникли также за счет терригенного материала. Таким образом, диаграмма является новым и существенным подтверждением генетических идей, развитых выше. В настоящее время правильность генетической интерпретации диаграммы (см. рис. 6.24) полностью подтвердилась данными по железо-марганцевотитановому модулю, который уже без всяких оговорок свидетельствует о терригенном происхождении пелагических океанских стяжений и спектра их элементов. Возможность по сходству геохимических спектров говорить о генетическом родстве сопоставляемых объектов имеет, несомненно, существенное методическое значение, и нам еще придется вскоре использовать этот прием.

Глава 7

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ ФОСФОРА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

7.1. ФОСФОР В ОСАДКАХ ЯПОНСКОГО ПРОФИЛЯ

Из таблицы 7.1 и рисунка 7.1 явствует, что на кривой распределения процентных содержаний фосфора намечаются два максимума с разделяющим их минимумом. Первый максимум содержания фосфора небольшой (0,052%) и локализован в самой прибрежной зоне. Отсюда по направлению в пелагиаль идет прогрессирующее убывание процентных содержаний, которые в зоне II достигают минимума, 0,044%. Еще мористее начинается рост концентраций до 0,059% в зоне *IVa* и 0,30% — в *IVб*.

Таким образом, на рис. 7.1 отчетливо вырисовывается провисание кривой в серединном ее отрезке, чего не видно ни у одного элемента *I* и *II* групп. Отношение процентных содержаний в зоне *IVб* к содержаниям в зоне *I* составляет 5,3, т. е. достаточно высокое; отношение абсолютных масс равно 0,32, тоже высокое. По этим показателям фосфор мог бы быть отнесен к марганцевой подгруппе.

Но кривая *P* приведенных масс отлична. Ее особенность в том, что на большей своей части она располагается значительно ниже кривой *M* и только в зоне *IVб* резко взмывает вверх. Необычна и доля фосфора, приходящаяся на эту зону: 19% от общей массы фосфора, чего нет ни у одного из рассмотренных выше элементов, даже самых подвижных. В общем же и кривая процентных содержаний, и кривая приведенных абсолютных масс существенно отличны от соответствующих показателей у первых двух групп элементов, и это оправдывает отделение фосфора от них.

Спрашивается, в чем причина таких отличий? Нам думается, в разнообразии форм, в которых находится фосфор в осадке. Некоторая часть его, имеющая чисто минеральный характер, представлена апатитом либо находится в связи с железом. Другая часть — биогенная — входит в состав сложных органических комплексов (дериватов нуклеопротеинов) либо слагает некоторые скелетные части организмов (зубы рыб, их чешую, кости). На

Таблица 7.1. Распределение фосфора на Японском профиле

Зона					
I	*II*	*III*	*IVa*	*IVб*	*IVб/I*
Содержание, %					
0,052	0,044	0,050	0,059	0,300	5,8
Абсолютные массы, *г/см²*					
0,19	0,12	0,11	0,05	0,06	0,32
Приведенные абсолютные массы *					
0,99	1,23	1,18	0,78	0,98	Σ 5,16
19,2	23,8	22,9	15,1	19,0	100

* Первая строка в *г/см²*, вторая — в %.

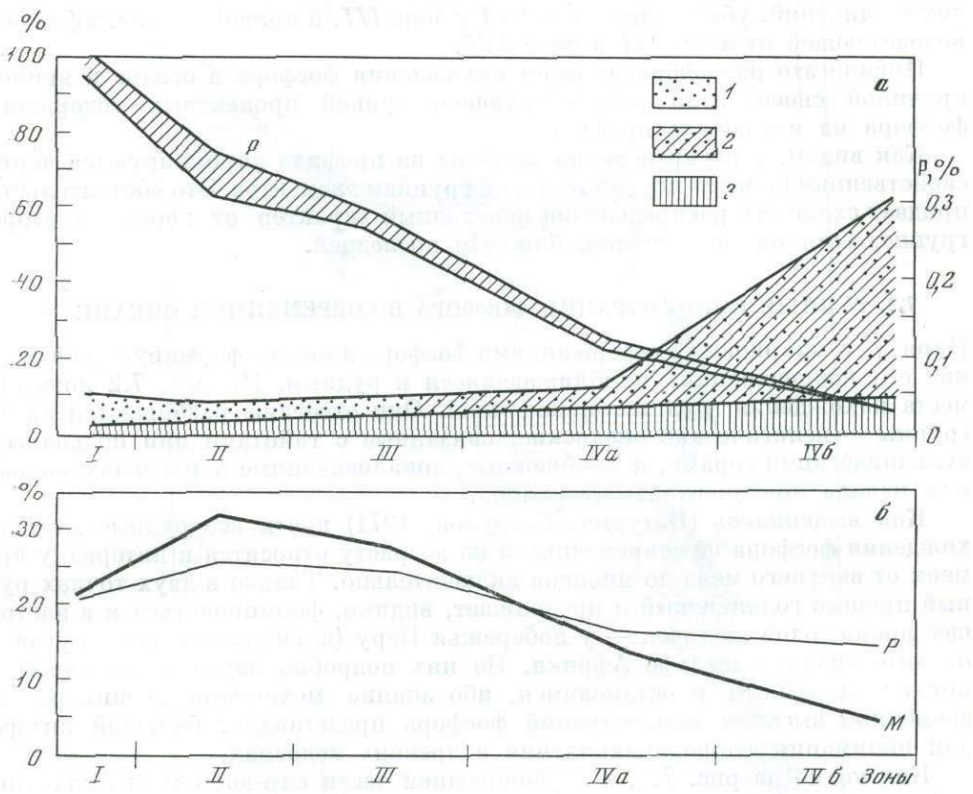


Рис. 7.1. Распределение процентных содержаний (*а*) и приведенных абсолютных масс (*б*) фосфора в осадках Японского профиля

Фосфор: *1* — органических соединений; *2* — костных остатков; *3* — минеральный (обозначения кривых см. на рис. 6.1)

рис. 7.1 сделана попытка гипотетически изобразить распределение по профилю этих форм нахождения фосфора.

Минеральная часть фосфора минимальна в прибрежной области и увеличивается в пелагическом направлении, как это свойственно элементам железомарганцевой группы. В прибрежной части второй формой являются фосфорорганические соединения (или комплексы). Их масса больше в самой прибрежной зоне *I*, отвечающей интенсивному развитию планктона. В зонах *II* и особенно *III* доля фосфорорганических соединений (или комплексов) постепенно убывает до нуля. Происходит это отчасти потому, что продуктивность планктона в этом направлении все больше сокращается, отчасти потому, что, проходя все большую толщу наддонной воды, первичные фосфорорганические соединения протоплазмы трупов успевают во все большей степени минерализоваться, и, в конце концов, вовсе не поступают на дно (зона *III*). Увеличение фосфора в зонах *IVа* и *IVб* обусловлено, с одной стороны, относительным ростом содержаний минерального фосфора, с другой — накоплением в осадке мелких костных рыбьих остатков, образующих алевритовую фракцию; наличие их установлено минералогическим изучением фракций. Таким образом, своеобразный вид кривой процентных содержаний фосфора на профиле обусловлен сложением кривой минерального фосфора, непрерывно поднимающейся от зоны *I* к зоне *IVб*, кривой фосфорорганиче-

ких соединений, убывающей от зоны *I* к зоне *III*, и кривой костного фосфата, возрастающей от зоны *III* к зоне *IVб*.

Именно это разнообразие форм нахождения фосфора в осадке и явилось причиной своеобразия результирующей кривой процентных содержаний фосфора на изучаемом профиле.

Как видим, в распределении фосфора на профиле комбинируются черты, свойственные порознь первой и второй группам элементов. Это обстоятельство придает схеме его распределения переходный характер от первой ко второй группе, хотя он, несомненно, ближе к последней.

7.2. РУДНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА В СОВРЕМЕННОМ ОКЕАНЕ

Наряду с кларковыми содержаниями фосфора в океане формируются и высокие его концентрации, приближающиеся к рудным. На рис. 7.2 показаны места нахождения рудных накоплений. Они отчетливо разбиваются на две группы — пелагические океанские, связанные с гайотами или подводными вулканическими горами, и прибрежные, локализованные в пределах шельфа или начала континентального склона.

Как выяснилось (Батурин, Безруков, 1971) почти все рудные местонахождения фосфора не современные и по возрасту относятся к интервалу времени от верхнего мела до миоцена включительно. Только в двух точках рудный процесс голоценовый и продолжает, видимо, формироваться и в настоящее время; одна из точек — у побережья Перу (в Тихом океане), другая — на юго-западном шельфе Африки. Из них подробно изучена последняя, и потому на ней мы и остановимся, ибо знание механизма возникновения временных высоких концентраций фосфора представляет большой интерес для понимания фосфоронакопления в древних водоемах.

Как видно на рис. 7.3, в глубоководной части юго-восточной Атлантики содержание фосфора в верхнем слое осадков обычно не превышает 0,04—0,05%. С приближением к берегу, в верхней части континентального склона и на шельфе, содержания поднимаются до 0,10% и выше. Отмечено не-

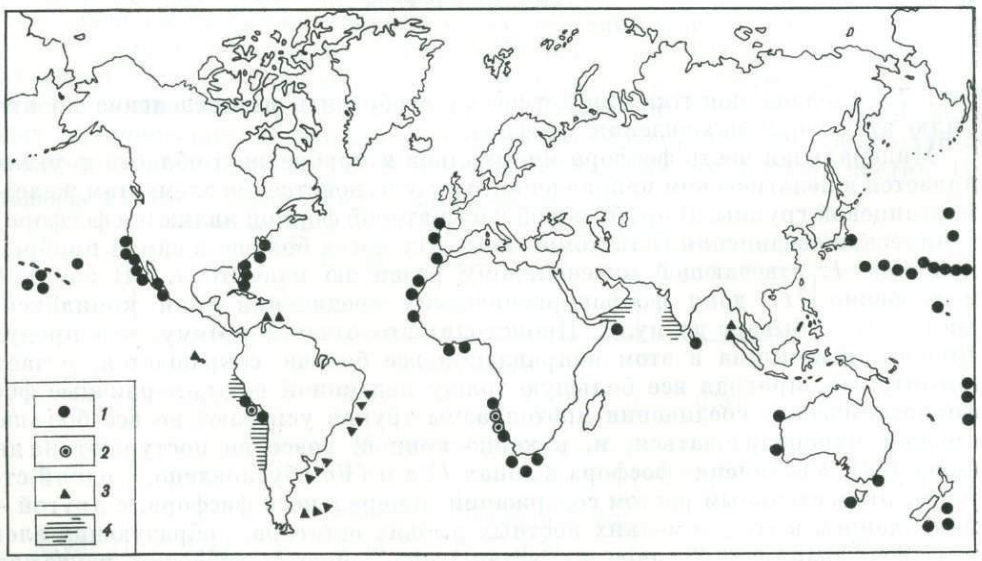


Рис. 7.2. Распространение фосфоритов на дне океана (Батурин, Безруков, 1971)

1 — древние фосфориты; *2* — современные фосфориты; *3* — фосфориты неизвестного возраста; *4* — предполагаемые зоны распространения фосфоритов

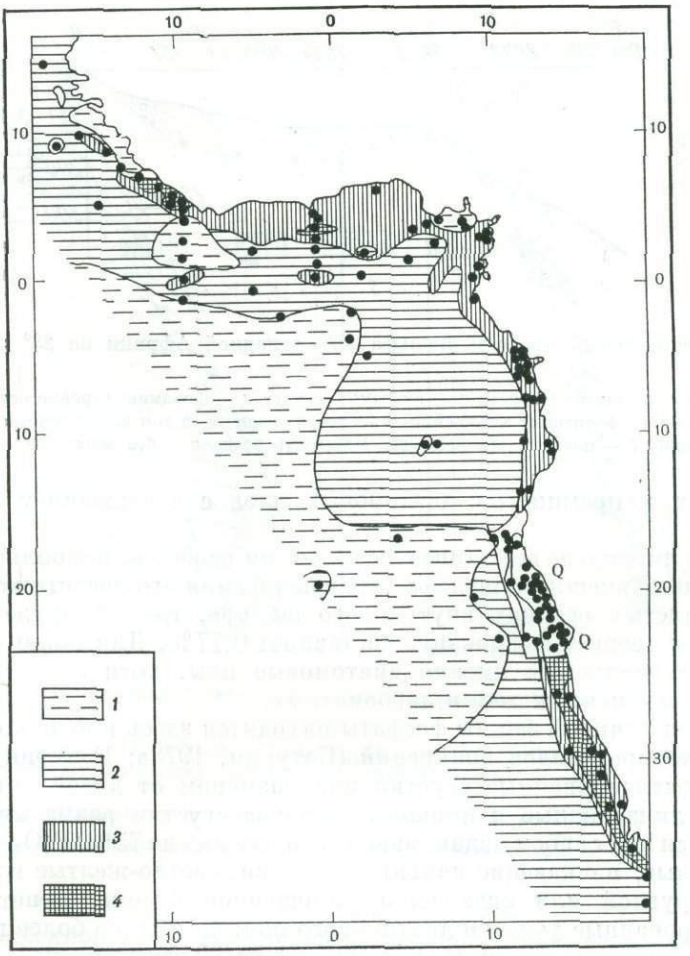


Рис. 7.3. Распределение фосфора в верхнем слое осадков (0—5 *см*) юго-восточной части Атлантического океана (в % на сухой натуральный ил) (Емельянов, 1973б)

1) <0,05; *2*) 0,05—0,1; *3*) 0,1—0,2; *4*) >0,2 (точки — станции наблюдения)

сколько точек с повышенными фосфатными накоплениями: на шельфе Марокко (3,49%), Либерии (до 0,28%), у устья р. Конго (до 0,22%), у устья р. Кунене (до 0,96%) и почти по всему шельфу юго-западной Африки, от 19° ю.ш. до банки Агульяс, где именно и сосредоточены собственно рудные накопления.

Ширина шельфа в этой части колеблется от 45 до 160 *км*. Морфологически различают внутренний шельф (от берега до глубины 150—200 *м*) и внешний шельф с глубинами свыше 150—200 *м* (рис. 7.4). Условной границей между ними является довольно крутой перегиб дна на глубинах 150—200 *м*, который прослеживается на протяжении всего района. Край шельфа располагается на глубинах 275—400 *м*, ниже которых следует континентальный склон. Осадки шельфа разнообразны: терригенные пески, алевриты мелкие, алевриты крупные, илы мелкоалевритовые. Все эти отложения обогащены $CaCO_3$ и переходят в биогенные детритусовые известковые осадки, развитые на внешнем шельфе. На внутреннем шельфе среди терригенных слабоизвестковых осадков располагаются узкие вытянутые вдоль шельфа пятна слабо-

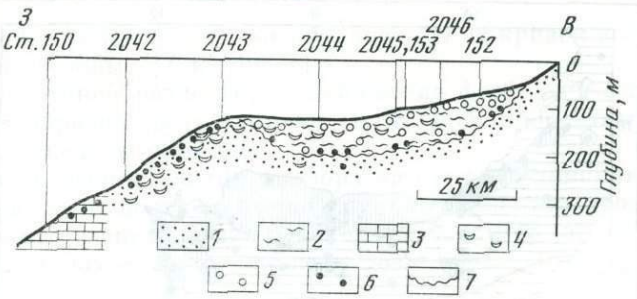


Рис. 7.4. Фациальный профиль шельфа юго-западной Африки по 23° ю. ш. (Батурин, 1978)

1 — терригенные песок и алевриты; *2* — диатомовые илы; *3* — фораминиферовые осадки; *4* — ракуша; *5* — голоценовые фосфоритовые конкреции; *6* — доголоценовые, в том числе дочетвертичные фосфоритовые конкреции; *7* — поверхность размыва. Мощность осадков — без масштаба

кремнистых и кремнистых диатомовых илов с содержанием SiO_2 до 50% (рис. 7.5).

Фосфор имеется во всех типах осадков, но особенно накопляется в известковых осадках внешнего шельфа, где содержания его достигают иногда 10%, и в кремнистых осадках внутреннего шельфа, где обнаружены пробы с 1,66% и где среднее содержание составляет 0,77%. Для понимания генезиса фосфатов существенны именно диатомовые илы, хотя среднее содержание фосфора в них меньше, чем в карбонатных.

Кроме рассеянной формы фосфаты находятся здесь в виде костного детрита рыб и четырех видов конкреций (Батурин, 1973а; Батурин и др., 1970).

1. Фосфатизированные сгустки ила размером от долей миллиметра до 3—10 *см*; линзовидные и корковые; свежие сгустки размазываются, сухие рассыпаются при слабом надавливании, воды в них до 75%, P_2O_5 всего 5—10%.

2. Рыхлые, пачкающие пальцы стяжения, светло-желтые или желтовато-серые, округлой или сглаженно уплощенной формы. Генетически — это фосфатизированные участки диатомового ила, несколько более плотные сравнительно с первым типом; P_2O_5 в них до 20—25%.

3. Зернистые, глобулярные желваки до 3—4 *см* размером, достаточно уплотненные с твердостью 3 по шкале Мооса. Часть их представляет сильно фосфатизированный диатомовый ил, другая часть — фосфатизированный терригенный ил с карбонатным детритом (содержание P_2O_5 26—28%).

4. Плотные бурые желваки твердостью до 5 по шкале Мооса с гладкой поверхностью. Под бурой пленкой материал желвака светло-желтый, образован относительно чистым микрогранулярным фосфатом. Содержание P_2O_5 до 31—33%. Наряду со стяжениями в диатомовом илу встречаются также фосфатизированные фекалии животных.

По справедливому замечанию Г. Н. Батурина (1973), четыре типа фосфоритных стяжений в диатомовых илах демонстрируют последовательные фазы диагенетического концентрирования фосфатов в илах. Но каким путем был первично внесен фосфат в осадок? Юго-западный шельф, как известно, представляет собой типичную область подъема глубинных вод (апвеллинг), создаваемую сгонными ветрами (рис. 7.6). На рис. 7.7 показаны содержания фосфора (в *мг/м*^{3}) в воде шельфа и континентального склона на нескольких гидрохимических профилях. Как видим, они находятся в пределах 20—80 *мг/м*^{3}, редко около 100. Все эти величины далеки от насыщения воды фосфатом кальция, которое достигает около 230—250 *мг/м*^{3} (по А. И. Смирнову — см. Батурин, 1973). Стало быть, говорить в данном случае о химической садке фосфатов из воды не приходится. Единственно возможна садка биогенная по

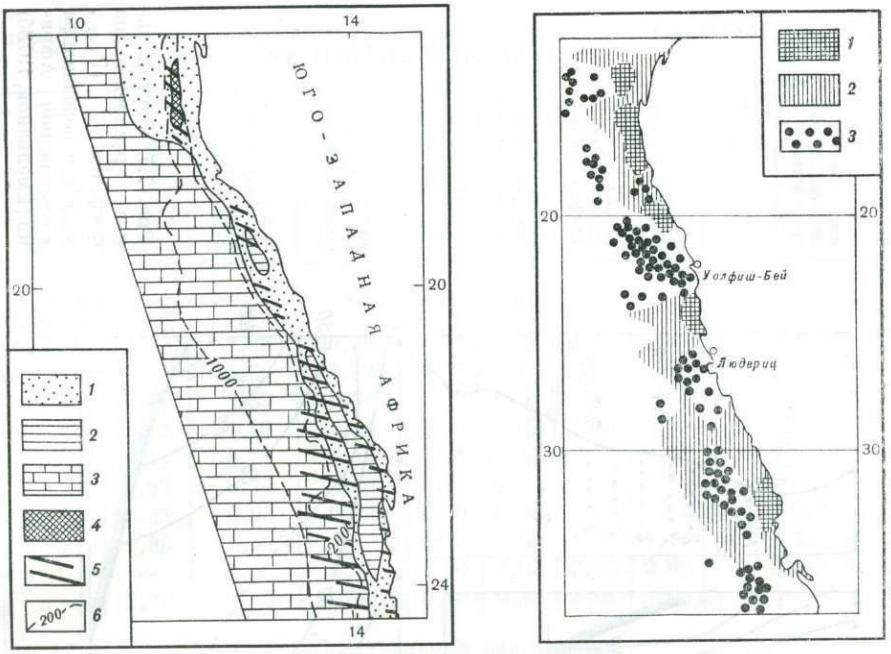


Рис. 7.5. Распределение вещественно-генетических типов донных осадков (слой 0—10 *см*) (Емельянов, 1973б)

Осадки: *1* — терригенные (<30% $CaCO_3$ и <10% SiO_2 аут); *2* — слабо- и сильнокремнистые; *3* — известковые и сильноизвестковые; *4* — глауконитовые; *5* — слабофосфатные; *6* — изобаты

Рис. 7.6. Районы устойчивого в течение года подъема и опускания вод (Mratov, 1969)

1 — подъем глубинных вод преобладает в четырех сезонах; *2* — то же, в трех сезонах; *3* — преобладает опускание вод

схеме, предложенной Г. И. Бушинским и поддержанной всеми исследователями илов юго-западного шельфа Африки. Фосфор утилизируется планктоном, в данном случае диатомовыми водорослями, формирующими диатомовые илы внутреннего шельфа. При распаде клеток, поступающих в осадок, фосфаты переходят в иловую воду, накопляются в ней до стадии насыщения и выше и затем осаждаются, образуя вначале рассеянную фазу, которая впоследствии, перераспределяясь, формирует фосфатные желваки.

Диатомовые илы содержат $C_{орг}$ до 10—16%, что объясняется высокой первичной продукцией органического вещества планктонной пленки — в заливе Уолфиш она достигает 3,8 *г/м²* в сутки. «Простое сопоставление скорости аппеллинга и темпов первичной продукции,— пишет Г. Н. Батурин,— показывает, что планктон потребляет практически весь фосфор, заключенный в поступающих на шельф глубинных водах» (1973а, с. 264). Благодаря интенсивному накоплению и разложению органического вещества в илах содержание фосфора в иловых водах достигает 2,5 *мг/л*, что по крайней мере в 25 раз выше, чем в придонных водах; это уже превосходит растворимость фосфатов. Характерно, что в илах, как указывалось выше, развиваются интенсивные сульфатредуцирующие процессы и появляется свободный сероводород, выделяющийся в наддонную воду. «Отсутствие на участке шельфа донной фауны и повторяющиеся в среднем через каждые 3—5 лет массовые заморы нектонной фауны, совпадающие во времени с сезонами ослабленной циркуляции воды, связаны, очевидно, с этим явлением». «Эти заморы объясняют обилие костных остатков в диатомовых илах» (Батурин и др., 1970, с. 16).

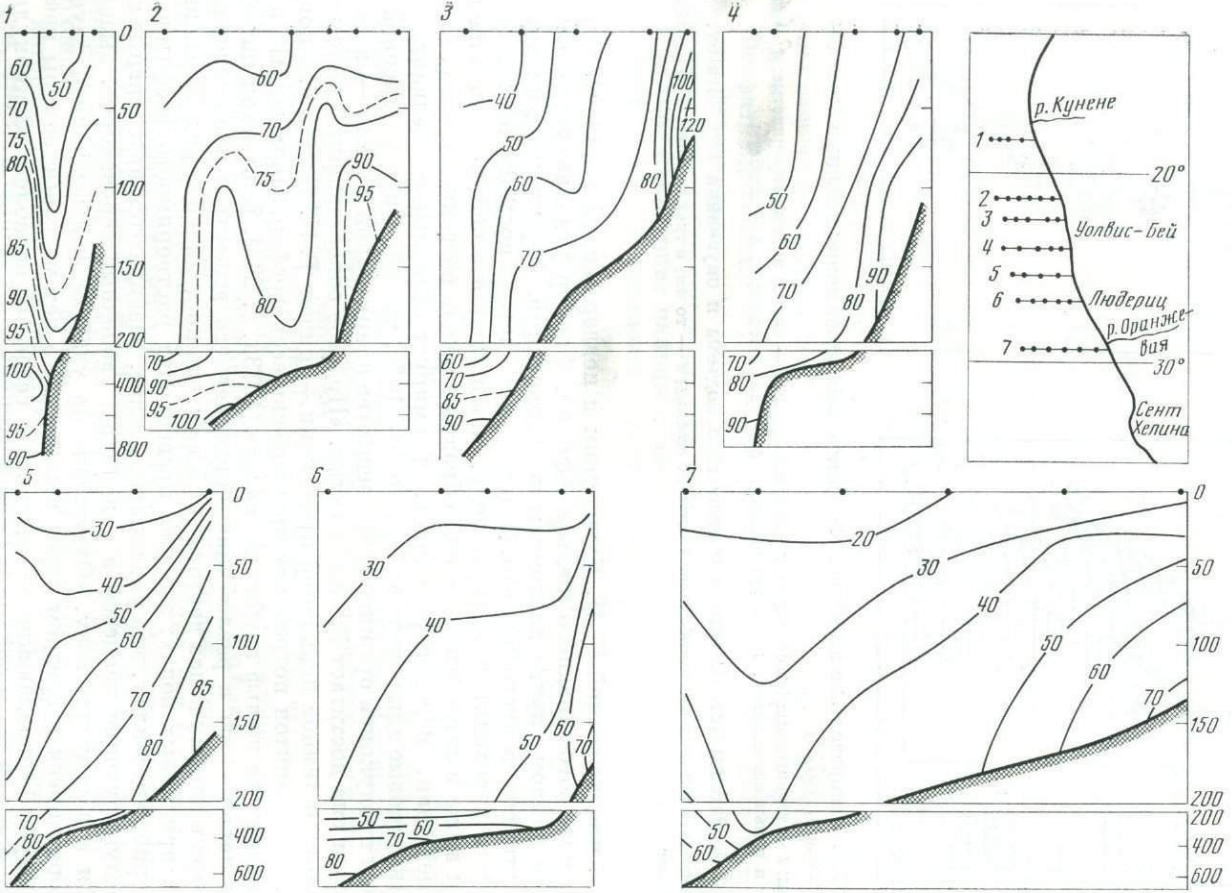


Рис. 7.7. Вертикальное распределение фосфатов (P_{PO_4}, *мг/м*³) в воде шельфа юго-западной Африки (Емельянов, 1973б)

Таблица 7.2 Средний химический состав (в %) фосфатных образований и вмещающих диатомовых илов (Батурин и др., 1970)

Компонент	Диатомовый ил	Линзы слабофосфатизированного диатомового ила	Рыхлые мягкие фосфатные стяжения	Крупные зернистые фосфатные стяжения	Плотные массивные фосфатные стяжения	Фосфоритовые глыбы внешнего шельфа	Рыхлые фекальные комки	Хрупкие фекальные комки	Литифицированные фекальные комки	Кости рыб из диатомовых илов
				Химические анализы						
P_2O_5	0,60	8,32	25,20	29,37	32,09	21,27	25,85	29,72	32,49	27,16
SiO_2	50,50	45,69	14,30	4,23	0,17	3,15	1,56	0,20	0,16	0,70
$C_{орг}$	6,97	3,59	0,94	0,73	0,64	—	2,86	0,88	0,60	6,11
CO_2	3,53	1,40	5,34	5,44	6,47	3,85	5,90	5,34	6,37	5,23
CaO	8,11	8,22	36,13	42,31	46,41	34,20	35,67	42,11	46,13	37,94
Fe	0,93	0,73	0,29	0,21	0,05	3,22	0,10	0,37	0,07	0,11
Al	1,33	0,98	0,23	0,19	0,02	1,03	0,013	0,05	0,01	0,06
Mg	1,95	1,50	1,02	0,75	1,02	1,08	1,70	1,50	1,25	1,20
F	—	0,34	2,45	3,00	3,02	2,40	0,60	—	—	2,16
$S_{общ}$	2,26	1,46	0,83	0,90	0,73	3,04	1,06	—	—	1,28
				Спектральные определения						
Sr	0,05	0,13	0,40	0,45	0,45	0,60	0,26	0,40	0,30	0,30
Ba	0,04	0,09	0,01	0,03	0,07	н. о.	н. о.	0,08	0,03	0,12
Zr	0,005	0,002	0,001	0,001	10^{-4}	0,014	10^{-4}	н. о.	н. о.	н. о.
Ti	0,09	0,05	0,003	0,003	0,003	0,21	0,002	0,01	0,002	0,003
V	0,005	0,004	0,004	0,003	0,003	0,005	0,001	0,006	0,003	0,001
Cr	0,009	0,003	н. о.	н. о.	н. о.	0,02	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.
Mn	0,01	0,001	0,001	0,001	0,002	0,01	0,002	0,003	0,001	0,003
Ni	0,003	0,001	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	0,004	н. о.	10^{-4}	н. о.	н. о.
Cu	0,006	0,004	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001
Mo	0,0014	0,0005	0,0005	10^{-4}	10^{-4}	0,001	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
п.п.п.	24,15	19,44	14,05	12,07	11,50	7,61	11,70	22,63	11,35	35,55
Число образцов	20	3	3	7	5	2	4	4	2	4

Примечание: н.о. — не обнаружено; п.п.п.— потери при прокаливании.

Изложенная концепция фосфатообразования на шельфе Африки связывает генезис с гидродинамическим режимом шельфа и прекрасно укладывается в рамки гидродинамической концепции океанского осадкообразования, развиваемой в настоящей работе.

Но имеется еще и другая, постседиментационная связь фосфатонакопления с движениями воды. Дело в том, что хотя концентрация фосфора в плотных конкрециях фосфатов высокая, самих стяжений в диатомовых илах мало и потому в целом месторождение убогое. Поднятие его класса осуществляется перемывом отложений и удалением тонкозернистого материала, после чего реликт слоя становится уже богатым по фосфору. Обязательность такого рода перемыва для формирования желваковых и зернистых фосфоритов уже давно доказана в литературе по ископаемым фосфатам. В нашем случае явление перемыва и обогащения демонстрируют карбонатные детритовые отложения внешнего шельфа, среднее содержание фосфора в которых достигает 10% и выше. В фосфоритах слабо концентрируется ряд элементов Fe—Mn-группы (табл. 7.2).

7.3. СХЕМА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В одну группу с фосфором следует, по всем данным, отнести также семейство редких земель (TR). Их определение и анализ размещения на Японском профиле были выполнены И. И. Волковым и Л. С. Фоминой (1973) (табл. 7.3).

Содержание редких земель в осадках изменяется от 0,0058 (ст. 6159) до 0,0638% (ст. 6176), т. е. больше чем на порядок (рис. 7.8 и 7.9). Вулканогенно-терригенные осадки материкового склона и гемипелагические осадки (ст. 6159—6164) имеют невысокое содержание ΣTR (от 0,0058 до 0,0104% в среднем 0,0069%) и характеризуются сходным составом суммы, в которой преобладает цериевая подгруппа; соотношение $\Sigma Ce/\Sigma Y = 2{,}7 \div 3{,}1$. По этому признаку осадки прибрежной части океана близки к осадочным породам суши, у которых ΣCe/ΣY колеблется от 2,8 до 2,9, и к породам земной коры в целом (Балашов, Лисицын, 1968). С переходом к пелагическим красным глинам начиная со ст. 6172 содержание ΣTR возрастает и далее с удалением от берегов растет практически непрерывно, достигая на ст. 6176 максимума 0,0638%. В краевой области распространения красных глубоководных глин (ст. 6172, 6173) при возрастании суммы TR их состав остается практически прежним: $\Sigma Ce/\Sigma Y = 2{,}9$. Но далее в пелагиаль при продолжающемся незначительном увеличении ΣTR состав их становится иным, ΣCe/ΣY возрастает до 3,7—4,0, что указывает на некоторое обогащение осадка элементами цериевой подгруппы. Еще дальше в пелагическом направлении ΣTR быстро растет, причем одновременно резко изменяется отношение между подгруппами: ΣCe/ΣY падает до 2,2—1,7.

Как трактовать такие изменения в общей сумме редкоземельных элементов и в соотношениях цериевой и иттриевой подгрупп? На рис. 7.8 сопоставлены кривые содержаний ΣTR, P, Fe, Mn и отношения ΣCe/ΣY. Поражает необычайное сходство кривых содержаний ΣTR и фосфора. Часть этих кривых от ст. 6159 до 6175 включительно свидетельствует о том, что и TR, и P ведут себя так же, как и элементы железо-марганцевой группы: они накапливаются в осадке по мере измельчения слагающих его зерен; соотношения ΣCe/ΣY при этом остаются без изменения, т. е. фракционирования не происходит. На отрезке кривой между ст. 6174 и 6175 повышение ΣTR обусловлено, по мнению И. И. Волкова и Л. С. Фоминой (1967), сорбцией их гидроокислами железа, содержание которых здесь увеличено; при этом элементы цериевой подгруппы сорбируются больше, чем элементы иттриевой, на что указывает увеличение отношения ΣCe/ΣY до 3,7—4,1; Mn к этому процессу отношения не имеет, что доказывается его кривой, демонстрирующей не прирост, а убыль этого элемента как раз на ст. 6173 и 6174. При дальнейшем движении в пелагиаль содержания и P, и ΣTR быстро увеличиваются, но отношения ΣCe/ΣY резко падают до 2,2—1,7. Причина — в селективной сорбции редкоземельных элементов фосфатами. Реальность этого процесса подтверждена данными табл. 7.4, из которой видно, что фракция $>0{,}01$ *мм* заключающая в себе костные остатки рыб, действительно сорбируют большие массы TR и это накладывает отпечаток на общий геохимический облик красных глин.

Итак, при увеличении расстояния от берега, в зонах *I*, *II*, *III* и *IVa*, редкоземельные элементы постепенно накапливаются в осадке, не обнаруживая фракционирования. Дальше на коротком расстоянии незначительный рост общего их содержания сопровождается ясно выраженным фракционированием в пользу цериевой подгруппы. Забегая вперед, скажем, что именно такое же фракционирование реализуется и при возникновении Fe—Mn-стяжений. Но еще дальше в пелагиаль этот, так сказать, магистральный процесс подавляется другими — сорбцией TR фосфатными костными остатками, которые не только оттягивают на себя сорбцией главную массу TR, но при

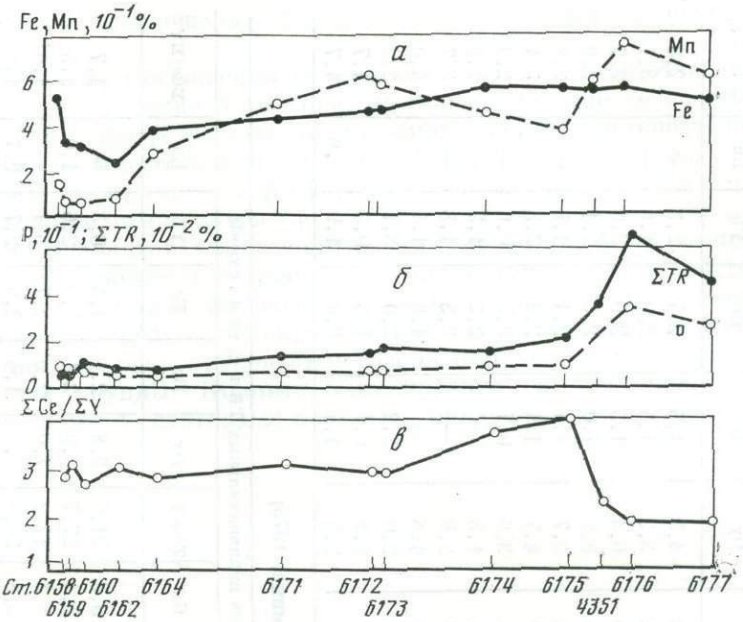


Рис. 7.8. Распределение Fe и Mn (*а*), P и TR (*б*) и отношение ΣCe/ΣY (*в*) в поверхностном слое осадков Японского профиля

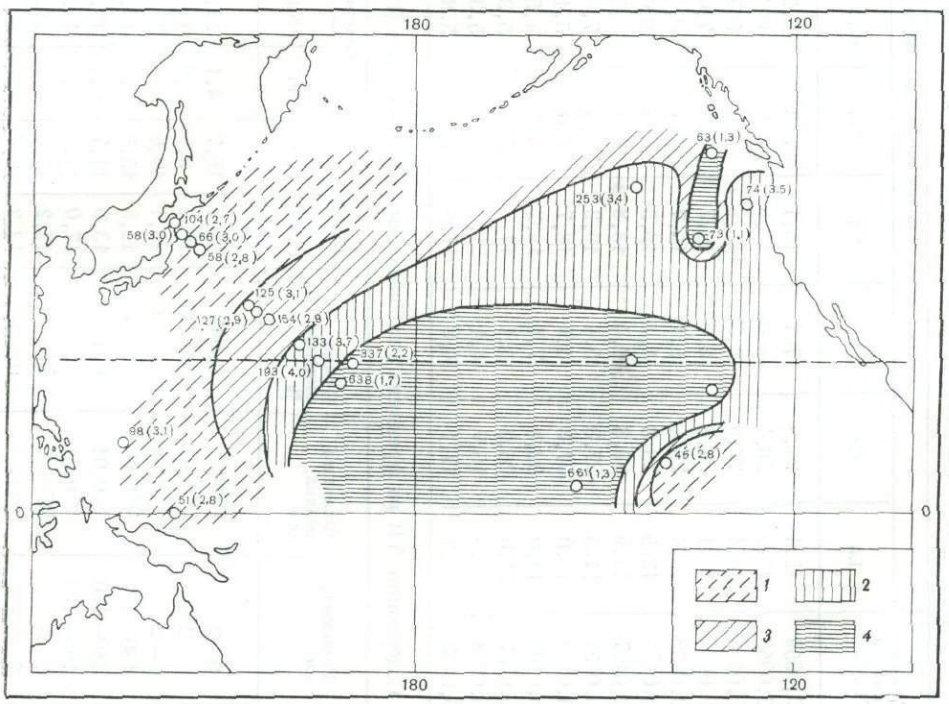


Рис. 7.9. Распределение TR в осадках Тихого океана (Волков, Фомина, 1973)

Цифры без скобок — содержание в 10^{-4} %, в скобках — отношение ΣCe/ΣY
Максимальные значения: *1*) 104 (3,1); *2*) 154 (3,1); *3*) 253 (4,0); *4*) 667 (2,2)

Таблица 7.3. Содержание TR в поверхностном слое осадков Тихого океана (Волков, Фомина, 1973)

Номер станции	Сумма окислов TR, %	Содержание окислов индивидуальных TR в % от их суммы												
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd+Eu	Tb+Y	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	ΣCe/ΣY
6159	0,0059	15,1	24,8	7,1	15,1	5,2	6,2	15,6	4,3	1,5	2,4	2,5	—	2,8
6158	0,0058	15,2	26,4	8,0	14,9	4,6	6,4	15,2	3,2	1,5	2,9	1,6	—	3,1
6160	0,0104	14,4	23,9	7,3	15,6	6,0	5,7	13,0	6,4	1,5	3,0	3,0	—	2,7
6162	0,0066	13,1	24,8	8,0	14,7	7,5	7,0	10,8	8,5	1,0	2,0	2,1	—	3,0
6164	0,0058	13,4	28,4	5,1	15,7	4,4	6,6	17,5	3,7	1,1	2,1	1,6	—	2,8
6171	0,0125	12,5	28,8	5,3	16,5	6,5	6,0	13,9	4,7	1,1	2,2	2,3	—	3,1
6172	0,0127	12,9	29,8	6,4	13,8	4,9	6,5	17,5	3,6	0,7	3,3	0,6	—	2,9
6173	0,0154	11,3	27,3	5,1	19,2	4,8	7,0	20,5	1,3	—	2,2	1,2	—	2,9
6174	0,0133	13,0	37,3	4,7	13,7	5,0	5,1	14,3	2,6	—	2,5	1,8	—	3,7
6175	0,0193	14,0	32,3	7,1	16,2	4,4	4,5	15,2	1,8	—	1,6	1,4	—	4,0
3151	0,0337	11,0	26,2	4,1	17,3	5,0	5,3	21,8	2,0	2,2	2,0	3,1	—	2,2
6176	0,0638	11,9	16,7	4,1	21,4	4,5	5,3	31,6	2,8	0,1	1,5	0,3	—	1,7
6177	0,0433	12,2	17,1	4,2	17,8	5,8	5,8	27,6	2,6	1,4	3,0	1,9	0,6	1,7

Таблица 7.4. Содержание TR во фракциях глубоководных красных глин (Волков, Фомина, 1973)

Номер станции	Горизонт, *см*	Фракция осадка, *мм*	Сумма окислов TR, %	Содержание окислов индивидуальных TR в % от их суммы												
				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb+Y	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	ΣCe/ΣY
6176	0—2	Общая	0,064	41,9	16,7	4,1	21,4	4,5	5,3	31,6	2,8	2,1	1,5	0,3	—	1,7
6176	0—2	>0,01	0,270	16,2	9,6	5,9	18,3	4,2	5,4	27,7	4,9	2,1	1,9	2,6	1,0	1,5
6176	0—2	<0,01	0,0365	13,1	19,0	5,8	17,5	5,2	5,2	17,2	7,0	2,0	2,7	3,1	—	1,9
6176	180—190	Общая	0,093	12,8	15,5	5,6	16,3	5,7	5,8	26,8	4,0	1,4	2,9	2,7	0,7	1,6
6176	180—190	>0,01	0,134	13,9	11,7	6,4	19,4	4,6	6,7	21,7	7,7	2,2	2,2	2,2	1,1	1,7
6176	180—190	<0,01	0,083	17,0	17,4	4,6	14,3	4,2	4,7	27,9	3,8	1,3	2,4	1,6	0,6	1,63
6177	2—5	Общая	0,043	12,2	17,1	4,2	17,8	5,8	5,8	27,6	2,6	1,4	3,6	1,9	0,6	1,7
6177	2—5	>0,01	0,130	13,2	9,7	4,7	20,2	4,7	5,2	31,5	3,7	2,5	2,0	1,7	0,7	1,4
6177	2—5	<0,01	0,026	9,3	22,4	4,9	20,4	3,8	3,8	25,9	4,0	1,0	3,1	1,2	—	1,8

этом меняют и соотношение $\Sigma Ce/\Sigma Y$ в пользу иттриевой подгруппы (см. рис. 7.9).

В общем же при осаждении редкоземельных элементов отчетливо сказывается действие биогенного фактора, но происходит оно не на стадии седиментации, как у фосфора, а на стадии самого раннего диагенеза, когда костные остатки рыб имеют большие возможности к взаимодействию с наддонной водой. Сочетание прямого (у фосфора) и косвенного (у редкоземельных элементов) влияния биоса на распределение этих элементов в осадке придает этой группе элементов характерный облик, роднящий ее с группой биогенной. Но место в океане, где происходит аккумулирующее воздействие биоса, *и механизм воздействия фосфатными костными остатками — сорбция* — отличают фосфорно-редкоземельную группу от железо-марганцевой. Прогрессирующий же рост процентных содержаний элементов в зонах *I—III* сближает эти группы. Поэтому наименование ее переходной, сделанное М. М. Страховым с соавторами в 1973 г., оправданно.

Глава 8

ОСОБЕННОСТИ ОКЕАНСКОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ВНЕ ЗОН ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗМА

В 1956 г. Н. М. Страховым была предложена схема четырех типов осадочного процесса на континентальном блоке: ледового, гумидного, аридного и вулканогенно-осадочного. В монографиях 1960—1963 гг. эта схема была детально разработана и превращена в теорию фанерозойского литогенеза на блоке. Как соотносится океанское осадкообразование с осадочным процессом на блоке, автору было тогда неясно, и он воздержался от обсуждения вопроса. Но на карте типов современного осадкообразования в океане все же были выделены две резко различные области: районы осадочно-вулканогенного процесса, ограниченные по площади, и остальная область океанов, преобладающая территориально; по характеру осадкообразования она имела ряд черт, сходных с гумидным типом, и автор молчаливо так и трактовал ее.

Но по мере дальнейшего изучения океанского литогенеза, вне областей вулканизма, выяснились новые существенные черты, которые не укладываются в понимание его как гумидного типа и заставляют рассматривать его как особый *океанский тип литогенеза*, противопоставляемый вулканогенно-осадочному (Страхов, 1976). Ниже дается краткая характеристика типовых особенностей океанского типа.

8.1. ОБШИРНОСТЬ БАССЕЙНА СЕДИМЕНТАЦИИ И ВЫТЕКАЮЩИЕ ИЗ НЕЕ СЛЕДСТВИЯ

Размеры бассейнов, где идет океанский литогенез, исчисляются десятками миллионов квадратных километров, что на 1—2 порядка превосходит размеры современных самых крупных водоемов континентального блока; резко больше и их средняя глубина. С огромными размерами бассейнов теснейшим образом связана исчезающе малая скорость осадочного процесса в пелагиали океанов, особенно в конвергентных субтропических халистазах *II* и *III*, где скорости на больших площадях бывают 1—3 *мм*/1000 лет и даже менее 1 *мм*. С такой замедленностью связана еще и другая черта — прерывистость осадочного покрова, т. е. появление на океанском дне участков отрицательной седиментации, где современное осадкообразование отсутствует. По данным П. Л. Безрукова с соавторами (1976), в Тихом океане на каждые 100—1000 *км*^{2} приходится по крайней мере один участок обнаженного дна неопределенных размеров; то же в менее яркой форме свойственно Индийскому и Атлантическому океанам. Причиной этого является чаще всего неровность дна, подводные вулканические горы и воздействие на осадок придонных течений.

Бедность планктоном пелагической области океана, особенно халистаз *II* и *III*, порождает исчезающе малые содержания $C_{орг}$ в илах, 0,1—0,25%. К тому же это вещество, пройдя огромный слой воды мощностью 3—6 *км*, сильно разрушено и представлено только наиболее стойкими нереакционноспособными компонентами. Поэтому редукционные процессы, столь типичные для осадков гумидных водоемов континентального блока, в океанах сохраняются только по их периферии, в циркумконтинентальной полосе, в пелагиали же резко подавлены и практически отсутствуют, особенно в осадках

халистаз *II* и *III*. Эвпелагические красные глины океанов окислены, в них присутствуют только Mn^{4+} и Fe^{3+}; это красноцветные фации океанских отложений, которые в таком виде отсутствуют в современных отложениях гумидных водоемов континентального блока.

Ничтожная скорость осадкообразования в пелагиали и сильноокисленный тип их порождают здесь весьма специфический ход постседиментационных процессов, который не позволяет применить к нему ту схему стадийности, которая разработана для восстановленных осадков обычных гумидных водоемов и даже для периферии самих океанов. Стадия раннего диагенеза здесь неотличима от стадии позднего диагенеза и даже от раннего катагенеза.

Огромные размеры океанов обусловили чрезвычайно далеко зашедшее фракционирование материала, поступающего с водосборов, и сильное обогащение пелагических илов железом, марганцем и микроэлементами, ни в каком бассейне континентального блока не достигающее такой интенсивности. Специфическими образованиями в пелагической зоне океанов являются окисные Fe—Mn-стяжения, отсутствующие в пелагиали водоемов континентального блока.

В зародышевой форме все эти особенности океанской седиментации можно проследить в самых крупных водоемах континентального блока, например в Средиземном море, но в океанах они достигают столь яркого количественного выражения, *что придают их седиментации новое качество и позволяют выделить особый океанский тип литогенеза*, противопоставляемый всем типам литогенеза континентального блока.

8.2. РЕШАЮЩАЯ РОЛЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОДНОЙ МАССЫ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПОСТУПАЮЩЕГО ОСАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Весьма важную черту океанов составляет сложный гидродинамический режим поверхностного слоя воды (200—250 *м*) и его решающее влияние на распределение на дне компонентов осадков и, стало быть, образование разных их литологических фаций. С наибольшей ясностью это выступает на примере биогенной группы.

Фотосинтетическая функция фитопланктона привязывает его к самому поверхностному слою океанской толщи (~100 *м*, редко больше), а потребность в получении питательных веществ (N, P, Fe, SiO_2, микроэлементы) — к таким участкам циркулярно-халистатической системы, где вертикальное перемешивание воды и доставка нужной пищи — оптимальны. Это определяет неравномерность распределения биомасс фитопланктона (а следовательно, и биомасс живущего за счет растений зоопланктона) внутри циркулярно-халистатической системы поверхностного слоя: резкое обеднение в халистазах *II* и *III* и обогащение в области халистаз *I* и *III*, циркулярных течений, участков с муссонным режимом, апвеллингами, у гидрологических фронтов.

Отмершие особи верхнего слоя падают вниз, проходят через 2—5-километровую толщу воды и образуют на дне пищевой фонд, за счет которого развивается зообентос. Подповерхностные слои воды своими движениями в некоторой степени деформируют картину распределения биомасс живого вещества, созданную первично в зоне планктона, но деформация эта, как было установлено работой Л. А. Зенкевича с соавторами (1971), относительно невелика, так что все основные черты размещения биомасс в планктонной зоне хорошо видны в размещении биомасс бентоса. Иными словами, гидродинамический режим, «командовавший» распределением биомасс в поверхностном

слое, отчетливо проявляется и на дне, выражаясь здесь в распределении зообентоса («принцип соответствия» Зенкевича).

В распределении биогенных компонентов — $C_{орг}$, SiO_2, $CaCO_3$ — в осадках также отчетливо выступают черты связи с гидродинамическим режимом поверхностных вод. Наиболее отчетливы они у SiO_2, карта распределения биомасс которого в *г/см*^{2} за 1000 лет полностью гидродинамична; минимальные массы отвечают халистазам *II* и *III*, особенно их центральным частям; бо́льшие — периферии халистаз и циркумконтинентальной зоне; максимальные — широтным поясам — северному на севере Тихого океана и южному широтному поясу. Менее отчетливо выражено это в распределении $C_{орг}$. В сравнении с распределением биомасс в планктонной пленке абсолютные массы $C_{орг}$ в осадке отчетливо тяготеют к берегу. В этом сказывается искажающее действие тех процессов распада и растворения, какие сопровождают падение трупов на дно. Эти процессы не только уменьшают абсолютные массы $C_{орг}$, поступающие из планктонной пленки, в тем большей степени, чем дальше от берега, но и как бы несколько сдвигают их высокие значения в направлении к берегу сравнительно с абсолютными массами терригенной кластики — очень характерная и тонкая деталь общего процесса океанской седиментации.

Хотя распределение абсолютных масс $C_{орг}$ и SiO_2 и следует гидродинамической схеме поверхностных вод, все же внутри активных зон локализация абсолютных масс $C_{орг}$ не идентична локализации SiO_2. Географические максимумы и минимумы у каждого из этих компонентов, как было показано в главе 5, свои, индивидуальные. Главная причина этого расхождения — в биологической неоднородности планктонной пленки, в которой бесскелетные формы организмов максимально сосредоточены в одних ее местах, кремневые формы — в других.

Существенно отлично от распределения обоих рассмотренных компонентов распределение абсолютных масс $CaCO_3$ (+ $MgCO_3$). Высокие и низкие их абсолютные массы на площади океанов в целом расположены без определенной закономерности и как бы не зависят от гидродинамического режима поверхностного слоя воды. Эта независимость, однако,— целиком вторичное явление и обязана интенсивному растворению $CaCO_3$ в глубоководных областях океанов. Там же, где глубины меньше критических, сохраняется картина распределения абсолютных масс $CaCO_3$, близкая к таковой у SiO_2; иначе говоря, здесь сказывается контролирующее влияние гидродинамического фактора. Это отчетливо видно на карте абсолютных масс $CaCO_3$ в Атлантическом океане (см. главу 5).

В биогенную группу входят еще N, Br, J, а также S^{2-}, Se^{2-}, U^{4+}, As. Первые три элемента вносятся в осадок отмершим планктоном, вторая группа элементов концентрируется в зонах, обогащенных $C_{орг}$, вторично, в диагенезе. Поэтому связь S^{2-}, Se^{2-}, U^{4+}, As с гидродинамикой поверхностных вод не прямая (как у $C_{орг}$, SiO_2, N, Br, J), а вторичная, опосредованная через $C_{орг}$.

Терригенный материал вносится в океан в количествах, резко варьирующих вдоль береговой линии. Наибольшие массы его в *т/км*^{2} поступают вдоль берегов юго-восточной Азии от Инда до южного Китая включительно, с участков водосбора, обладающих высоким расчлененным рельефом и очень высокими годичными осадками. Очень значителен вынос также с берегов северо-восточной части Южной и Северной Америки, из тропической влажной зоны Африки. С переходом в более северные широты Америки и Евразии денудация суши и вынос терригенного материала убывают, а под высокими широтами содержания этих компонентов становятся совсем малыми.

Поступая в циркумконтинентальную зону, терригенная кластика перемещается здесь ветровыми течениями шельфа и в конце концов сбрасывается

ими за пределы шельфа в циркулярно-халистатическую систему открытого океана, где и разносится этой системой по пелагиали. В ходе переноса осуществляются два процесса: 1) океанская вода постепенно осаждает свой груз и обедняется взвесями; 2) одновременно происходит гранулометрическая сортировка несомого материала.

Абсолютные массы терригенной кластики максимальны в активных зонах океана, особенно в циркумконтинентальной, в меньшей степени в широтных поясах — северном, тропическом и южном. В области субтропических халистаз *II* и *III* локализованы резко выраженные минимумы абсолютных масс. На примере Японского профиля можно было видеть (Страхов и др., 1973), что если абсолютные массы терригенной кластики в зоне *I* (прибрежной) принять за единицу, то в центре западной половины халистазы *II* (зона *IVб*) она выразится величиной 0,053.

Распределение гранулометрических фракций терригенной кластики также контролируется гидродинамикой поверхностного слоя воды. При этом в активных зонах — циркумконтинентальной и трех широтных поясах — на фоне повышенных или высоких скоростей седиментации возникают более грубозернистые осадки; на шельфе — главным образом пески, на континентальном склоне — алевриты; в пелагиали — пелиты, причем в халистазах *II* и *III*, где скорости осаждения терригенной кластики минимальны,— наиболее тонкозернистые: здесь концентрируются наибольшие массы фракции $< 0{,}001$ *мм*.

Но в распределении терригенных минералов, особенно глинистых, связь с конкретной гидродинамикой поверхностного слоя ослаблена; одни и те же минералы отлагаются и под гидродинамически активными и под пассивными зонами. Только в самой прибрежной полосе циркумконтинентальной зоны, где осаждается грубый песчаный материал с зернами варьирующей величины и резко разного удельного веса, гранулометрическая сортировка материала сопровождается минералогической (шлихованием), и возникают рудные фации тяжелых минералов — магнетита, рутила, циркона и др. В этой области минералогия осадка отчетливо воздействует на его химию, порождая пятна высоких содержаний Zr, Ti, Fe и других элементов.

Элементы железо-марганцевой группы поступают с континента вместе с терригенной кластикой, поэтому вносу их свойственна та же большая количественная неравномерность в пространстве. В циркулярно-халистатической системе, куда они сбрасываются, осуществляются два процесса. Первый — фракционирование внесенного материала по размерам, как у терригенной кластики; и так как в речном выносе элементы Fe—Mn-группы тяготеют к самым тонким, субколлоидным и коллоидным фракциям, то заносятся вместе с ними в самые отдаленные от берегов части пелагиали, особенно — в халистазы *II* и *III*. При таком фракционировании происходит повышение их процентных содержаний в тонкозернистых пелагических отложениях.

Второй процесс довольно специфический. Организмы, нуждающиеся в железе, марганце и микроэлементах, перерабатывают часть взвесей, переводя их в состав своей протоплазмы. После отмирания организмов и гидролиза протоплазмы элементы переходят в раствор в виде металлоорганических комплексов и в таком качестве заносятся в самые отдаленные участки пелагиали, в том числе в халистазы *II* и *III*. При гидролизе металлоорганических комплексов микроэлементы осаждаются либо как самостоятельные гидроокисные соединения, либо сорбируются окислами железа и марганца. Насколько существен перевод биосом железа, марганца и микроэлементов в растворенную гидроокисную форму, видно из того, что по мере удаления от берегов литогенная часть каждого элемента в его общей массе убывает, а гидрогенная (полученная химическим осаждением из раствора) — увеличивается, доходя до 70—80% и более от общей массы элемента. Накладываясь на гра-

нулометрическое фракционирование терригенной кластики, биогенная переработка части взвесей резко усиливает ее действие, и хотя абсолютные массы элементов Fe—Mn-групп и убывают по направлению в пелагиаль, их содержания в осадке здесь возрастают.

Если принять на Японском профиле абсолютные массы каждого элемента в зоне *I* (прибрежной) за единицу, то массы в халистазе (зона *IVб*) выразятся так: Cr 0,062; Fe 0,06; Ge 0,063; V 0,067; Al 0,067; Ga 0,080; Ti 0,087, Zr 0,107; Nb 0,120; Zn 0,092; As 0,138; Pb 0,17; Cu 0,166; Ni 0,21; Mo 0,34; Co 0,37; Mn 0,4. Соответствующая величина у терригенной кластики равна 0,053. Сравнение цифр показывает, что в пелагическом направлении — от циркумконтинентальной зоны на халистазу — происходит некоторый сдвиг абсолютных масс элементов относительно абсолютных масс терригенной кластики (или осадка в целом). Этот сдвиг и является причиной роста процентных содержаний элементов железо-марганцевой группы в пелагиали океанов и возникновения характерных соотношений их с абсолютными массами. Областям высоких абсолютных масс или быстрого накопления элементов железо-марганцевой группы, т. е. гидродинамически активным зонам, отвечают пониженные процентные содержания их, зонам же минимальных абсолютных масс (или замедленного накопления — халистазы *II* и *III*) — повышенные процентные содержания.

Другую характерную черту этой группы составляет контроль процентного содержания элементов в пелагиали не минеральным составом терригенной кластики, как можно было ожидать, а ее *гранулометрией*. Это наглядно проявляется, например, в полном несоответствии в Атлантическом и Тихом океанах карт распределения Fe, Mn, Cu, Ni и карт глинистых минералов. В еще более наглядной форме это демонстрируется картами распределения гранулометрических фракций, глинистых минералов и разбираемой группы элементов в осадках Черного моря (Страхов, 1976а). Можно сказать поэтому, что *связь распределения элементов* Fe—Mn-*группы именно с гранулометрией, а не с терригенной минералогией осадка — основной закон в геохимии океанских водоемов, за пределами прибрежной зоны.*

Как понять генезис этой особенности? Мне кажется, что тут действуют два фактора, влияние которых суммируется. Один — разные формы нахождения микроэлементов в песчаной и алевритовой фракциях зерен, с одной стороны, и в пелитовой (особенно субколлоидной) фракции — с другой. В двух первых микроэлементы входят практически только в решетку минералов; сорбционной оболочки у них нет, она только зарождается у наиболее тонких алевритовых зерен. В пелитовых фракциях микроэлементы находятся и в решетке минералов, и в сорбционной пленке на поверхности зерен. Чем мельче зерно, тем большую роль играет эта сорбционная пленка; у субколлоидной фракции она становится даже главным носителем микроэлементов. Суммирование количеств микроэлементов, находящихся в решетке минералов и в их сорбционной оболочке, и создает богатство микроэлементами самых тонких фракций, независимо от их минерального состава.

Отметим дополнительно, что центральные части конвергентных халистаз *II* и *III*, обладающие минимальными скоростями осаждения элементов железо-марганцевой группы, являются вместе с тем областями развития рудной фации Fe—Mn-стяжений. Своеобразная, только океану присущая «диалектика природы»: высокие концентрации элементов возникают на базе крайне замедленного их поступления в осадок, причем не в гумидном климате, как на континентальном блоке, а в аридном!

Итак, *размещение в океанских отложениях абсолютных масс всех компонентов (включая и первичные массы* $CaCO_3$*) контролируется гидродинамическим режимом поверхностного слоя океанской водной толщи.* Максимальные значения их локализованы в зонах активного гидродинамического режима,

минимальные — в халистазах *II* и *III*. Но соотношения процентных содержаний с абсолютными массами варьируют в разных группах: для $C_{орг}$, $SiO_{2аут}$ и P процентные содержания изменяются параллельно содержаниям абсолютных масс, для элементов железо-марганцевой группы — противоположно абсолютным массам; для $CaCO_3$ соотношения нарушены специфически протекающим растворением его при падении на дно.

Гидродинамический режим поверхностного слоя океанской водной толщи, который до сих пор не привлекался к исследованию механизма океанского осадконакопления, оказался, как только на него было обращено внимание, главным, решающим фактором этого механизма, его, так сказать, маховым колесом При этом, опираясь на наиболее изученный к настоящему времени механизм накопления биогенной группы, можно принять, что *картина распределения на дне всех вообще компонентов будущего осадка создается в своих главных, решающих чертах уже в поверхностном слое океанской воды его гидродинамическим режимом.* Возникающее здесь и непрерывно поддерживаемое распределение компонентов сохраняется в направлении ко дну, испытывая при этом лишь относительно второстепенные деформации под действием движений подповерхностных вод, их растворяющего влияния на отдельные компоненты, и гравитационного воздействия, вызывающего более ускоренное падение более тяжелых частиц сравнительно с более легкими.

На разные участки дна осаждаются разные абсолютные массы осадкообразующих компонентов; их комбинации придают вещественному и гранулометрическому составу осадка в разных точках индивидуальные черты. Наиболее ярко выражаются эти черты при расчетах процентных содержаний в осадке $C_{орг}$, SiO_2, $CaCO_3$, обломочных частиц вообще и разных их гранулометрических фракций в частности. При этом амплитуда колебаний процентных содержаний любого компонента и характер его сочетаний с другими варьируют на площади океана весьма сильно. Чтобы как-то систематизировать эту крайнюю пестроту, осадки классифицируют по вещественному и гранулометрическому составу в некоторое число групп, а затем полученные группы наносят на карту океана и получают картину его седиментации.

Таким образом, *в основе всего огромного накопившегося картографического материала по океанским осадкам лежит работа гидродинамического режима океана.* Только выражена она на картах в не свойственной режиму внешней форме: гидродинамический режим разносит и откладывает в разных местах океана *абсолютные массы компонентов в разных сочетаниях.* На карте же осадков отражены только *соотношения абсолютных масс* компонентов (в процентной форме), а не сами массы. При такой форме выражения работа гидродинамического режима смазывается, затушевывается, и сам он как бы перестает существовать как фактор осадконакопления. Но стоит только подойти к анализу осадков по методу абсолютных масс, как «процентное содержание» исчезает и реальная роль гидродинамического фактора как решающего в осадкообразовании делается очевидной и несомненной. При этом главным полем осадкообразующего действия гидродинамического режима оказывается верхний слой океанской воды, где интенсивность движений водных масс максимальна. Отражение его на дне происходит по принципу соответствия Зенкевича, впервые выявленного на истории биоса, но относящегося по сути дела и к абиогенной части отложений.

Установление истинной роли гидродинамического режима поверхностного слоя воды в формировании осадков на дне впервые сделано автором на примере Черного моря в 1947 г., когда был предложен и опробован метод абсолютных масс. Ясность и убедительность полученной картины делали несомненным то, что гидродинамический фактор «работает» не только в Черном море, но и в других морях. Это заставило автора проанализировать с той же точки зрения и осадкообразование в океанах. И хотя данных для этого

было весьма немного, картина осадкообразующего действия гидродинамического фактора выступила и здесь с полной ясностью, пока, правда, в чисто принципиальном плане. Автор не сомневается, что продолжение работ в этом направлении обещает открыть еще много новых важных фактов в океанском осадочном процессе.

8.3. МАЛАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ОКЕАНСКОГО ЛИТОГЕНЕЗА К КЛИМАТИЧЕСКИМ ЗОНАМ ЛИКА ЗЕМЛИ

Характерную особенность океанского литогенеза составляет его малая чувствительность к температурным зонам, через которые океан пролегает. *С точки зрения механизма осадочного процесса океан представляет собой единое целое под всеми широтами*: на нем вовсе не сказывается режим влаги, свойственный разным широтам (что и естественно). Только изменения температур от высоких широт к низким вызывают некоторые особенности осадочного процесса, да и то в весьма ограниченной степени.

В полярных областях, где низкая температура порождает вечные льды на континентах, в океан спускаются айсберги, играющие роль поставщиков осадочного материала. Но разнос его, гранулометрическая сортировка и укладка на дно на соответствующих глубинах осуществляются водой в жидкой фазе. В этой работе участвует и биос. Это порождает здесь те же гранулометрические и вещественно-генетические типы осадков, что и под другими, более низкими широтами, но только с несколько меньшей сортированностью. Под тропиками и субтропиками с их высокими температурами $CaCO_3$ резко пересыщает воду, и океанское осадкообразование отличается более значительным накоплением $CaCO_3$ по сравнению с высокими широтами; к тому же тропическим карбонатам мелководных отложений присуща повышенная магнезиальность, и в их формировании участвуют некоторые специфические организмы, например рифостроящие кораллы. *Но карбонатные осадки тропиков и субтропиков совершенно одинаково биогенны и в полосе гумидной, и в зоне аридной*[1]. Хемогенный кальцит — компонент, минимально необходимый для обособления осадков аридного типа литогенеза, здесь отсутствует. Поэтому единственно правильно говорить о пространственно едином поясе осадков теплых низких широт, отличном от высокоширотных холодных поясов. Эти две температурные модификации осадочного океанского литогенеза постепенно переходят одна в другую, границы их неопределенные и зыбкие. Причина — в гомогенезирующем действии на состав океанской воды разнообразных ее движений, горизонтальных и вертикальных, и в быстро протекающем обмене их воды (см. главу 2).

8.4. СВОЕОБРАЗНЫЙ БАЛАНС ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССА

В главе 1 было показано, что, по расчетам Г. В. Лопатина (1950), на $12700 \cdot 10^6$ *т* терригенной взвеси приходится лишь $3600 \cdot 10^6$ *т* растворенных веществ. По более новому подсчету А. П. Лисицына (1974), сток взвешенных веществ с континентов составляет $22{,}1 \cdot 10^9$ *т*, растворенных же $3{,}2 \cdot 10^9$ *т*. Уже из этих сопоставлений явствует, что в формировании химического состава океанских отложений, взятых в целом, решающую роль играют отнюдь не химические процессы, а механический разнос и фракционирование твердых фаз, поступающих с континента.

Опираясь на данные О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1965) относительно состава растворенного стока с континентов и на знание форм осажде-

[1] В работе 1961 г., посвященной осадкам Индийского океана, А. П. Лисицын пишет: «Пелагические осадки аридных зон Индийского океана того же типа, что и в тропической зоне» (с. 160).

ния разных компонентов в океане, можно значительно уточнить годичный седиментационный баланс океанов. От $12700 \cdot 10^6$ до $22000 \cdot 10^6$ *т* осаждается механическим путем; $1500 \cdot 10^6$ *т* — биогенно (карбонаты Ca и Mg и SiO_2); $125 \cdot 10^7$ *т* Fe + Mn + микроэлементов — химическим путем (или физико-химическим — сорбцией); $959 \cdot 10^6$ *т* остается в растворе и идет на пополнение запаса солей в океане (хлориды и сульфаты K, Na, Ca, Mg). Присоединение сюда пирокластики увеличит пай механически осажденного материала еще на $(2000—3000) \cdot 10^6$ *т*, тогда как пай химически осажденных веществ практически не изменяется, ибо сульфаты и хлориды Na, K, Ca, Mg, формирующиеся при эксплозии и в поствулканической стадии, измеряются всего величиной $(40—60) \cdot 10^6$ *т* и в осадконакоплении не участвуют, а идут на увеличение солености океанов.

В этом балансе, как автору приходилось уже отмечать, поражает огромная роль чисто механической седиментации (88—93,5%) и ничтожная — собственно химической (0,9—0,5%); биогенная стоит между ними, резко превышая химическую, но сильно уступая механической (12—6%).

Такой баланс сложился исторически и отражает рост континентального блока в геоморфологии Земли и рост массы биоса в океане. Два эти процесса вызвали прогрессирующее подавление чисто химической седиментации, господствовавшей на ранних стадиях геологической истории, биогенным и чисто механическим осадкообразованием в более поздние эпохи начиная с протерозоя и вплоть до настоящего времени.

Приведенные расчеты коренным образом меняют привычные представления о природе океанского геохимического процесса. Если под ним понимать совокупность частных явлений и процессов, формирующих химический состав осадков, то приходится признать, что в океане геохимический процесс в целом есть прежде всего (на 88—93%) процесс физический, а еще точнее — процесс разноса и фракционирования твердых фаз, поступивших с берега (аллохтонных); в весьма малой степени (6—9,2%) этот физический процесс осложнен биогенным (карбонаты Ca + Mg, $C_{орг}$, SiO_2) и в совершенно ничтожной мере — физико-химическим: коагуляцией коллоидов гидроокисей Fe и Mn и сорбцией на них микроэлементов.

К этому следует добавить, что все твердые фазы, возникшие в самом океане биогенным или химическим путем (известковые и кремневые раковины планктона, трупы организмов, гелевые сгустки гидроокисей Fe, Mn и т. д.), подхватываются движущейся водой, разносятся по акватории океана, фракционируются по размерам и отлагаются там, где это «разрешается» гидродинамическим режимом океана, осаждаясь здесь с гидравлически эквивалентными кластическими частицами, поступившими в океан в «готовом виде». Физический процесс переноса в создании геохимического облика осадков играет даже бо́льшую роль, чем это можно видеть из рассчитанного выше баланса.

Физическая — в основном и решающем — природа геохимического процесса предопределяет его теснейшую связь с гидродинамическим режимом океанов. Мы видели выше эту связь в характере распределения на дне абсолютных масс всех групп компонентов, образующих осадок. Теперь мы видим ее в балансе океанского осадконакопления. Воистину можно сказать, что *геохимический процесс неотделим от гидродинамического режима океана и является как бы другой его стороной.*

Глава 9

ОСЛОЖНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА УЧАСТКАХ ЭКСПЛОЗИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

Типичные черты современного океанского геохимического процесса, охарактеризованные в предыдущей главе, проявляются отчетливо лишь за пределами зон активного эксплозивного и эксгалятивного вулканизма. В пределах же этих зон осадочный процесс в целом, в том числе и геохимический, более или менее значительно осложняется и приобретает новые черты. Охарактеризовать их кратко — задача настоящей и последующей глав.

9.1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПИРОКЛАСТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ПЛОЩАДИ ТИХОГО ОКЕАНА

Пирокластический материал на территории Тихого океана встречается повсеместно, что при весьма высоком коэффициенте эксплозивности андезитового вулканизма естественно. Но доля его в сложении осадка резко варьирует от одного участка к другому.

Наибольшие массы пирокластики приурочены к геосинклинальной андезитовой зоне западной части океана (рис. 9.1), где концентрируется подавляющее большинство вулканов, к тому же наиболее сильных (Кракатау и другие). Вдоль антиклинальных поднятий здесь развиты вулканокластические формации (Пущаровский, Удинцев, 1970; Безруков, Мурдмаа, 1971), возникающие в непосредственной близости к очагам эксплозий и разделяемые участками карбонатных (часто рифовых) известковых отложений. В меньшей степени вулканокластические формации развиты в полосе, окаймляющей Северную и Южную Америку.

За пределами геосинклинальных вулканокластических формаций, в которых пепловый материал слагает осадок целиком или почти целиком, пеплы встречаются в рассеянном виде в составе пелагических отложений преимущественно в мелкоалевритовой фракции, но частично и в грубопелитовой и даже в субколлоидной. Карта распределения алевритовой фракции в северной половине Тихого океана, опубликованная литологами Института океанологии (Тихий океан, 1970), дает в первом приближении схему распространения пепловых частиц, входящих в осадки.

Наряду с рассеянной пирокластикой в пелагиали Тихого океана существуют чистые скопления пепла почти без примеси терригенных частиц — пепловые прослои. Они встречаются нередко, но в разрезе колонок образуют малую часть мощностей, немногие их проценты. Была сделана попытка доказать, что эти пеплы в северо-западной части Тихого океана обязаны подводным извержениям, однако убедительных аргументов собрать не удалось. Вместе с тем существуют факты, свидетельствующие об эоловом заносе пеплового материала наземных извержений. Как видно на картах (рис. 9,1—9.3), прослои его в колонках длиною до 10 *м* локализованы в довольно ограниченной зоне, окаймляющей Азиатский и Северо-Американский континенты.

Внутри зоны мощности пеплов растут по направлению к берегу и убывают к пелагической границе зоны. Сами пеплы, обычно кислые, выделяются среди пелагических илов своим белым цветом, но иногда они бурые. Прослои в двух

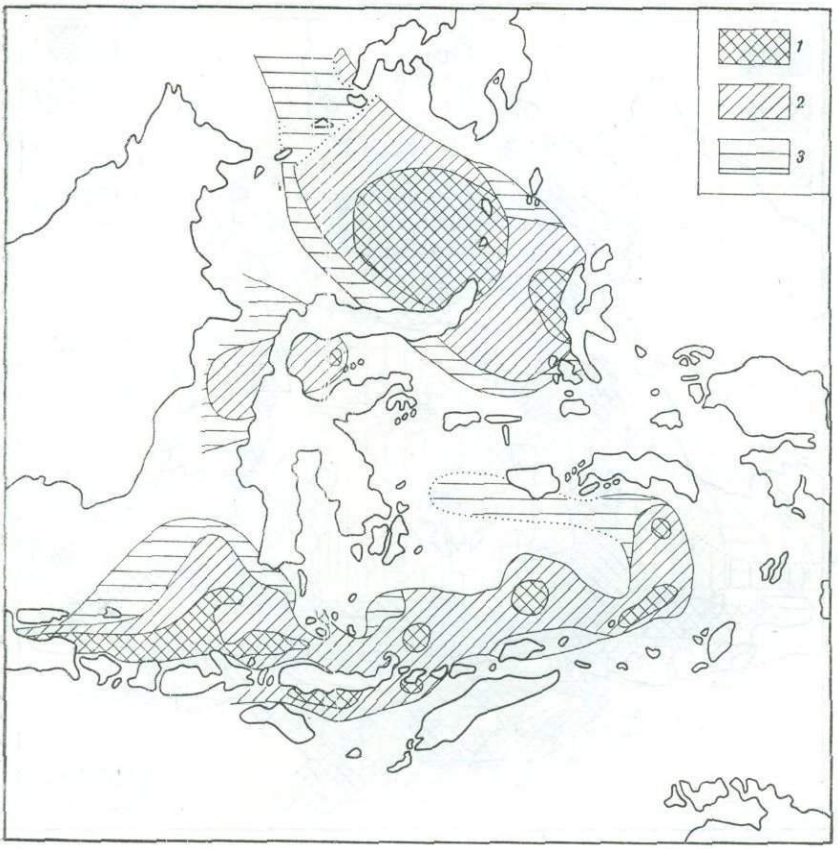


Рис. 9.1. Распространение вулканических пеплов (Neeb, 1942)

1 — вулканические илы; *2* — большая примесь вулканического пепла в терригенных илах; *3* — слабая примесь вулканического пепла в терригенных илах

соседних разрезах обычно не поддаются уверенной корреляции, так что это скорее даже очень короткие линзы, чем протяженные слои. Возникали они чаще всего в результате пропитывания водой и погружения на дно скоплений пемзы, неоднократно встречавшихся исследователями в открытом море, и лишь частично — накопления свободных пепловых частиц, разносимых ветром.

На примере морей Малайского архипелага Г. Ниб (Neeb, 1942) показала, как распределяется пепловый материал в типичной геосинклинальной зоне. На островах Ява, Бали, Ломбок, Сумбава, Флорес и других, являющихся их продолжением, на северной оконечности о. Калимантан и его продолжении, на о. Хальмахейра и некоторых других имеются вулканы, частью действующие и в настоящее время, частью извергавшиеся в недалеком прошлом.

При учете количества пеплового материала в осадках Г. Ниб приняла три градации его содержаний: 1) собственно вулканические илы; 2) терригенные осадки с большой примесью вулканического пепла (3—30%); 3) терригенные осадки с примесью пепла менее 3%. Из карты (см. рис. 9.1) видно, что намечаются три большие области пеплового материала: южная, тяготеющая к островам Ява, Бали, Флорес и их продолжению на восток; северная, охватывающая северную оконечность островов Калимантан и Хальмахейра и протягивающаяся от них на северо-запад; промежуточная, охва-



Рис. 9.2. Гранулометрические фации осадка (Neeb, 1942)

1 — пески; 2 — алевриты; 3, 4 — пелиты (соответственно пелитовой фракции <70 и >70%)

тывающая северный залив о. Калимантан и прилегающие участки Макассарского пролива. Во всех трех областях вулканический материал располагается явно асимметрично относительно питающих очагов. В южной зоне он сосредоточен почти исключительно к северу от вулканической гряды; в промежуточном ареале — к западу от вулканического центра; в северной полосе — к северо-западу от очагов извержений. Эта асимметрия порождена господствующими направлениями ветров в период извержений.

В пределах каждой области неизменно можно наблюдать, что в непосредственной близости от вулканических очагов пепел оседает максимально, далее следует широкая область постепенного его убывания и по периферии — кайма малого содержания, быстро сменяющаяся участками со следами пепловых частиц. Очертания полос, обогащенных пеплом, приводят к заключению, что в их разносе большое участие принимали также и течения. Роль последних особенно бросается в глаза при прослеживании южной полосы. Здесь вулканический материал далеко уходит на восток от последних вулканических островов, причем сам характер сильного, но плавного заворота полосы пепловых частиц вначале на север, а потом на запад может объясняться только воздействием течений.

Размеры пепловых частиц, по наблюдениям Г. Ниб (Neeb, 1942), колеблются в очень широких пределах: от > 1 до 0,005 *мм*, но подавляющая их масса имеет алевритовую размерность. Естественно, что там, где примесь

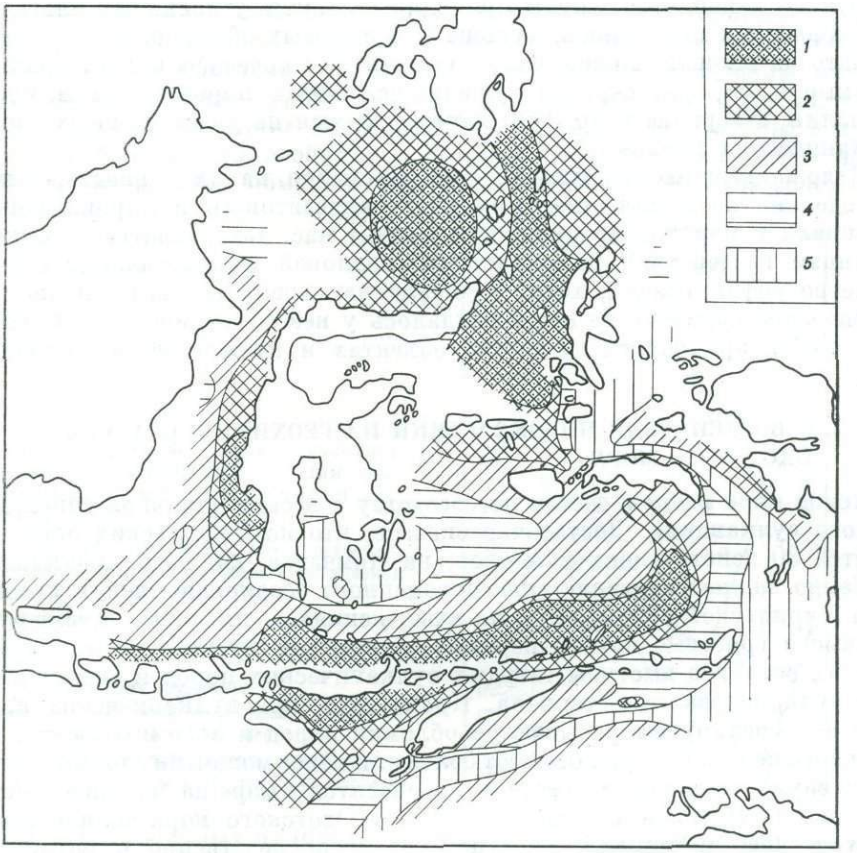


Рис. 9.3. Распространение в осадке магнетита и хромита (в %) (Neeb, 1942)
1) 1—4; *2*) 0,5—1; *3*) 0,1—0,5; *4*) 0,1; *5*) — нет

пепла значительна, она оказывает существенное влияние на гранулометрию осадка, вызывая его погрубение. На рис. 9.2 алевритовые осадки локализованы на таких глубинах и на таких расстояниях от берега, где на участках, лишенных пепловых частиц, отлагаются тончайшие илы. Особенно наглядно это видно на северном вулканическом пятне, где алевриты широкой полосой уходят на глубины более 5000 *м*. В южной полосе узкая, но непрерывная лента алевритов тянется параллельно зоне вулканических очагов. В высшей степени существенно, что здесь эта лента алевритов вовсе не является продолжением прибрежных алевритов; от них она отделена полосой пелитовых осадков; ее своеобразный генезис здесь выступает с полной отчетливостью.

Наряду с собственно пепловым материалом при эксплозиях, как известно, выбрасываются большие количества аутигенных, хорошо окристаллизованных минералов, в частности авгита, оливина, гиперстена. В нашем случае область их распространения полностью совпадает с зонами развития пепловых осадков, за пределы которых эти минералы практически не выходят. Очень отчетливо видно влияние вулканического материала на карте магнетита и хромита (см. рис. 9.3). Они встречаются повсеместно, что указывает на весьма разнообразные источники этих минералов, как вулканические, так и осадочные; но области максимальной концентрации магнетита и хромита (с содержаниями 0,5—1 и 1—4%) отчетливо совпадают с полосами интенсивного поступления пеплов, особенно на северной и южной полосах.

Тяготение к пепловым зонам проявляется также у основных плагиоклазов и ромбических пироксенов, меньше — у роговых обманок.

Зато на площадях пеплопадов практически исчезают все минералы, приносимые в море за счет разрушения осадочных пород — кварц, мусковит, турмалин, ставролит и др. Они накапливаются на участках между полосами вулканических пеплов.

Изложенные наблюдения Г. Ниб, несмотря на их давность,— лучшее, что сделано по количественному учету андезитового и пирокластического материала в морских осадках. Они вводят нас, так сказать, в конкретный механизм воздействия пирокластики (пепловой и кристаллокластической) на петрографию осадка, хотя, к сожалению, прекрасно выполненное петрографическое изучение не сопровождалось у нее геохимическим. Восполнять этот пробел приходится на других объектах и прежде всего — на Охотском море.

9.2. О ВОЗДЕЙСТВИИ ПИРОКЛАСТИКИ НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ ОХОТСКОГО МОРЯ

Охотское море располагается по соседству с весьма активной зоной эксплозивного вулканизма. Достаточно сказать, что на Курильских островах находится 30 действующих вулканов, на Камчатке, 20, на о. Хоккайдо — 5. Особенно важное значение для современного осадконакопления имеют вулканы Курильской гряды. «При их извержениях,— пишет П. Л. Безруков,— лавовые и грязевые потоки нередко изливаются прямо в море, образуя на отмелях островов выступы твердых вулканических пород и скопления рыхлого вулканического материала. Кроме того, при вулканических извержениях в атмосферу выбрасываются обломки пород и огромные массы вулканического пепла, которые оседают более или менее мощными слоями на поверхности самих островов и частично переносятся в море на большое расстояние от берегов. В связи с малой площадью Охотского моря количество пирокластического материала, поступающего непосредственно в море, должно быть значительно. Выпадающий на островах пирокластический материал процессами денудации также постепенно сносится в море.

Вулканы Камчатки и о. Хоккайдо находятся на далеком расстоянии от Охотского моря. Однако при сильных извержениях и соответствующих направлениях ветров пепел этих вулканов может переноситься эоловым путем в Охотское море» (Безруков, 1960, с. 28, 29).

Охотское море, как видим, находится в условиях, весьма благоприятствующих поступлению пирокластических частиц, и потому следует полагать, что воздействие их на геохимию осадков здесь достигает максимальной силы.

Вопрос этот был рассмотрен автором в 1968 г. (Страхов, Нестерова). При этом были использованы несколько приемов анализа. Прежде всего содержания элементов в песках и алевритах северного побережья моря, примыкающих к суше, лишенной современного вулканизма, были сопоставлены с содержаниями тех же элементов в песках и алевритах вулканически наиболее активной прикурильской зоны (рис. 9.4). Результаты оказались следующими (табл. 9.1): у восьми элементов из одиннадцати отмечается явственное увеличение содержаний в прикурильской зоне по сравнению с северной прибрежной, причем самый прирост достаточно значителен. У железа он составляет 155% ([(6,23—2,45)/2,45]·100), у ванадия 125% ([(206—91)/91]·100), у марганца 280%, у молибдена 122%, у кобальта 50%, у титана 42%, у вольфрама 43%. У меди и фосфора значения практически одинаковы, у хрома отмечается даже понижение концентраций в прикурильской зоне сравнительно с северной. Обогащение песков и крупных алевритов

восемью элементами естественно связывать с наличием пирокластического материала. Действительно, «в осадках юго-восточной части моря терригенные компоненты представлены в большей мере пирокластическим материалом, особенно в районе Курильских островов, где местами встречаются чистые вулканогенные осадки» (Петелин, Остроумов, 1961). Как раз в прикурильской зоне особенно изобильны магнетит, диопсид, гиперстен, частью базальтические роговые обманки. Они ответственны за высокое содержание

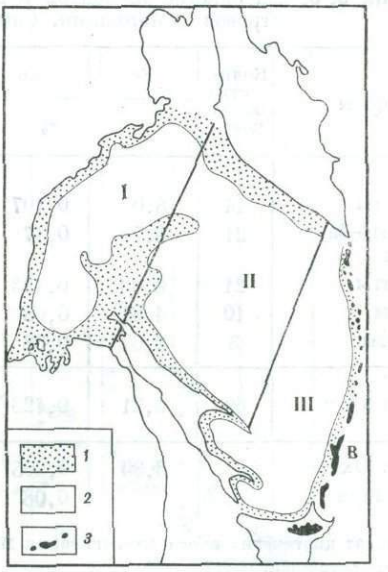


Рис. 9.4. Локализация участков Охотского моря, взятых для вычисления средних содержаний элементов

I, II, III — соответственно северная, центральная и южная части пелагической зоны;
1 — пески и крупные алевриты;
2 — мелкие алевриты, илы и глинистые илы;
3 — курильские вулканы
зона *B* — область отчетливого влияния вулканизма на геохимию осадков;
зона *III* — область резко ослабленного влияния вулканизма на геохимию осадков

железа и титана в самых прибрежных песках, а также за повышенные количества V, Mn, W, Co, которые также накопляются в названных минералах.

При всей несомненности влияния пирокластики на геохимию песков и крупных алевритов нужно отметить также позитивное действие и другого, чисто гидродинамического фактора. При большой силе волнений и вообще движений воды в прикурильской зоне, захватывающих большие глубины (до нескольких сот метров, а местами до 1,2—1,5 *км*), неизбежно возникает шлихование зернистого осадка, обогащение его указанными выше минералами, а стало быть, и железом, титаном, ванадием и кобальтом. Таким образом, реально повышение концентраций восьми элементов в прикурильской зоне вызвано действием двух факторов: составом пирокластики и шлиховым процессом.

Сопоставим теперь содержания элементов в пелагических тонкозернистых осадках северной и южной зон моря, показанных на рис. 9.4 (табл. 9.2).

В тонкозернистых осадках прикурильской зоны (южная зона) лишь пять элементов — Fe, Ti, Mn, Mo, Ni — отчетливо их обогащают. Содержа-

Таблица 9.1. Средние содержания элементов в песках и алевритах побережий Охотского моря

Побережье	Fe	Mn	P	Ti	V	Cr	Cu	Ni	Mo	Co	W
	%				10^{-4} %						
Северное	2,45	0,042	0,076	0,38	91	55	19,4	20	0,36	4,3	15
Прикурильское	6,23	0,150	0,073	0,54	206	34	20	30	0,80	6,5	21,4

Таблица 9.2. Содержания элементов в тонкозернистых осадках Охотского моря

Зона	Fe	Mn	P	Ti	V	Cr	W	Cu	Ni	Mo	Co
	%				10^{-4} %						
Северная (*I*)	3,11	0,033	0,114	0,40	120,4	55	19,4	30	35	1,17	5
Южная (*III*)	3,55	0,226	0,071	0,52	103	34	20,1	33	50	1,39	6

Таблица 9. 3. Содержание элементов в вулканических породах Камчатки и Курильских островов (Мархинин, Сапожникова, 1962) и осадках Охотского моря

Породы	Коли-чество образ-цов	Fe	Mn	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Mo
		%			10^{-4} %					
Базальты	14	8,05	0,107	0,58	520	89	56	61	63	—
Андезито-базальты	21	6,72	0,17	0,52	320	63	39	41	41	—
Андезиты	21	6,83	0,123	0,50	280	26	29	33	34	—
Дациты	10	4,81	0,08	0,48	176	12	17	12	25	—
Риолиты	3	2,07	0,08	0,11		10	15	11	33	—
Среднее	69	6,21	0,123	0,50	320	47	36	32	39	—
Осадки Охотского моря		3,30	0,205* 0,08*	0,33	122	43	70	33	33	2,7

* Результат диагенетического подтягивания Mn в окислительную зону (0,205) из нижележащей восстановительной (0,08).

ния W, Cu, Co различаются столь незначительно, что их следует считать практически одинаковыми. Что же касается V, Cr, P, то их концентрации в осадках южной пелагической зоны даже меньше, чем в северной.

Величина дополнительной обогащенности южной зоны железом составляет 14%, титаном 30%, никелем 43%, молибденом около 20%; для марганца она не может быть вычислена, так как здесь имеет место диагенетический подток его в верхние слои осадка из нижних. Таким образом, обогащение тонких илов южной зоны сравнительно с северными много меньше, чем у обломочных осадков; то, что у последних было нижней границей обогащения (43%), у пелагических илов является верхним пределом, нижний же втрое меньше его. Налицо резкое затухание воздействия вулканического процесса на геохимию осадков по мере их удаления от вулканического очага — явление совершенно естественное.

Таким образом, пирокластический материал оказывает влияние на геохимию охотоморских отложений в сравнительно неширокой полосе, примыкающей к активным вулканическим очагам, причем оно наиболее резко выступает в песчано-алевритовых осадках и ослабевает в более тонкозернистых и более удаленных от очагов илах. В прибрежной же песчаной зоне оно усиливается действием шлихового процесса.

К уяснению общего значения пирокластики в геохимическом балансе охотоморских отложений можно подойти еще и другим путем: сопоставив средневзвешенное содержание элементов в осадках с содержанием их в вулканических породах камчатско-курильской зоны (табл. 9.3). Из сравнения цифр таблицы видно, что средневзвешенные содержания Fe, V, Ti в

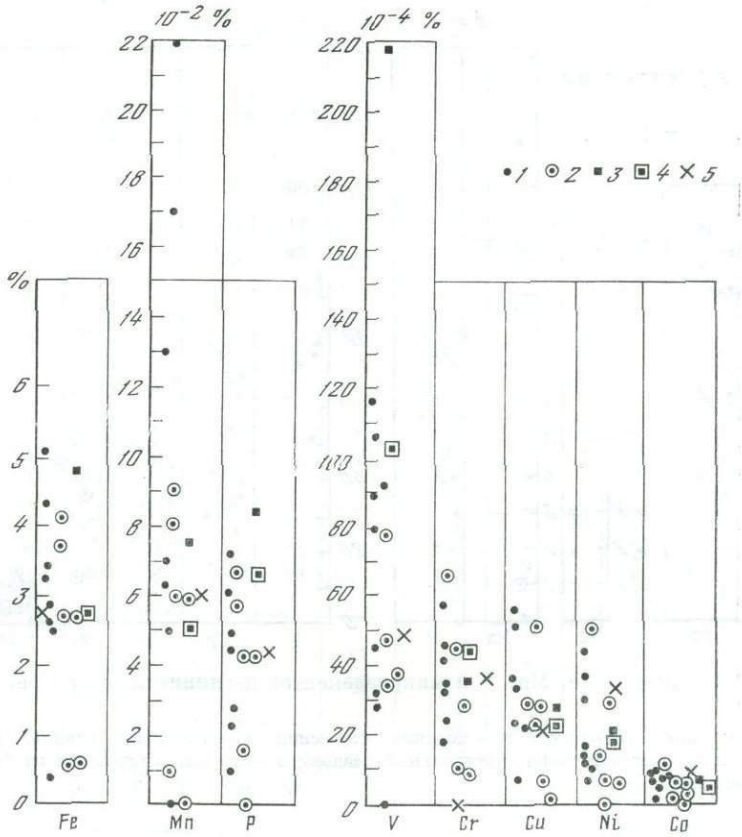


Рис. 9.5. Содержание Fe, Mn, P и микроэлементов в песчаных отложениях разного типа

1 — древние континентальные отложения; *2* — древние морские отложения; *3* — Охотское море, крупные песчаники; *4* — Охотское море, мелкие песчаники; *5* — Черное море

охотоморских отложениях в целом заметно, а иногда намного ниже тех, какие должны были бы наблюдаться, если бы вулканический материал был решающим в определении геохимического облика очагов. Совершенно очевидно, что этот источник осадконакопления имеет все же подчиненное значение сравнительно с терригенным материалом, если брать охотоморскую седиментацию в целом.

Это заключение можно проверить еще и иным путем. На рис. 9.5 и 9.6 нанесены содержания Fe, Mn, Ti, P, V, Cr, Co, Ni, Cu в песчаниках и глинах верхнего палеозоя Русской платформы, Донбасса, Караганды, Кузбасса (Страхов и др., 1959) и на этих же диаграммах показаны средневзвешенные содержания перечисленных элементов в Охотском море. Из диаграмм видно, что средневзвешенные содержания всех элементов в песчаных и глинистых отложениях Охотского моря неизменно лежат внутри поля величин, свойственных древним песчаникам и глинам, причем занимают в этом поле обычно среднее положение. Лишь в единичных случаях, например у железа и ванадия в песчаниках, содержания подходят к верхней границе, а у марганца даже переступают ее. Происхождение этих отклонений различно. Избыточное обогащение песков железом и ванадием в прибрежной зоне связано с природным шлиховым процессом, почему оно и проявляется в наиболее яркой форме в самой мелководной зоне крупных песков (богатых магнетитом,

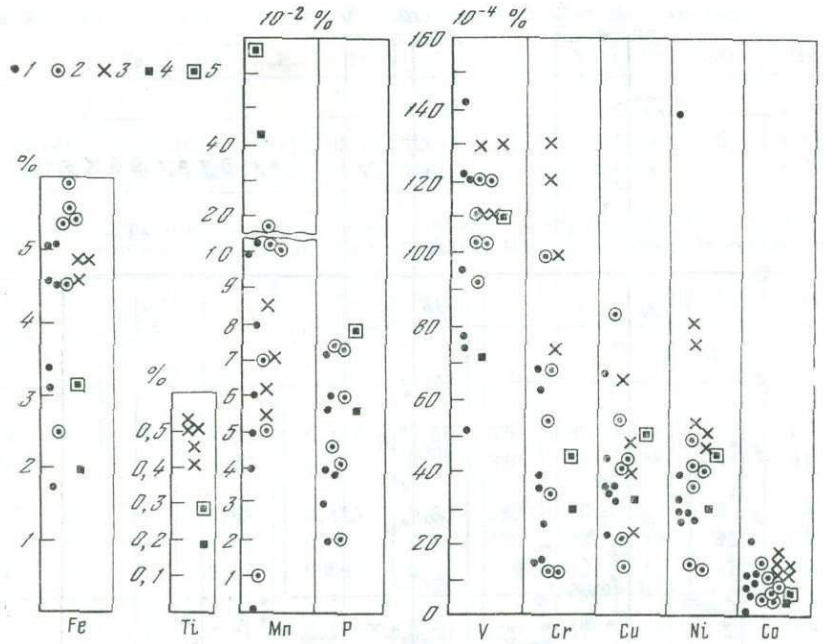


Рис. 9.6. Содержание Fe, Mn, P и микроэлементов в глинистых отложениях водоемов разного типа

1 — континентальные отложения; *2* — морские отложения; *3* — глинистые сланцы; *4* — глинистые (кремнистые) илы Охотского моря (натуральный осадок); *5* — то же, в пересчете на бескремневое и бескарбонатное вещество

титаномагнетитом). Избыточное же накопление марганца в глинистых осадках обязано диагенетическому подтягиванию его из нижней восстановленной зоны в верхнюю, окисленную (Остроумов, 1954).

Итак, несмотря на большое поступление пирокластики в Охотское море, она весьма мало отражается на общем геохимическом облике охотоморских отложений, как он вырисовывается по средневзвешенным величинам. Влияние пирокластики отчетливо сказывается лишь в ограниченной зоне преимущественно грубых осадков — песков и алевритов — и быстро слабеет по мере удаления от вулканических очагов — в глинистых осадках; а так как зона прикурильских песков по площади мала́, ее действие очень слабо сказывается на общем (усредненном) геохимическом облике осадков.

9.3. ВЛИЯНИЕ ПИРОКЛАСТИКИ НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ ЯПОНСКОГО МОРЯ

Весьма интересно с этой точки зрения распределение элементов в Японском море, которое также получает материал не только с континента, где вулканов нет, но и с Японских островов, где они имеются. По сравнению с Охотским морем количество пирокластики, приносимой в бассейн, меньше и она образует второстепенную примесь в осадке. Но все же выделяются участки, где пирокластика является господствующим или даже практически единственным компонентом; это — вулканогенные мелкоалевритовые илы. Наибольшее поле их располагается в глубоководной впадине к юго-востоку от Владивостока, 2—3 небольших пятна локализованы по северо-восточному краю этой же котловины (Репечка, 1973).

Таблица 9.4. Распределение элементов в гранулометрических типах осадков Японского моря

Тип осадка	Fe	Mn	Ti	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	V	Sn	W	Mo
	%			10^{-4} %								
Пески	3,91	0,08	0,34	10,9	7,9	43,1	20,7	28,2	94,1	4,23	2,30	3,97
Крупные алевриты	2,38	0,03	0,40	12,9	8,9	40,4	21,1	41,0	42,3	4,14	1,85	2,65
Алевриты												
мелкие	3,10	0,09	0,44	15,8	18,5	60,7	23,9	38,8	71,6	5,11	2,96	4,07
вулканогенные	3,60	0,14	0,37	10,2	17,7	93,9	25,9	17,6	37,8	8,46	5,70	13,25
Алеврито-пелитовые илы	3,53	0,21	0,44	22,0	25,0	61,4	24,3	4,35	104,5	4,76	5,60	6,98
Пелитовые илы	4,00	0,42	0,44	28,2	29,8	67,9	23,3	49,2	107,7	5,00	6,99	10,34
Среднее по морю	3,73	0,28	0,43	25	24,8	64,0	21,6	46,2	101,5	4,69	6,37	9,88

Таблица 9.5. Средние содержания химических элементов в осадках гавайской зоны и базальтах Гавайского поднятия (Лисицина и др., 1975)

Породы	Число проб	Ti	Fe	Al	Mn	Cr	V	Ni	Co	Cu	Mo
		%				10^{-4} %					
Базальты Гавайского поднятия (I)	10	1,42	9,60	7,25	0,13	200	250	167	46	148	1,4
Осадки Гавайского архипелага (II)	20	1,78	9,33	7,20	0,22	124	156	107	35	169	1,8
Красные глины прилегающих пелагических областей (III)	10	0,72	6,07	7,80	0,62	78	105	184	83	292	4,4
Отношение II/III		2,5	1,5	0,92	0,35	1,6	1,5	0,6	0,42	0,57	0,36

Л. М. Грамм-Осипов с соавторами (1973) опубликовал весьма интересные данные о среднем содержании ряда микроэлементов в япономорских илах (табл. 9.4), сопроводив их серией карт. «Из этих данных видно,— пишут авторы,— что только железо, цинк, свинец, олово и молибден имеют повышенные (именно повышенные) содержания в вулканогенных отложениях, остальные элементы находятся или в тех же количествах, что и в терригенных, или еще в меньших концентрациях. Отмеченные на карте аномально высокие содержания железа ($>6\%$) выделяются единичными пятнами и связаны с размывом основных эффузивов, т. е. по сути дела это вулканотерригенные отложения, имеющие малое распространение». «Все это заставляет нас предполагать, что влияние вулканизма на геохимию осадков Японского моря весьма слабое, локальное, не выходящее за пределы собственно вулканических отложений». «Таким образом, концентрация, обогащение и накопление химических элементов в Японском море связаны главным образом с терригенным осадкообразованием и подчиняются законам механической дифференциации» (с. 113). Этот вывод полностью согласуется с заключениями, сделанными выше относительно влияния вулканизма в Охотском море.

9.4. О ВЛИЯНИИ БАЗАЛЬТОВОГО ВУЛКАНИЗМА В ЗОНЕ ГАВАЙСКОГО ПОДНЯТИЯ НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ

Кроме широко распространенного эксплозивного вулканизма андезитового типа в океанах существует также базальтовый преимущественно эффузивный вулканизм с малым эксплозивным коэффициентом. В Тихом океане его классическим представителем является гряда Гавайских островов, в Атлантике — о. Исландия. A priori следует ожидать, что влияние этого вулканизма на осадкообразование будет проявляться несколько иначе, чем в рассмотренных выше примерах. Но как именно? Ответ на это даст недавняя работа Н. А. Лисицыной с соавторами (1975).

Специфическую особенность Гавайской гряды составляет то, что она располагается в середине Тихого океана и со всех сторон окружается эвпелагической красной глиной. Стало быть, осадочный материал, поступающий с Гавайев, накладывается на нормальную пелагическую седиментацию, придавая ей особые черты. На рис. 9.7 воспроизведена карта осадков, окружающих Гавайскую гряду. В них прослеживается нормальный ряд петрографических типов в направлении от островов к пелагиали: обломочно-карбонатные пески и илы шельфа переходят в существенно карбонатные илы склона поднятия, которые в свою очередь на глубинах, ниже критической (около 4700 *м*), сменяются слабокремнистыми илами; еще дальше распространена эвпелагическая красная глина. Первые три зоны как раз и являются осадками, порожденными островным поднятием и сбросом с него осадочного материала.

Состав песчано-алевритовой фракции в осадках весьма характерен. В самых прибрежных песках и алевритах присутствуют обломки свежих и в разной степени выветрелых островных базальтов, а также отдельных компонентов, их слагающих; среди них: оливин и иддингсит, пироксен (авгит), магнетит (как свежий, так и выветрелый), ильменит, палагонит. В зоне карбонатных илов состав терригенных компонентов тот же, хотя количественно соотношения отдельных компонентов во фракциях разной размерности различны. Так, например, в составе тяжелой подфракции песчаной фракции наряду с магнетитом и пироксенами обильно представлены обломки базальта и в целом материал более выветрелый, чем в алевритовой фракции. Алевритовые частицы состоят в основном из авгита и магнетита, обычно в равных количествах. В легкой подфракции присутствуют плагиоклазы, стекло и

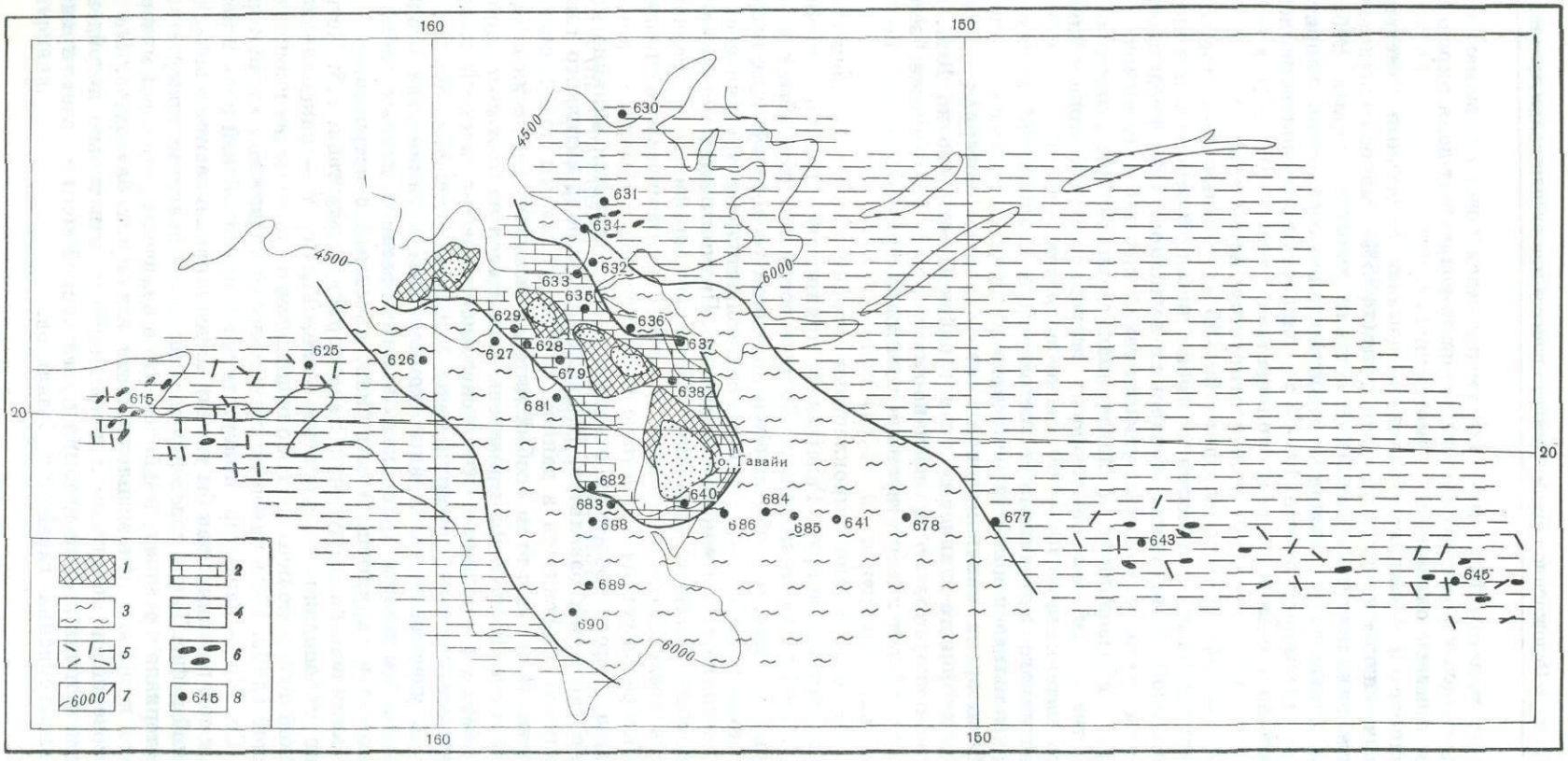


Рис. 9.7. Схематическая карта донных осадков Гавайской зоны

1 — прибрежные обломочно-карбонатные илы; *2* — карбонатные и глинисто-карбонатные илы; *3* — кремнисто-глинисты илы; *4* — глубоководные пелагические красные глины; *5* — цеолиты; *6* — Fe—Mn-конкреции; *7* — изобаты (в *м*); *8* — станции НИС «Дмитрий Менделеев»

цеолиты. В кремнисто-глинистых илах уменьшается содержание магнетита (до 30—40% тяжелой фракции) и соответственно возрастает доля пироксена; сокращается примесь оливина и иддингсита.

Состав глинистой фракции осадков показывает зональные изменения. В прибрежных осадках присутствует каолинит (до 35%), гидрослюда (порядка 40%) и монтмориллонит (не выше 30%), а также примесь хлорита. В более удаленной от берега зоне кремнисто-глинистых илов содержание хлорита и каолинита не превышает вместе 10—13%, гидрослюда и монтмориллонит присутствуют примерно в равных количествах (около 40%). В красной глубоководной глине каолинит диагностируется неуверенно, гидрослюды содержится 50—60%, монтмориллонита 30—45%, остальное — хлорит.

Охарактеризованные компоненты не имеют никакого отношения к активной вулканической деятельности гавайских вулканов. Они представляют собой продукты механического разрушения гавайских лав и их химического выветривания с образованием на лавах значительной коры выветривания латеритного типа, особенно на северных островах гряды. Зона влияния терригенного материала — 700—800 *км* от островов.

Следы активного вулканизма в петрографии осадков, обрамляющих Гавайи, видны только в наличии пеплового материала, но содержание его невелико. В то время как в красной глине пепловый материал образует менее 1%, в кремнисто-глинистых илах гавайской зоны его до 10%. Это относится, конечно, только к песчано-алевритовой размерности зерен; вероятно, часть стекол присутствует и в пелитовой фракции, но они не поддаются пока определению.

Повышенное содержание пирокластики ограничивается сравнительно небольшой площадью вокруг Гавайского архипелага, граница которой проходит в 300—400 *км* от островов. Дальше всего они разносятся в юго-восточном направлении, что объясняется влиянием господствующих ветров. Интересно, что зона распространения пеплового материала заметно меньше, чем область влияния терригенного компонента. Причины этого пока неясны.

Из сказанного явствует, что при чисто петрографическом изучении интенсивность воздействия на осадки активного вулканического процесса вокруг Гавайев резко уступает действию сноса с островов обычного терригенного материала и что в последнем отчетливо констатируется влияние коры выветривания гавайских базальтов. Второстепенная роль активного гавайского вулканизма объясняется в данном случае его малым коэффициентом эксплозивности. В связи с этим особый интерес вызывает геохимия осадков пригавайской зоны. В табл. 9.5 приведены имеющиеся на этот счет данные. При истолковании ее напомню, что железо-марганцево-титановый модуль пригавайских осадков очень низкий, менее 5 и 5—6, и, следовательно, никакой речи об участии экзогалитивных компонентов в химии этих осадков быть не может. Мы можем привлекать к интерпретации данных табл. 9.5 только пепловый и терригенный материал, сносимый с островов.

Обратим внимание на следующую характерную черту табл. 9.5. Четыре геохимически малоподвижных элемента — Fe, Ti, Cr, V — накапливаются в пригавайской зоне в количествах, больших, чем их количества в эвпелагической красной глине. Пять наиболее геохимически подвижных элементов — Mn, Ni, Co, Cu, Mo,— напротив, присутствуют в пригавайской зоне в резко уменьшенных содержаниях, как бы уходят из нее и накаливаются в эвпелагической красной глине. Такое поведение элементов не объяснимо присутствием пеплового материала в осадках, тем более, что и количества его здесь мизерны из-за низкого коэффициента эксплозивности гавайских базальтов. Но все *становится совершенно понятным и закономерным, как только подойдем к* интрепретации с точки зрения питания пригавайской зоны за счет приноса продуктов выветривания гавайских базальтов.

При элювиальном процессе геохимически малоподвижные элементы — Fe, Ti, Cr, V — повышают свои процентные содержания в коре; механическое переотложение ее в пригавайской зоне, естественно, создает повышенные содержания этих же элементов в осадках. Геохимически подвижные — Mn, Ni, Co, Cu, Mo — при выветривании понижают свои процентные содержания в элювии; отсюда пониженные их количества в пригавайской зоне. Растворы Mn, Co, Cu, Ni, Mo уходят дальше в море и участвуют в создании повышенных и высоких процентных содержаний в эвпелагических глинах. Алюминий в этом отношении стоит как бы на границе обеих групп, если оперировать его процентными содержаниями.

Добавим, что наивысшие концентрации первой группы, особенно титана, локализованы в самой прибрежной песчаной зоне. Это результат дополнительного действия того шлихового процесса в прибрежье, действие которого мы уже видели в Охотском море. Он развит всюду около вулканических островов у побережий, где выходят средние и основные изверженные породы.

Таким образом, несмотря на то что гавайский вулканизм достаточно активен, его непосредственное воздействие на осадконакопление весьма мало́ и проявляется лишь во второстепенной примеси пеплового материала. В геохимии же осадков оно неуловимо вообще. Распределение элементов в пригавайских отложениях контролируется целиком процессами механического разрушения свежих базальтов на островах и их кор выветривания и разноса возникшего кластического и растворенного материала в пригавайской водной толще. Аналогичное явление имеет место, судя по статье Е. М. Емельянова и Г. С. Харина (1974), по периферии о. Исландия.

Рассмотренные три примера образуют своеобразную градацию воздействия пирокластики на геохимию осадков. Оно наиболее значительно в Охотском море, меньше — в Японском и практически неуловимо около Гавайев. Но даже тогда, когда влияние пирокластики на геохимию осадка установить можно, оно ограничивается зоной грубых осадков, непосредственно прилегающей к очагу, и быстро убывает при удалении от него и переходе в область тонкозернистых илов.

9.5. ОБ ОТРАЖЕНИИ ЭКСГАЛЯЦИЙ В ВУЛКАНОКЛАСТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ (О. САНТОРИН В ЭГЕЙСКОМ МОРЕ)

Пирокластика — материал, выбрасываемый в стадию пароксизма. В поствулканическую стадию выносятся растворенные компоненты, выщелоченные кислыми водами из пород, слагающих вулканическую постройку. Принципиально эти растворы также должны оказывать влияние на геохимию осадков и, в частности, на их железо-марганцево-титановый модуль. Но реально мы не в состоянии, как правило, ни отделить этот эксгаляционный компонент от терригенного, внесенного в составе пирокластики, ни установить наличия его с помощью отношения (Fe + Mn)/Ti, ибо модуль этот в вулканокластических отложениях и в отложениях, переходных к обычным терригенным, по величине своей полностью входит в те пределы величин, которые свойственны терригенному модулю (см. рис. 9.1—9.5).

Как объяснить этот последний факт?

Ключ к разъяснению лежит в расчетах, выполненных в конце главы 1.

Выщелачивание водой веществ, сорбированных горячей пепловой тучей, переводит в экстракт около 1% от общей массы выбрасываемого пепла. В поствулканическую стадию из вулканической постройки дополнительно выщелачивается примерно столько же. В сумме в раствор при каждом эруптивном акте переходит около 2% выброшенного пирокластического материала.

Состав растворов сложный: в них представлены хлориды и сульфаты K, Na, Ca, Mg, а также SiO_2, Fe, Mn. Но роль последних двух элементов весьма невелика. Из 1022 *мг*, выщелачиваемых в среднем из 100 *г* пеплов, на долю Fe и Mn приходится всего 6 *мг* (см. с. 19). Это обстоятельство вносит ясность в интересующий нас вопрос. В самом деле, в каждых 100 *г* исходных андезитовых или базальтовых морских вулканокластических осадков уже содержится в твердой фазе в среднем 6,31 *г* Fe + Mn (см. табл. 9.3), что отвечает модулю 12,6. Дополнительный внос в такой осадок 6 *мг* Fe + Mn за счет растворов, идущих с вулканической постройки, не изменит этот модуль даже в десятых долях единицы. Даже если поступление растворенных Fe + Mn увеличилось бы на порядок и даже два порядка, это не вывело бы модуль за его нормальные терригенные пределы $(10 \div 20) \pm 5$. По данным главы 1, при 60 *мг* вноса модуль с 12,6 поднялся бы до 12,7, при 600 *мг* — до 14. Малое влияние растворов Fe + Mn, выносимых разными путями из вулканической постройки в область прилежащих морских отложений, поддерживается еще тем, что главная доля пеплового материала, осевшего вокруг очага после каждой эрупции, быстро сносится в море, а морские вулканокластические осадки за счет него увеличиваются. Распределяясь среди этой растущей толщи, поступающие в растворе Fe и Mn оказывают, естественно, тем меньшее воздействие на модуль осадка, чем дальше идет разрушение вулканической постройки.

Таким образом, малая величина модуля в пирокластических морских осадках объясняется тем, что масса растворенных Fe и Mn, дополнительно поступающая в осадки при каждом эруптивном акте, ничтожна сравнительно с первичным содержанием обоих элементов в твердой фазе пеплов. Модуль (Fe + Mn)/Ti морских вулканокластических отложений есть, следовательно, модуль, свойственный самой андезито-базальтовой магме, породившей пеплы. Он не претерпел совсем изменений или только ничтожно изменен дополнительным вносом Fe и Mn, выщелоченных из родоначальной вулканической постройки.

Но в некоторых специфических условиях эксгаляции элементы, выносимые из вулканического очага, начинают улавливаться осадками, и самый модуль их начинает расти. Ввиду исключительного интереса этого случая остановимся на кратком его рассмотрении.

Классическим примером является о. Санторин в Эгейском море. Описание и анализ происходящих здесь процессов были даны Г. Ю. Бутузовой (1969б). Небольшие дополнительные данные приведены в статье Е. Бонатти с соавторами (E. Bonatti et al., 1973).

Кальдера вулкана о. Санторин расположена в южной части Эгейского моря среди островов Греческого архипелага в 120 *км* севернее о. Крит (рис. 9.8). Она представляет собою овальную, несколько вытянутую в меридиальном направлении котловину площадью 83 $км^2$. С востока, севера и юга котловина ограничена высоким о. Тира (Санторин), имеющим форму полумесяца, с запада — подводным барьером, выходящим на поверхность в виде о. Тирасия и Аспрониси; глубина подводного вала порядка 10—20 *м*. Сама кальдера состоит из трех впадин, разделенных более приподнятыми участками. Конфигурация впадин сложная: северная, самая большая, котловина отличается плоским дном и наибольшей глубиной (380—390 *м*). В центре кальдеры расположены о-ва Палео- и Неокамени, высоты которых равны соответственно 97 и 133 *м* над уровнем моря. На северо-западе кальдера сообщается с открытым морем через удлиненный радиальный канал Ия, глубина которого превышает 300 *м*.

Кальдера возникла в результате катастрофического извержения, бывшего около 1400—1500 лет до н. э. По характеру деятельности о. Санторин принадлежит к вулканам типа Кракатау, и потому взрыв, создавший кальдеру, сравнивают обычно с извержением Кракатау 1883 г. Но бóльшая площадь

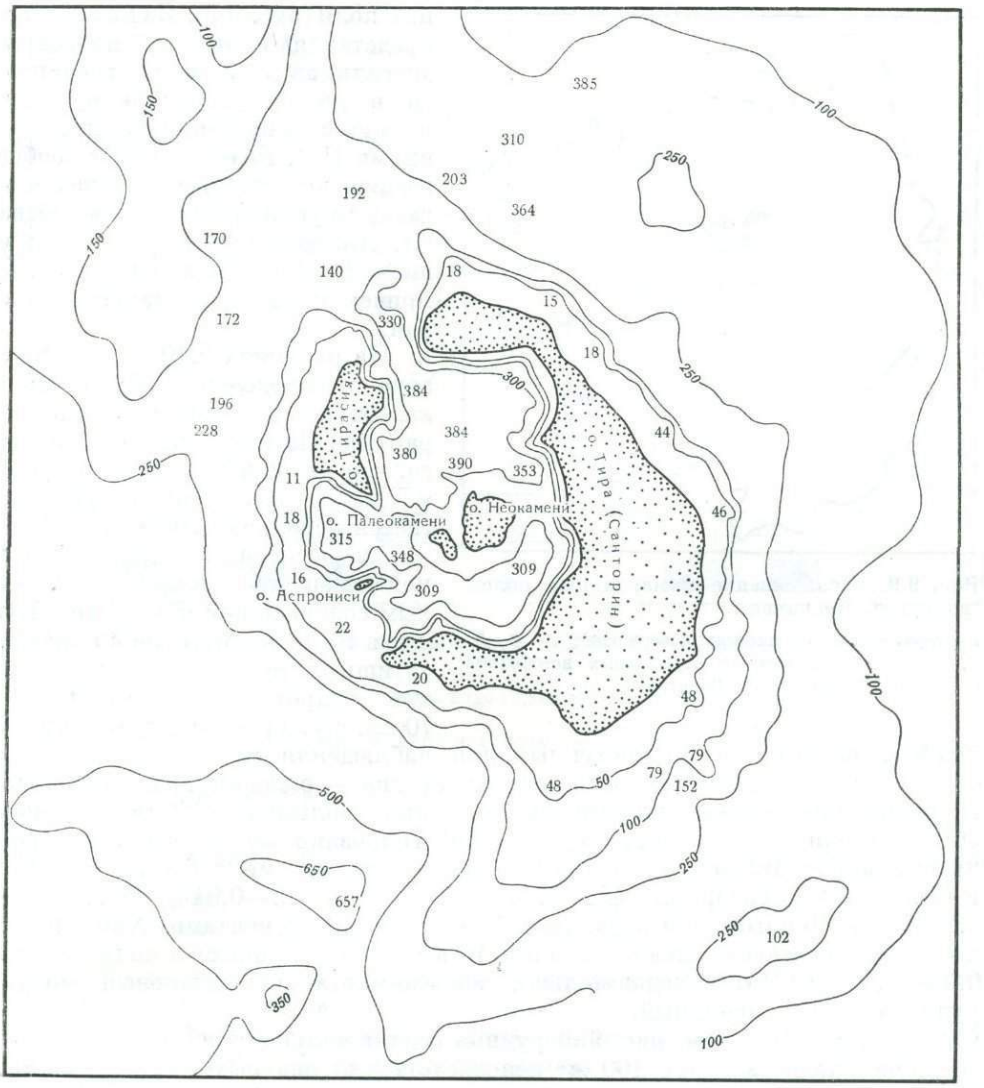


Рис. 9.8. Схематическая батиметрическая карта (в *м*) Санторинской вулканической зоны (Бутузова, 1969б)

Санторинской кальдеры (83 *км*^{2}), чем у Кракатау (23 *км*^{2}), и мощный 30-метровый слой пемзы на островах Тира, Тирасия и Аспрониси позволяют думать, что извержение второго тысячелетия до н. э. было значительно крупнее и, вероятно, более катастрофично, чем эксплозия Кракату 1883 г.

После этого извержения происходили небольшие эрупции, завершившиеся в 198—197 гг. до н. э. образованием о. Палеокамени. Они продолжались затем периодически вплоть до 1050—1051 гг. В ходе их возле о. Палеокамени возникли близкие по составу (андезитовые) о-ва Микра и Неокамени, позже объединившиеся.

В настоящий момент о. Санторин переживает поствулканическую стадию своего развития. На о. Неокамени — на суше и в подводной прибрежной части — локализуются многочисленные выходы вулканических газов, гидротермальные источники — наземные и подводные вулканические фумароль-



Рис. 9.9. Расположение фумарольных полей вокруг о. Неокамени

1 — кратеры вулканических извержений; *А*, *Б*, *В*, *Г*, *Д*, *Е* — места выходов термальных источников (*А*, *В*, *Е* — посещены Е. Бонатти)

ные поля (рис. 9.9). Из них для нас представляют интерес подводные эксгаляции в бухте *А*, относящиеся к низкотемпературному типу мофетт с непостоянными проявлениями H_2S. Режим мофетт вообще весьма непостоянен и выделения газов то усиливаются, то ослабевают. Аналогичные источники посещены Е. Бонатти в точках *В* и *Е*; причем здесь H_2S не зарегистрирован.

На рисунках 9.10 и 9.11 показано распределение Fe и Mn в кальдере и в закальдерном пространстве. Из них видно прежде всего, что на участке между островами Палео- и Неокамени располагается небольшое пятно [$(2—2{,}5)\cdot 10^3$ *м*^{2}] железных руд, а на остальной площади — илы с повышенным содержанием Fe и Mn. Толщина железистого слоя в наиболее затишных местах, близ источников гидротерм, достигает 60—70 *см*, с удалением от них уменьшается, но все же на доступных для наблюдения местах она не менее 40 *см*. Бóльшая верхняя часть рудного осадка — ржаво-бурая и слагается гидроокислами железа, нижняя на доступных наблюдению 20 *см* — черная, образованная главным образом свободной гидрозакисью железа, гидротроилитом, карбонатами железа, вивианитом, сульфатами железа, пиритом. Ржавый слой содержит 45,8—50,53% Fe_2O_3; 0,18—0,94% FeO; 0,01—0,26% Mn. Черный слой несколько беднее обоими элементами. Характерно, что титан в составе осадка обычно отсутствует либо находится в количестве от 0,014 до 0,037%. Следовательно, железо-марганцево-титановый модуль рудного осадка огромный.

В точках *Б* и *В* (см. рис. 9.9) рудные осадки только окисные и локализованы на площади около 100 *м*^{2} непосредственно над выходом источников; мощность слоя изменчива и колеблется от немногих сантиметров до 40 *см*, в зависимости от топографии местности. Содержание Fe в точке *Б* — 27% при 0,2% Mn и 0,8% P; в точке *В* соответственно 40%, 0,07%, 0,3%; Ti находится в количествах от 0,009 до 0,03%.

Сравнение содержаний Fe и Mn в кальдерных и закальдерных осадках показывает значительное обогащение первых (табл. 9.6).

Морфологически обогащенность кальдерных осадков железом и марганцем проявляется в том, что зерна их одеты «железистой рубашкой», тогда как у закальдерных отложений такой рубашки нет. Естественно было считать, что рубашка в кальдерных илах возникла за счет гидротермальных Fe и Mn. Была предпринята попытка растворить эту рубашку в образцах кальдерных илов и тем самым определить количество содержащихся в ней гидротермальных Fe и Mn. Оказалось, что максимальные содержания растворимого железа и марганца приурочены к наиболее тонким илам внутрикальдерных впадин, особенно самой глубокой, северной. В этих илах гидротермального железа обычно в 1,5—2 раза больше, чем железа вулканокластического, гидротермального же марганца больше в 4—5 раз. Особенности распределения Mn;

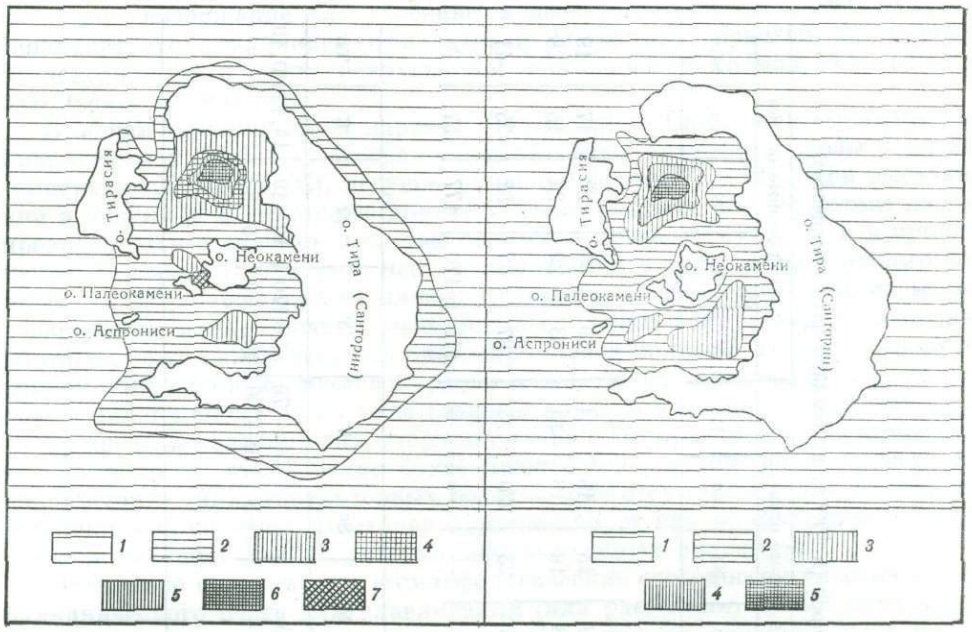


Рис. 9.10. Распределение Fe в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны (в %)

1) < 4; *2*) 4—5; *3*) 5—6; *4*) 6—7; *5*) 7—8; *6*) > 8 (до 17,54); *7*) > 25 (руда)

Рис. 9.11. Распределение Mn в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны (в %)

1) 0,05—0,15; *2*) 0,15—0,20; *3*) 0,2—0,4; *4*) 0,4—0,5; *5*) > 0,5 (до 0,69)

видны из сравнения марганцевого модуля (Mn/Fe) в разных типах осадков:

Рудный осадок	0,0003	Мелкоалевритовые илы	
Закальдерные илы	0,03	кальдеры	0,06

Видно малое количество Mn в рудном осадке и тяготение его к мелкоалевритовым илам северной кальдеры.

Наряду с Fe и Mn в кальдере слегка накапливаются и некоторые микроэлементы (табл. 9.7). В рудах кроме железа заметно повышено содержание Pb и B. В кальдерных илах все микроэлементы находятся в количествах, отвечающих гранулометрическому типу осадков, за исключением V, содержание которого повышено по неясным причинам. В закальдерных илах заметно

Таблица 9. 6. Распределение Fe и Mn в осадках кальдеры (I) и за кальдерой (II) о. Санторин (в % на бескарбонатное вещество) (Бутузова, 1969б)

Тип осадков	Fe		Mn	
	I	II	I	II
Пески	4,67	3,86	0,14	0,09
Крупные алевриты	4,93	3,80	0,17	0,11
Мелкоалевритовые илы	9,37	3,61	0,38	0,15
Известково-глинистые илы	—	5,53	—	0,22

Таблица 9.7. Содержание некоторых микроэлементов в осадках кальдеры и за кальдерой (в 10^{-4} % на бескарбонатное вещество)

Тип осадка	Руда								Кальдерные осадки					Закальдерные осадки				
	V	Cr	Ni	Co	Cu	Pb	Zn	B	V	Cr	Ni	Co	Cu	V	Cr	Ni	Co	Cu
По Г. Ю. Бутузовой (1969б)																		
Руды	56	3	4	3	16	139	80	150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пески	—	—	—	—	—	—	—	—	116	29	15	15	41	79	34	26	17	19
Крупные алевриты	—	—	—	—	—	—	—	—	152	28	18	18	51	83	29	22	15	28
Мелкоалевритовые илы	—	—	—	—	—	—	—	—	166	34	23	20	52	87	88	82	25	41
Известково-глинистые илы	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	115	170	177	57	98

По Bonatti et al. (1973)

	B	Ba	Co	Cr	Cu	La	Ni	Sc	V	Y	Zr	K	Th
Руды в точках *B* и *E**	130—190	80—88	5	5	9—30	10	5	3	30— 70	35—170	10—19	16,12	0,19
Кальдерные илы	225—350	200	6—10	20—45	70—95	12—18	40—50	4—8	170—250	18— 30	45—80	—	—

* См. рис. 9.9.

повышено содержание Cr, особенно в известковых илах. Г. Ю. Бутузова связывает это с влиянием офиолитовой формации, развитой на островах Эгейского моря и своим разрушением обогащающей хромом закальдерные илы Критской впадины.

В общем геохимическая картина в кальдере о. Санторина выглядит так. Гидротермы в бухтах о. Неокамени поставляют углекислые воды с низкой температурой (30—35° С), несущие закисные формы Fe и Mn. При высачивании в лагуну *А* и некоторые другие участки бухты закисные формы железа превращаются в окисные и частью садятся в пределах бухты *А* и в проливе между Палео- и Неокамени, частью приносятся в область кальдерного бассейна и здесь осаждаются на площади главным образом самых тонких мелкоалевритовых илов, образуя железистые оболочки вокруг зерен. Закисный марганец тоже окисляется, но благодаря своей большей геохимической подвижности слабо фиксируется в рудном пласте, уходя в кальдерное пространство и накапливаясь здесь тоже главным образом в мелкоалевритовых илах.

За пределы кальдеры гидротермальные Fe и Mn практически не выносятся, что явствует из существенно более низких содержаний обоих элементов в одноименных типах закальдерных осадков и из отсутствия в них железистой рубашки вокруг зерен. Кальдера функционирует как морфологически выраженная ловушка для гидротермально выносимых элементов.

Насколько существенны геоморфологические особенности водоема вблизи вулканического очага для улавливания (или рассеяния) на больших пространствах гидротермальных компонентов, видно из сопоставления подачи Fe + Mn с вулкана Эбеко (на о. Парамушир) и в кальдеру о. Санторин. В первом случае, по данным К. К. Зеленова (1972), ежегодно выносится 13 200 *т* Fe + Mn, но благодаря отсутствию «ловушек» этот материал полностью рассеивается в пределах Охотского моря и не только не образует рудных скоплений, но даже не сказывается на величине железо-марганцево-титанового модуля осадков. В кальдере о. Санторин, по расчетам Г. Ю. Бутузовой, ежегодное поступление железа ориентировочно оценивается всего в 550—650 *т*, из которых на формирование рудного пласта идет 50—100 *т*, остальное рассеивается в кальдерных илах, повышая их железо-марганцево-титановый модуль. В вулканокластической части мелкоалевритовых илов этот модуль равен 7,4; с присоединением гидротермальных Fe и Mn он становится 10,9.

О важности геоморфологических условий в возникновении рудного гидротермально-осадочного месторождения свидетельствует и Красное море. В нем руды локализованы в пределах рифтовых депрессий весьма ограниченного размера, являющихся ловушками вынесенного гидротермами материала.

Глава 10

ОСЛОЖНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ГЛУБИННЫМИ ЭКСГАЛЯЦИЯМИ НА СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТАХ

Пользуясь железо-марганцево-титановым модулем (Fe + Mn)/Ti, мы смогли наметить на срединно-океанических хребтах участки, где заведомо имеет место подток газоводных растворов из глубин Земли, а также оценить в самом первом приближении их массы в *мг/см*^{2} за 1000 лет. Но остаются невыясненными еще по крайней мере четыре вопроса: 1) о геохимическом спектре осадков в областях эксгаляций и о том, какие из элементов, входящих в этот спектр, действительно эксгалятивные, а какие захвачены эманационными Fe и Mn из наддонной воды; 2) об особенностях спектра эксгалятивных осадков на разных срединно-океанических хребтах; 3) о способе поступления эксгаляций в наддонную воду; 4) о геохимическом типе эксгаляций. Рассмотрению этих вопросов и посвящена настоящая глава.

10.1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСГАЛЯТИВНЫХ Fe и Mn НА ВОСТОЧНО-ТИХООКЕАНСКОМ ПОДНЯТИИ И НА СОСЕДНИХ АКТИВНЫХ УЧАСТКАХ

Рассмотрим вначале распределение Fe и Mn на Восточно-Тихоокеанском поднятии, в эксгалятивном происхождении по крайней мере большей части которых сомнений нет. Здесь поступление эксгаляций локализовано не только на самом поднятии, но и в ряде пунктов, прилегающих к нему. Они объединяются повышенным и высоким железо-марганцево-титановым модулем.

Внешней границей активного вулканического региона (рис. 10.1) является модуль 20, отвечающий приблизительно изолинии содержаний Fe + Mn, равных 10% (на бескарбонатное вещество). Между модулем 20 и 150 располагается внешняя зона активного региона с содержаниями Fe + Mn от 10 до 20%. Область внутри модуля от 150 до 1300 — образует внутреннюю зону активного региона с содержаниями Fe + Mn свыше 20% (до 47,8%).

На рисунке 10.1 дана схема распределения Fe + Mn внутри каждой зоны. Обращают на себя внимание две ее особенности. Одна — это наличие относительно узкой и длинной, вытянутой по меридиану полосы максимальных содержаний обоих элементов, превосходящих 30%; она отвечает собственно хребту. Другая черта — пестрота распределения содержаний внутри внешней и внутренней зон, что свидетельствует о пестром размещении на дне активных вулканических очагов и относительно спокойных участков между ними.

В таблице 10.1 показаны средние содержания Fe + Mn в разных зонах активной области. Они основаны на анализах, опубликованных Н. С. Скорняковой (1970), Р. Ревеллом (Revelle, 1944), К. Бостромом и М. Петерсоном (Bostrom, Peterson, 1969), К. Бостромом с соавторами (Bostrom at al., 1969), Пайпером (Piper, 1971), и единичных пробах из некоторых других работ. Напомню, что анализы относятся к горизонту 0—70 *см*, захватывая его в разных точках на разную глубину. При мощности эксгалятивно-осадочной формации более 6 *м* оперирование образцами несколько различающихся глубин в пределах верхнего 0,7-метрового слоя существенного ущерба для дела принести, понятно, не может. Из сопоставления средних содержаний Fe + Mn в активном вулканическом регионе в целом и в океане за его пределами следует, что на долю эксгаляций приходится 8,93% Fe + Mn.

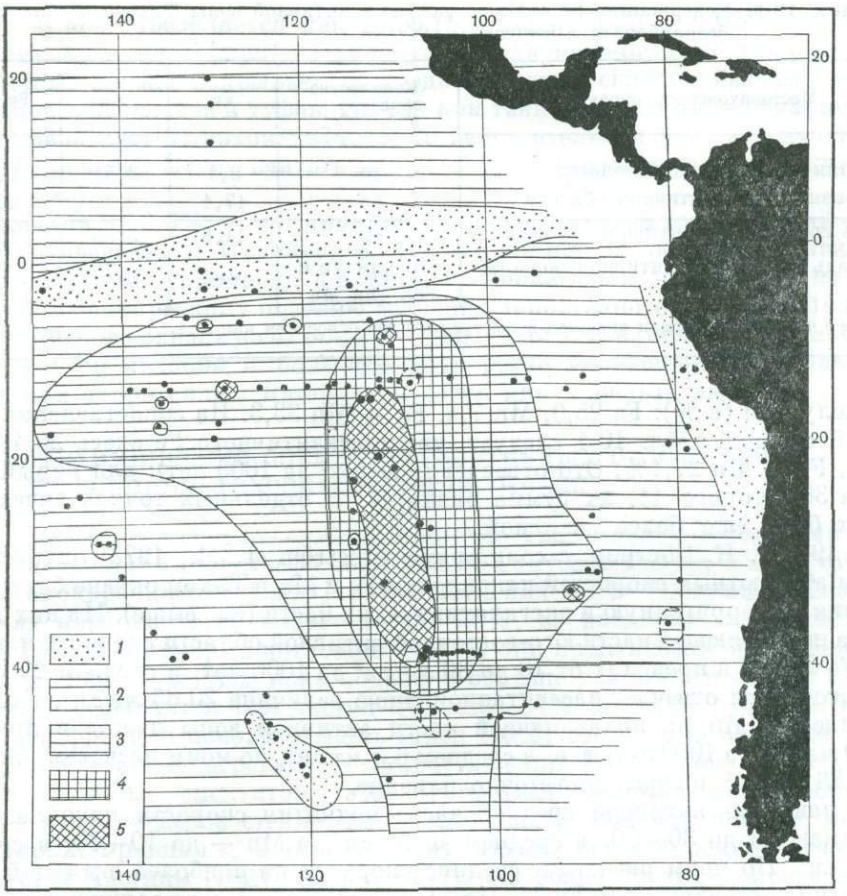


Рис. 10.1. Распределение Fe + Mn (в % на бескарбонатное вещество) в осадках юго-востока Тихого океана

1) < 5; *2*) 5—10; *3*) 10—20; *4*) 20—30; *5*) > 30 (точки — станции наблюдения)

На карте скоростей современного осадконакопления [1] изучаемый регион целиком попадает в поле 3—10 *мм/см*² за 1000 лет, в среднем 6,5 *мм/см*², что отвечает 650 *мг/см*² за 1000 лет. При средней карбонатности осадка 73% бескарбонатное вещество составляет 175 *мг/см*², в нем Fe 20,65, Mn 6,86 *мг/см*², а в сумме 27,5 *мг/см*².

Как явствует из сопоставления последней строчки таблицы с предыдущей строкой, на долю экзгалятивного Fe приходится 6,3%, а Mn 2,65%. В абсолютных массах это будет Fe 11,02 *мг/см*², Mn 4,54, а в сумме 15,56 *мг/см*². На терригенные Fe + Mn остается 11,94 *мг/см*². Впервые мы встречаемся с преобладанием экзгалятивных Fe + Mn над терригенными. При этом содержания Fe и Mn в экзгалятивной части существенно сближены, в такой степени, какая в терригенном вносе не наблюдается.

Представляется интересным выяснить дополнительно, какова средняя интенсивность экзгаляций внутри той длинной и узкой меридиональной полосы, которая протянулась вдоль собственно Восточно-Тихоокеанского поднятия и отличается максимальными содержаниями Fe + Mn. Из 9 анали-

[1] Так как эта карта А. П. Лисицына дает заниженные значения скоростей (так же как и карта К. Бострома), расчеты по ним имеют ориентировочный характер.

Таблица 10.1. Содержание Fe + Mn в осадках активной зоны Тихого океана (в % на бескарбонатное вещество)

Местонахождение образцов	Количество образцов	Fe	Mn	Fe + Mn
Внешняя зона активной области	26	9,1	2,54	11,64
Внутренняя зона активной области	43	17,1	5,0	22,1
Общее среднее для активной области	69	11,8	3,35	15,3
Площадь океана вне активной области	670 для Fe и 663 для Mn	5,5	0,704	6,204

Примечание. Площади внешней и внутренней зон относятся как 2 : 1.

зов получаем (в %): Fe 25,9, Mn 7,4, Fe + Mn 33,3. Из сопоставления с четвертой строкой табл. 10.1 следует, что эксгалятивного Fe здесь 20,4%, Mn 6,7%, Fe + Mn 27,1%. Это отвечает (в *мг/см²* за 1000 лет): для первого элемента 36, второго 11, их сумма равна 47. В отдельных точках эксгаляция может быть еще более активной.

В 1973 г. К. Бостром с соавторами (Boström et. al., 1973) опубликовал карты абсолютных скоростей накопления Fe и Mn в Тихом океане без подразделения на терригенную и эксгалятивную их части (см. выше). На них видно, что на подавляющей части юго-восточной активной области скорости накопления Fe лежат в пределах от 10 до 30 *мг/см²* за 1000 лет, в среднем 20 *мг/см²*; это в точности отвечает рассчитанной мною величине 20,65 *мг/см²*. Скорости накопления Mn на подавляющей части активной зоны лежат в пределах 3—10 *мг/см²* за 1000 лет, т. е. в среднем 6,5 *мг/см²*, по моим расчетам, они равны 6,86 *мг/см²* цифры достаточно близкие.

В наиболее активной средней части поднятия скорости накопления Fe поднимаются до 30—60, в среднем 40 *мг/см²*, а Mn — до 10—30, в среднем 20 *мг/см²*. По моим расчетам, средние скорости на наиболее активной части поднятия составляют для Fe 36, Mn 11 *мг/см²*. Для железа величины совпадают идеально, для марганца различаются, но не очень сильно. Эти сопоставления поучительны. Хотя автор этих строк и К. Бостром с соавторами работали совершенно различными методами, общие скорости накопления Fe и Mn на юго-востоке океана получились весьма близкими, почти тождественными. Можно думать поэтому, что найденные величины достаточно правильно отражают природную картину седиментации здесь Fe и Mn, если брать ее без подразделения на эксгалятивную и терригенную части. Добавлю, что определениями в трех индивидуальных точках в той же осевой части поднятия получены скорости накопления Fe 95—410 *мг/см²* за 1000 лет, а Mn 35—150 *мг/см²* за 1000 лет (Boström, 1970).

По М. Бендеру с соавторами (Bender et al., 1970), на хребте на ст. V-19-54 скорость аккумуляции Mn составляла 35 *мг/см²* за 1000 лет. На склоне хребта величины падают до 1,32 и 0,67 *мг/см²*. Цифры наглядно показывают, как резко колеблется интенсивность эксгаляций на разных участках вулканически активного юго-востока Тихого океана. Это и естественно для такого изменчивого во времени и пространстве процесса, как вулканогенное газо- и водовыделение.

Особый интерес вызывает поэтому вопрос: какую же долю в общей массе Fe + Mn тихоокеанских отложений вообще образует эксгалятивный компонент?

Терригенный модуль Тихого океана — 42 *т/км²*, т. е. 4200 *мг/см²* за 1000 лет, в нем 193,2 *мг/см²* Fe + Mn. Площадь активного региона относится к площади всего океана приблизительно как 1 : 3. Отсюда роль эксгалятив-

ных Fe + Mn определяется как 15,56/(193,2·3 + 26,5) = 0,026, или 2,6%. Эта величина получена при условии, что эксгалятивно-осадочная формация на юго-востоке океана покрывает площадь поднятия сплошь, без выходов на поверхность базальтов и туфов. Но так как такие выходы на деле зафиксированы в ряде мест (Страхов, 1974, а), то действительная роль эксгалятивных Fe + Mn меньше. Будем считать ее как $< 2{,}6\%$ (дальнейшее уточнение пока невозможно).

Величина $< 2{,}6\%$ — это крупная доля, резко отличающая Тихий океан от Атлантического и Индийского. Возникновение ее обязано, однако, не только заметному (примерно в 4 раза) усилению силы эксгаляций, но еще в *большей степени резкому падению величины терригенного модуля с 114 т/км²* для Индийского океана до *42 т/км²* — для Тихого, т. е. почти в 3 раза. Сложный характер явления и большую роль резко уменьшенного разбавления эксгаляций терригенным материалом здесь никак нельзя забывать.

10.2. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭКСГАЛЯТИВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ВОСТОЧНО-ТИХООКЕАНСКОМ ПОДНЯТИИ

Вещественный состав отложений на Восточно-Тихоокеанском поднятии меняется в зависимости от рельефа поднятия. На глубинах менее 3500 *м* отложения высококарбонатные: $CaCO_3$ составляет в них до 70—80%, на пониженных участках карбонатность падает до 10—20%, во впадинах глубиною более 4500 *м* (как, например, в котловине Бауэр) они практически бескарбонатны. В единственно изученном пока подробно образце глинистого осадка из этой котловины содержится 42% частиц < 2 *мкм*, 34% фракции > 2 *мкм*. В этой последней фракции основную часть зерен (46%) составляли агрегаты «смектита» и железистые агрегаты — микростяжения (41%), зерна палагонита, частью покрытые смектитом (9%), фосфатные обломки рыб, бесцветное и бурое вулканическое стекло, изъеденные зерна полевых шпатов, остатки радиолярий. Фракция < 2 *мкм* содержит главным образом рентгеноаморфные железистые частицы (Dasch et al., 1971). По более поздним определениям, железо присутствует в виде гидрогетита. Сходный состав имеет, по-видимому, бескарбонатная часть осадка и в других частях поднятия.

Геохимический спектр такого вещества, т. е. набор элементов и количественные соотношения между ними, удобно рассмотреть на широтном профиле, пересекающем интересующую нас область по 12°39′ ю. ш. между меридианами 139°35′ и 90°30′ з. д. Длина его около 4900 *км*. В профиль входят 21 станция, которые разбиты на три группы: *B* — отвечающую Восточно-Тихоокеанскому поднятию, *A* — располагающуюся восточнее поднятия, *C* — западнее его (рис. 10.2, табл. 10.2).

Химические данные по профилю опубликованы К. Бостромом и М. Петерсоном (Boström, Peterson, 1969), А. Горовицем (Horowitz, 1970) и Д. Крокетом с соавторами (Crocket et al., 1973). Все образцы анализировались для одного и того же интервала колонок — 30—70 *см* (при молчаливом допущении синхроничности этого интервала). Такая интерпретация, строго говоря, не доказана, но вполне допустима и даже вероятна.

Определения К. Бострома и М. Петерсона даны в обычной форме — в процентах на натуральный осадок и на бескарбонатную часть осадка; в этой последней форме они воспроизведены в табл. 10.2. В таком виде они не подходят для нашей цели по двум причинам. Во-первых, в каждом элементе присутствует и терригенная его часть, внесенная красной глиной, и собственно эксгалятивная, поступившая с глубины; представляется необходимым разделить расчетом оба этих генетических компонента, чтобы иметь возможность в дальнейшем оперировать только эксгалятивной частью. Во-вторых, пользование натуральными содержаниями микроэлементов неудобно, ибо не

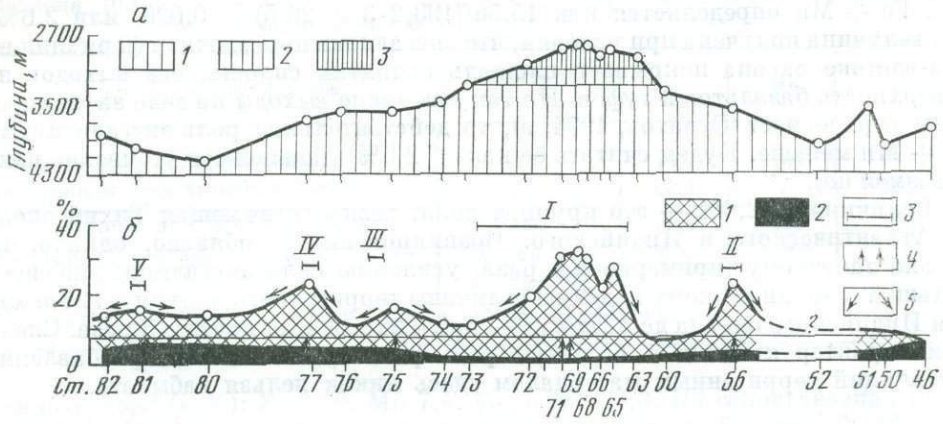


Рис. 10.2. Рельеф Восточно-Тихоокеанского поднятия (*а*) и локализация на нем Fe, Mn и микроэлементов (сумма рудных компонентов, % в бескарбонатном веществе осадков) (*б*)

а: *1* — ложе океана; *2* — основание хребта; *3* — наиболее активная часть хребта; *б*: *1* — эксгалятивная часть; *2* — литогенная часть, внесенная красной глиной; *3* — среднее содержание суммы рудных компонентов (Fe + Mn + микроэлементы) в красной глине; *4* — поступление эксгаляций снизу; *5* — разнос эксгаляций в стороны от очагов выделения; римские цифры — предполагаемые очаги выделения эксгаляций

позволяет сразу видеть, насколько каждый микроэлемент концентрирован относительно некоторого стандарта, в качестве которого следует принять среднее каждого элемента в красной глине. Оба эти дефекта, однако, легко устранить с помощью методики, уже описанной автором ранее (Страхов, 1974). Сущность ее в следующем.

Зная средний состав тихоокеанской красной глины и, следовательно, среднее содержание в ней Al_2O_3, находим коэффициент n, позволяющий переходить от окисла к общей массе глины в любом образце осадка. Количество красной глины в нем будет равно: $Al_2O_3 \cdot n$. Далее, используя среднее содержание рудных компонентов (Fe, Mn, микроэлементов) в красной глине, равное m (в %), находим количество терригенных рудных элементов в изучаемых образцах, оно выразится $Al_2O_3 \cdot nm$ (в %). Вычтя эту величину из общего количества рудных элементов, определенного в образцах (M), получим содержание в образцах эксгалятивной части рудных элементов E (в %):

$$E = M - Al_2O_3 \cdot nm.$$

В дальнейшем были приняты следующие величины кларков для красной глубоководной глины: Fe 5,87%, Mn 0,75% (Скорнякова, 1970), малые элементы (в 10^{-4}%): Ni 211, Co 101, Cu 323, Mo 18 (Cronan, 1969), V 130, Cr 78 (Wedephol, 1960), Pb 30 (Лубченко, 1973), Zn 200 (Wedephol, 1960), B 150 (Landergren, 1964), As 14 (Волков и др., 1974).

Оперируя указанными средними величинами, мы, несомненно, допускаем погрешности в вычислениях. Какова их величина? Реальные содержания Al_2O_3 в индивидуальных образцах отклоняются от средней величины обычно на $\pm$ 1—2%, редко больше. Это значит, что исчисления красной глины в бескарбонатном веществе обладают погрешностью в $\pm$ (5,5—11)%, в среднем $\pm$ 8%.

Конкретные концентрации суммы рудных элементов в красной глине отклоняются от 7% обычно на $\pm$ 1%. Стало быть, относительная ошибка расчета их в индивидуальных образцах $\pm$ 14%. Складывая квадраты ошибок и извлекая из суммы квадратный корень, получаем, что общая погрешность расчета суммы рудных элементов в индивидуальных пробах составляет $\pm$ 16%. Это значит, что расчет имеет вполне достоверный характер.

Таблица 10.2. Химический состав бескарбонатной фракции осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия

Зона *	Номер станции	$CaCO_3$	Fe	Mn	Cu	Zn	Cr	Ni	Co	As	Mo	Cd	V	B	Pd*2	Au*2	Pb	Ag	Sn	Tl
		%			10^{-4} %															
A	46	52	5,7	0,6	460	190	47	290	150	11	6	0,6	85	128	9,0	5,2	—	—	—	—
	50	49	8,7	1,8	910	250	33	640	260	10	12	0,6	108	147	12,3	5,0	—	—	—	—
	51	78	7,9	1,9	770	250	46	790	280	19	25	1,4	93	162	—	—	38	3,24	—	36,6
	52	(19)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	155	155	—	—	93	1,34	—	3,44
	56	55	16,4	5,6	1,800	470	20	1200	230	93	340	1,1	415	190	12,7	3,1	154	1,92	—	10,6
	60	91	6,8	1,2	540	290	58	640	230	23	35	4,7	59	165	11,1	31	192	10,0	—	13,6
	63	90	6,0	1,0	400	350	90	390	150	30	—	5,0	100	250	7	20	188	11,0	104	2,40
B	65	77	20,0	6,7	710	490	53	470	110	13	9	3,5	490	440	—	—	99,1	1,89	—	14,6
	66	82	16,5	5,1	740	340	23	430	85	120	17	4,0	370	340	21	7,2	174	13,3	—	35,5
	68	66	21,1	6,8	740	360	66	420	75	140	57	4,5	620	630	—	—	116	2,59	—	17,1
	69	74	22,6	8,8	860	290	46	520	96	400	50	3,8	650	690	30	7,7	110	5,10	—	24,5
	71	80	22,2	7,9	910	370	49	490	120	180	20	4,4	570	490	—	—	88,5	3,40	—	15,5
	72	86	14,7	3,5	700	530	63	390	140	84	28	3,5	280	315	16,6	28,0	189	4,57	2,71	40,5
	73	88	8,5	1,7	510	340	76	250	130	51	8	2,5	127	210	—	—	78,1	9,30	—	—
C	74	89	8,2	1,8	590	230	36	360	230	63	5	2,7	270	225	11,9	22	3,20	4,85	—	3,09
	75	81	14,2	1,6	1,160	390	26	750	260	18	120	2,6	260	207	—	—	119	10,0	—	21,0
	76	86	8,8	1,5	920	370	29	590	220	44	29	3,7	145	220	12,1	40	460	4,71	8,9	6,80
	77	49	17,8	4,1	1,220	410	18	760	270	170	210	1,8	430	195	14	39	162	2,34	—	14,5
	80	6	10,0	3,3	1,000	270	35	730	240	100	120	0,7	275	106	13,3	2,2	—	—	—	—
	81	6	10,5	4,8	730	260	18	550	250	85	130	0,7	320	127	—	—	37,5	2,56	—	4,82
	82	56	9,5	3,2	760	260	45	690	260	77	93	0,9	205	147	19,0	30,0	110	3,70	—	15,2
Среднее по всем станциям		—	12,3	3,9	870	315	36	615	210	93	93	1,8	300	240	14,6	16,4	158	5,32	6,42	15,5
Автор		Boström, Peterson, 1969													Crocket et al., 1973		Horowitz, 1970			

*1 Зоны см. на рис. 10.2. *2 В 10^{-7} %.

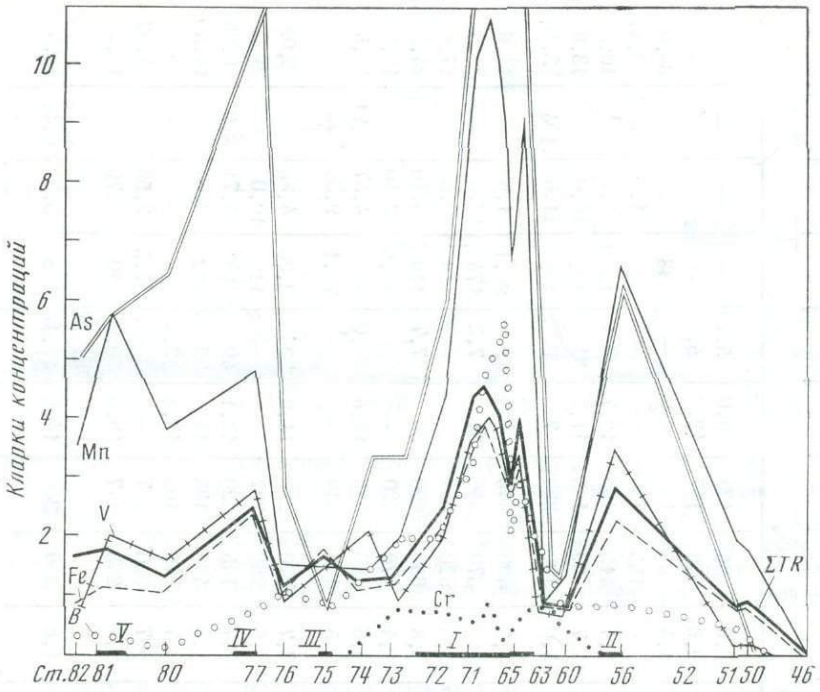


Рис. 10.3. Распределение кларков концентраций Fe, Mn, As, V, B, Cr и TR на профиле через активную зону юго-востока Тихого океана (рассчитано по данным: Boström, Peterson, 1969)

I — V — предполагаемые очаги эксгаляций

Такое заключение справедливо лишь в том случае, если оперировать суммой рудных элементов, а также величинами средних содержаний Fe или Mn, которые в красной глине Тихого океана определены достаточно точно. Но когда речь идет об отдельных элементах, дело меняется: их кларковые величины пока приблизительны, стало быть, и кларки концентраций эксгалятивной их части имеют пока также ориентировочный характер. Но и в таком качестве они представляют существенный интерес. Данные Д. Крокета (Crocket et al., 1973) по Pd и Au и А. Горовица (Horowitz, 1970) по Pb, Ag, Sn, Tl для осадков того же профиля не включены в вычисления, так как надежные кларковые их содержания в тихоокеанской красной глине отсутствуют.

Изучая табл. 10.3 и 10.4, нетрудно видеть, что эксгалятивная фракция присутствует у всех элементов начиная от наименее подвижного хрома до самых подвижных — Mn, Mo, As, но величина ее у разных элементов резко неодинакова и часто высока. В этом можно убедиться, сопоставив средние кларки концентраций эксгалятивной фракции, полученные для всех станций профиля. Они образуют следующий ряд:

Cr	→ B	→ V	→ Co	→ Fe	→ Zn	→ Cu	→ Ni	→ Pb	→ Mo	→ Mn	→ As
0,46	0,8	1,3	1,6	1,7	2,0	2,17	2,3	3,0	3,0	4,7	5,8

То, что эксгалятивная фракция присутствует у всех элементов, для которых имеются аналитические определения, составляет примечательный факт, ибо в обычном ходе седиментации веществ, поступивших с берега, некоторые элементы, например Cr, практически лишены растворенной части. В областях эксгаляций она всегда присутствует и в больших количествах.

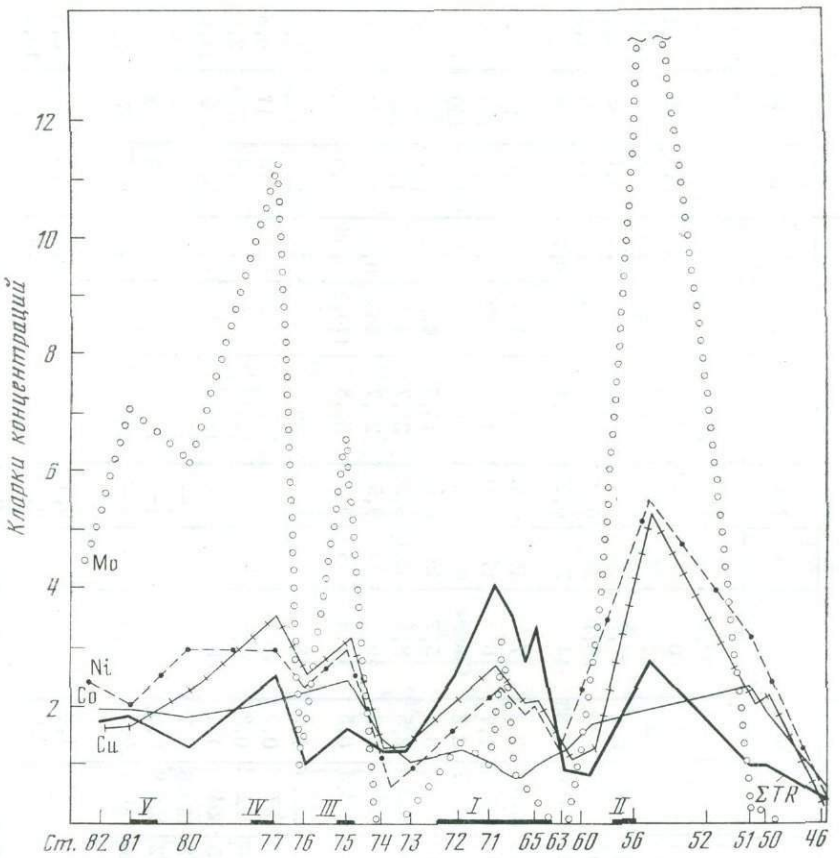


Рис. 10.4. Распределение кларков концентраций Mo, Ni, Co, Cu и TR на профиле через активную зону юго-востока Тихого океана (рассчитано по данным: Bortröm, Peterson, 1969)

I — V предполагаемые очаги эксгаляций

По характеру распределения на профиле все элементы распадаются на две группы (рис. 10.3, 10.4). Первую образуют: Fe, Mn, As, V, B, Cr; их максимальные накопления отчетливо тяготеют к осевой части Восточно-Тихоокеанского поднятия, уменьшаясь на западном и восточном склонах. Так, средние величины кларков концентраций в осевой части составляют: As 10,2; Mn 7,5; Fe 2,8; V 2,7; B 1,5; Cr 0,44; сумма равна 25,14. На западном склоне средние кларки концентраций иные: As 5,8; Mn 3,3; Fe 1,4; B 0,1; Cr 0; сумма равна 17,6. На восточном склоне: As 2,1; Mn 2,7; V 1,0; Fe 0,94; Cr 0,5; B 0,32; сумма равна 7,56. Разница средних кларковых концентраций на «макушке» хребта и его склонах достаточно ощутимая.

Поведение Co, Ni, Cu, Mo, Pb, Zn существенно иное. Средняя величина концентраций их на «макушке» составляет Mo 1,4; Pb 2,3; Ni 1,9; Cu 2,1; Zn 1,8; Co 1,0; сумма равна 10,5. На западном склоне: Co 2,0; Ni 2,4; Cu 2,3; Mo 5,0; Pb 5,2; Zn 1,3; сумма равна 18,2. На восточном склоне: Co 1,4; Ni 2,2; Cu 1,5; Mo 5,2; Pb 3,1; Zn 0,24, сумма равна 13,6.

Как видим, «макушечная» часть отличается наименьшей величиной суммы кларковых концентраций, равной 10,5; на западном склоне она значительно больше — 18,2; на восточном склоне тоже больше, чем на «макушке», но незначительно — 13,6. В целом распределение второй группы элементов прямо противоположно распределению первой.

Таблица 10.3. Распределение эксгалятивных масс Fe, Mn (%) и микроэлементов (10^{-4}%) в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия

Зона	Номер станции	Содержание глины, %	Fe			Mn			V			Cr			B			As		
			a	*b*	*b*/*K*	*a*	*b*	*b*/*K*	*a*	*b*	*b*/*K*	*a*	*b*	*b*/*K*	*a*	*b*	*b*/*K*	*a*	*b*	*b*/*K*
A	46	88	5,82	0,42	0,07	0,66	—	—	187	—	—	89,8	—	—	264	—	—	12,3	—	—
	50	59,4	3,56	5,14	0,86	0,45	1,35	1,8	126,5	—	—	60	—	—	180	—	—	8,3	1,7	0,12
	51	45,65	2,74	5,16	0,86	0,34	1,56	2,0	98	—	—	47	—	—	137	25	0,08	6,5	12,5	0,9
	56	37	2,22	14,18	2,3	0,28	5,32	7,0	78,8	336	1,6	37,7	—	—	111	79	0,26	5,1	88	6,3
	60	29,1	1,75	4,05	0,67	0,22	0,98	1,3	61,9	—	—	29,7	28	0,27	87	78	0,26	4,1	19	1,4
	63	13,7	0,82	5,18	0,86	0,10	0,90	1,2	20,2	70,8	0,33	14	76	0,77	41,1	209	0,7	2,0	28	2
B	65	7,1	0,42	19,58	3,26	0,05	6,65	8,86	15,12	475	2,2	7	46	0,45	21	419	1,4	1,0	12	0,86
	66	6,05	0,36	16,14	2,7	0,05	5,05	6,7	12,9	357	1,7	6	17	0,16	18	322	1,0	0,84	119	8,6
	68	2,50	0,15	21,00	3,00	0,02	6,80	9,1	5,3	614,7	2,8	Следы	66	0,64	Следы	830	2,8	Следы	140	10
	69	5,17	0,31	22,29	3,7	0,039	8,76	11,7	11,0	639	3,0	5,7	40,3	0,40	15,5	675	2,2	0,7	399	28,5
	71	8,25	0,5	21,7	3,6	0,06	7,84	10,4	17,56	552	2,5	8,4	40,6	0,39	24,75	465	1,5	1,2	179	13
	72	9,9	0,60	14,1	2,3	0,07	3,43	4,5	21,1	259	1,2	10	53	0,5	29,7	285	0,9	1,38	83	6
	73	11,6	0,70	7,8	1,3	0,087	1,61	2,1	24,7	102,3	0,5	11,8	58	0,57	34,8	175,2	0,58	1,6	49,5	3,5
C	74	17,6	1,05	7,14	1,2	0,13	1,67	2,2	37,5	232,5	1,9	18	—	—	282	—	—	2,5	61,5	4,4
	75	48,4	2,90	11,1	1,80	0,36	1,29	1,6	103,1	157	0,7	49	—	—	147	60	0,2	6,8	11	0,8
	76	34,1	2,04	6,76	1,1	0,26	1,24	1,6	72,6	72	0,3	34,7	—	—	132	98	0,33	4,8	39,0	2,80
	77	59,4	3,56	14,24	2,37	0,44	3,66	4,8	126,5	304	1,4	60,6	—	—	180	15	0,02	8,3	162	11,6
	80	58,3	3,50	6,50	1,1	0,43	2,87	3,8	124,2	150,8	0,7	59,5	—	—	—	—	—	8,1	92	0,6
	81	52,2	3,13	7,37	1,23	0,39	4,41	5,88	111,2	208,8	0,98	53,2	—	—	156	—	—	7,3	78	5,6
	82	68,2	4,09	5,61	0,93	0,51	2,69	3,58	145,27	59,7	0,28	69,6	—	—	204	—	—	9,5	67,5	5,0
Среднее					1,7			4,7			1,3			0,46			0,9			5,8
Среднее в зоне *B*					2,8			7,6			2,0			0,44			1,4			10,2

Примечание: *a* — количества Fe и Mn, выносимые в осадок красной глиной; *b* — эксгалятивная масса Fe и Mn; *K* — кларк элемента в красной глине; *a*+*b* — дает общее содержание элемента в осадках хребта.

Таблица 10.4. Распределение эксгалятивных масс Co, Ni, Cu, Mo, P, Zn (в 10^{-4} %) в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия

Зона	Номер станций	Co			Ni			Cu			Mo			Pb			Zn		
		a	*b*	*b/K*	*a*	*b*	*b/K*	*a*	*b*	*b/K*	*a*	*b*	*b/K*	*a*	*b*	*b/K*	*a*	*b*	*b/K*
A	46	88,9	61,0	0,6	185,7	104	0,5	284,2	176	0,5	15,8	—	—	44	—	—	176	14	0,07
	50	60	200	1,96	125,3	515	2,4	191,8	718	2,2	10,7	1,3	0,08	29,7	—	—	118,8	132	0,66
	51	47	233	2,3	96	694	3,3	150,2	620	2,0	8,2	15	0,8	22,8	115	2,3	—	—	—
	56	38	192	1,9	78	1042	4,9	119,5	1680	5,2	6,7	333,3	18,5	18,5	136	2,7	76	—	—
	60	30	200	1,98	61,4	578	2,7	94	446	1,3	5,2	30	1,7	14,5	17,8	3,6	60	—	—
	63	14	136	1,34	28,9	361	1,7	44,2	356	1,1	2,5	—	—	6,8	185	3,7	28	322	1,6
B	65	7,2	102,8	1,0	15	455	2,1	22,9	687	2,1	1,3	7,7	0,4	3,5	95	1,9	14	476	2,4
	66	6,0	79,0	0,78	12,7	417	2,0	19,4	721	2,2	1,1	16	0,9	3,0	171	3,4	12	328	1,6
	68	0,26	75,0	0,74	0,4	420	2,0	0,8	740	2,3	Следы	57	3,2	Следы	116	2,3	Следы	360	1,8
	69	5,2	90,8	0,90	10,9	509	2,3	167	693	2,1	0,9	49	2,7	2,6	102	2,0	10	280	1,4
	71	9,3	112	1,1	17,4	473	2,2	26,6	883	2,7	1,5	18,5	1	4,0	83,5	1,65	16,5	353,5	1,75
	72	10	130	1,28	21	369	1,7	32,0	668	2,0	1,8	26	1,4	5,0	184	3,6	20	510	2,0
	73	11,7	118,3	1,17	24,5	225	1,0	37,5	473	1,4	2,1	6,0	0,33	5,8	70	1,4	23	317	1,5
C	74	17,8	212	2,1	37	323	1,5	56	534	1,6	3,2	2	0,11	8,8	273	5,5	35	195	0,22
	75	48,9	211	2,1	102	648	3,0	156	1004	3,1	87	112	6,2	24,0	95	1,9	96,8	293	1,5
	76	34,4	185	1,83	72	518	2,4	110	810	2,5	6,14	23	1,3	17,0	443	8,9	68	302	1,5
	77	60	210	2,0	125,3	635	3,0	102	1028	3,1	10,7	200	11,1	29,7	122	2,7	118,8	291	1,5
	80	59,0	181	1,80	123,0	607	2,3	188	812	2,5	10,5	110	6,1	29,0	—	—	116,6	154	0,77
	81	52,7	197,3	1,95	110	440	2,0	169	561	1,7	9,4	120,6	6,7	26,0	547	11,0	104,4	156	0,78
	82	68,9	191,0	1,89	143,9	546	2,5	220	540	1,6	12,3	81,7	4,5	34,0	76	1,5	136,3	124	0,62
	Среднее			1,6			2,3			2,17			3,7			3,0			2,0
	Среднее в зоне *B*			1,0			1,9			2,1			1,4			2,3			1,8

Примечание. Значения *a*, *b*, *K* — те же, что и в табл. 10.3.

Как указывалось раньше, кларки концентраций для Ag, Tl, Cd, Pd, Au не рассчитывались за неимением надежных определений их кларковых количеств в красной глине; по процентным же содержаниям видно, что эти элементы тяготеют к осевой зоне хребта. Добавим, что осадки осевой («макушечной») части хребта отличаются также высокими концентрациями Hg ($> 200 \cdot 10^{-4}\%$ (Boström, Fischer, 1969а, б), что примерно в 15—20 раз выше кларка), а также и U (до $2—10^{-4}\%$), Ba, Sr.

Оперирование средними величинами суммы кларков концентраций, однако, вскрывает только самые общие тенденции в распределении элементов; реальная картина их много сложнее, как это видно на рис. 10.3 и 10.4.

Только у двух элементов (B и Cr) их содержания резко падают с удалением от осевой части хребта; эксгалятивный хром вообще не встречается за пределами этой зоны. Но у большинства элементов первой группы изменения происходят без какой-либо тенденции: кларки концентраций их то падают, то растут при удалении от «макушечной» части, притом у каждого элемента на свой лад:

	«Макушка»	Ст. 75	Ст. 77	Ст. 81
Fe	2,9	1,8	2,37	1,23
Mn	7,63	1,6	4,8	5,88
As	10,2	0,8	11,2	5,6

На восточном склоне (ст. 56) при низких величинах кларков концентрации резко подскакивают: As 6,3; Mn 7,1; Fe 2,3; V 1,6; B 0,2; Cr — нет.

Во второй группе ход изменений спокойнее, чем у первой, и скачки менее резкие. Но все же, хотя на западном крыле средняя сумма кларков концентраций выше, чем на «макушке», этот подъем не постепенный и плавный, а скачкообразный за счет подскоков на ст. 75, 77 и 81. На восточном склоне сумма кларков концентраций неожиданно подскакивает на ст. 56. И опять можно заметить, что подскакивание у разных элементов идет не согласованно, а вразброд.

Чрезвычайно интересно сопоставить поведение отдельных элементов, выраженное в кларках концентраций, с поведением эксгалятивной фракции ΣTR, выраженной в процентах (см. рис. 10.3). Расчет их сделан по описанной выше методике. Бросается в глаза волнообразное колебание содержаний суммы эманационных компонентов. Области повышения концентраций выделены на профиле особым знаком и будут в дальнейшем именоваться «очагом накопления» (этот термин употребляется в чисто описательном смысле). Очагов оказалось пять: первый, самый крупный, локализован на «макушке» хребта; второй — восточнее его, на погружающемся океанском дне (ст. 56); третий, четвертый и пятый — западнее хребта, также на погружающемся дне; им соответствуют ст. 75, 77, 81.

Как и можно было ожидать, «очаги накопления» — это участки, на которых суммы эксгалятивных фракций всех элементов также резко возрастают сравнительно с соседними станциями.

Рассмотренный геохимический спектр эксгалятивных отложений является расчетным спектром, ибо он построен на допущении, что массы элементов, избыточных относительно средних их содержаний в красной глубоководной глине, внесены в осадок эманациями. Хотя такое допущение в принципе правомерно, все же весьма существенно найти какое-то дополнительное подтверждение справедливости такой интерпретации. Ибо принципиально возможно и иное толкование. Реальными эксгалятивными массами являются только расчетные избыточные массы Fe и Mn; что же касается микроэлементов, то происхождение их избыточных масс может быть сложным: частью они действительно эксгалятивные, но частью экзогенные, сорбированные железом и марганцем из морской воды при их осаждении.

Решить количественно этот вопрос в настоящее время затруднительно. Но следующий факт заслуживает внимания. На рис. 10.5 сопоставлены две кривые. Одна — это усредненный спектр концентраций микроэлементов в пелагических железо-марганцевых стяжениях Тихого, Индийского и Атлантического океанов; другая — спектр средних содержаний микроэлементов на рассматриваемом профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие, взятых из табл. 10.2, т. е. без подразделения на терригенные и эксгалятивные компоненты. Нетрудно видеть, что кривые эти очень близки, хотя и не тождественны. На второй кривой при переходе от Ni к Cu содержания значительно увеличиваются, тогда как на первой — заметно падают (нужно учесть, что ордината дана в логарифмическом масштабе). При переходе от Zn к Pb на второй кривой содержания падают, а на первой кривой — растут. Но несмотря на этот разнобой все же общие очертания кривых близки; из восьми интервалов кривых между микроэлементами шесть изменяются согласованно и только две — противоположно.

Но ведь железо-марганцевые стяжения, как было показано в предыдущих главах, возникли за счет экзогенного материала, поступавшего с водосборов. Отсюда следует, что и микроэлементы эксгалятивных отложений в своей главной количественно решающей части имеют, возможно, экзогенное происхождение и возникли за счет сорбции их эксгалятивными Fe и Mn из морской воды. Реальные содержания эксгалятивных микроэлементов, по-видимому, намного меньше рассчитанных их количеств. Спектр их был в действительности гораздо беднее рассчитанного. Он слагался практически из масс Fe, равных в среднем 6,5%, и масс Mn, равных в среднем 3,15%, к которым присоединялись совершенно ничтожные содержания микроэлементов, намного меньшие тех расчетных, которые даны в табл. 10.3 и 10.4. Дополнение этих масс до расчетных происходило при осаждении железа и марганца и путем сорбции микроэлементов из наддонной воды. Произвести дальнейшие количественные уточнения собственно эксгалятивных масс расчетом пока невозможно. Не исключено, что в реальном эксгалятивном спектре присутствовали даже не все элементы расчетного, а только некоторые из них. Для дальнейшего заключение о реальной бедности эксгалятивного спектра имеет существенное значение.

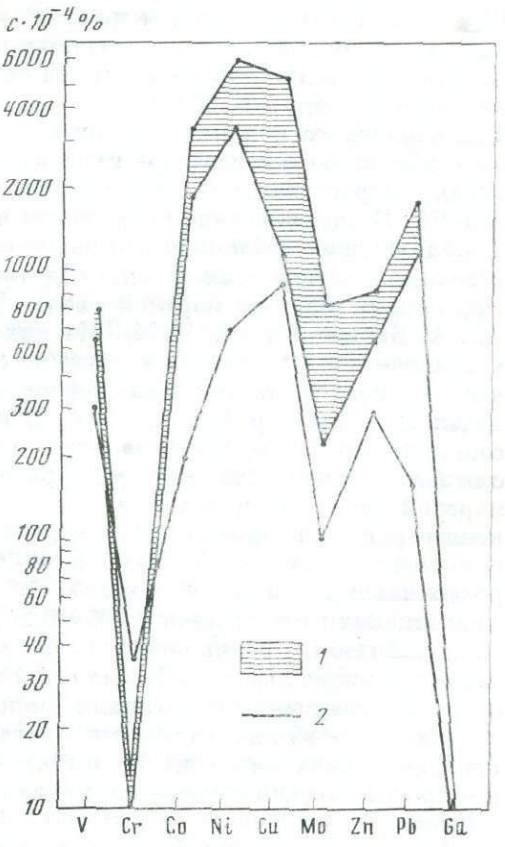


Рис. 10.5. Сравнение средних содержаний микроэлементов в пелагических железо-марганцевых конкрециях Тихого, Индийского и Атлантического океанов и в эксгалятивных осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия

1 — поле средних содержаний микроэлементов в конкрециях; *2* — средние содержания микроэлементов в эксгалятивных отложениях Восточно-Тихоокеанского поднятия

10.3. ГЕНЕЗИС РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ ВОСТОЧНО-ТИХООКЕАНСКОГО ПОДНЯТИЯ

Помимо изученных выше элементов, в составе эксгалятивных отложений Восточно-Тихоокеанского поднятия установлен еще ряд других. Среди них особый интерес имеют редкие земли (TR) и уран.

Вопрос о механизме накопления редких земель достаточно разъяснен исследованиями М. Бендера с соавторами (Bender et al., 1971), К. Бострома (Boström, 1973), Х. Риделла с соавторами (Rydell et al., 1974), Ю. А. Балашова с соавторами (1974), Д. Пайпера и П. Графа (Piper, Graff, 1974). Особенно поучительны две последние работы.

Материал Ю. А. Балашова относится к депрессии Бауэр. Преобладающим типом осадков здесь являются темно-коричневые железо-марганцевые бескарбонатные илы с содержанием Fe 10—23%; на Галапагосском поднятии — фораминиферовые илы с низким содержанием Fe, но в пересчете на бескарбонатное вещество количество Fe достигает 11—21%. Нетрудно видеть, что эти илы депрессии Бауэр — полный аналог бескарбонатной части железо-марганцевых фораминиферовых отложений Восточно-Тихоокеанского поднятия, а также и Южно-Галапагосского поднятия. Во всех названных местах мы имеем дело практически с одной и той же железо-марганцевой силикатной основой, которая на поднятиях сильно разбавлена биогенным $CaCO_3$, во впадине же сохранилась в первоначальной форме.

Суммарное содержание TR в илах депрессии Бауэр на ст. 602—$173 \cdot 10^{-4}$ (из них Y $62 \cdot 10^{-4}$%); на ст. 674—$779 \cdot 10^{-4}$% (из них Y $345 \cdot 10^{-4}$%); на ст. 578—$975 \cdot 10^{-4}$% (из них Y $335 \cdot 10^{-4}$%); в среднем $\Sigma TR = 620 \cdot 10^{-4}$%. На Южно-Галапагосском поднятии $\Sigma TR = 224 \cdot 10^{-4}$%, но она дана Ю. А. Балашовым, по-видимому, на натуральный осадок; при пересчете же на бескарбонатное вещество она поднимается по крайней мере до среднего уровня во впадине. На ст. GS-7202-35, локализованной на северной части Восточно-Тихоокеанского поднятия (на широте примерно ст. 602), содержание Y на бескарбонатное и бессолевое вещество в среднем равно $130 \cdot 10^{-4}$% (Boström, 1973), содержание La — 140, стало быть, ΣTR будет составлять $(540 \div 640) \cdot 10^{-4}$%. Везде, как видим, величины одного порядка.

На рисунке 10.6 показаны кривые содержания TR в осадках, т. е. количественные соотношения между отдельными элементами, а также кривые содержания TR в морской воде Тихого и Атлантического океанов (Ю. А. Балашов и др., 1974). Из них видно, что осадки депрессии Бауэр «... имеют поразительное сходство по составу TR с водой Тихого и Атлантического океанов, наследуя важнейшие особенности соотношений TR морской воды: 1) во всех пробах $La > Nd$; 2) резкий дефицит Ce (экстраполяция по соотношению La и Nd позволяет оценить нормативное значение церия, соответствующее исходному в терригенных породах; выделение церия из морской воды происходит за счет окисления; отношение наблюдаемой концентрации церия к нормативной (Ce/Ce^*) показывает степень потери церия в морской воде и в железо-марганцевых и фораминиферовых илах; для морской воды Ce/Ce^* составляет 0,175—0,232, для железо-марганцевых рудных илов 0,206—0,24, для карбонатных илов 0,148—0,167; таким образом, степень потери Ce в осадках депрессии Бауэр точно соответствует оценкам дефицита Ce в морской воде); 3) по сравнению с континентальными платформенными глинами морская вода и илы отчетливо обогащены средними и особенно тяжелыми лантаноидами (минимум относительной концентрации приходится на Nd и Sm); 4) в илах, как и в глинах континента и морской воде, наблюдается максимальное обогащение иттрием: $Y/\Sigma Gd... ...Lu = 1{,}9 \div 3{,}3$».

«Перечисленные особенности состава TR в рассматриваемых илах и морской воде не оставляют сомнений в источнике обогащения редкоземель-

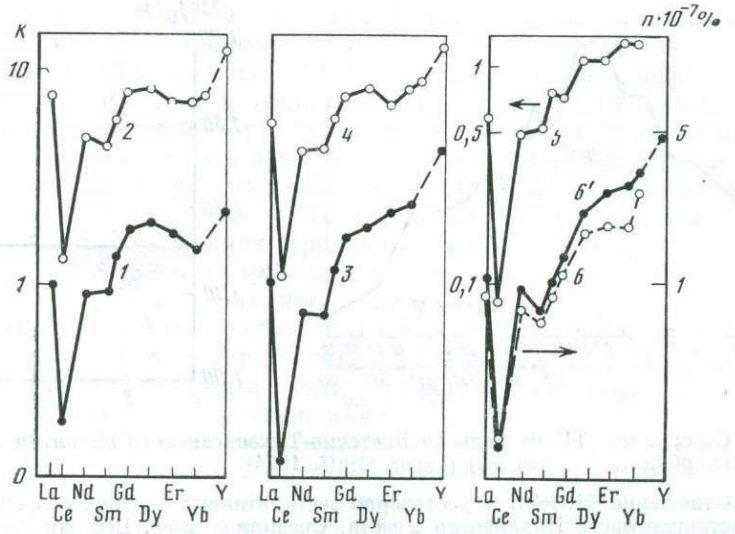
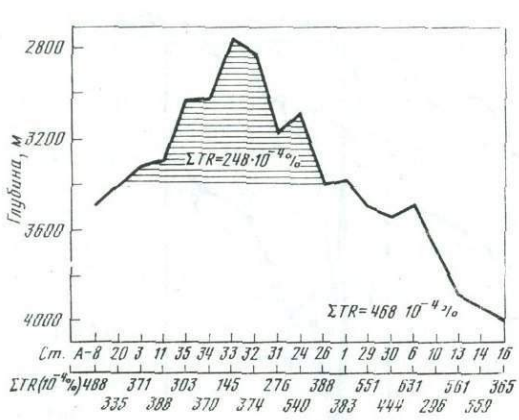


Рис. 10.6. Состав TR илов депрессии Бауэр, нормированный по среднему составу TR в платформенных слоях (Балашов и др., 1974)

1 — Fe—Mn-рудные илы ст. 602-02; *2* — Fe—Mn-рудные илы ст. 576-02; *3* — фораминиферовые илы; *4* — рудные илы ст. 574-01; *5* — карбонатные илы ст. V19-54 (Bender et al., 1971); *6* — вода Тихого океана, *6'* — Атлантического

ными элементами железо-марганцевых и карбонатных осадков западной части Перуанской котловины (так же как и депрессии Бауэр). Эти особенности свидетельствуют о фундаментальном процессе осаждения редкоземельных элементов из морской воды» (Балашов и др., 1974), т. е. о гидрогенном типе накопления. Это заключение можно проверить в настоящее время методом абсолютных масс, в частности сравнением интенсивности накопления TR в депрессии Бауэр и на участке ст. 6175, 6176 и 6177 в северо-западной части Тихого океана, расположенном к северу от Маршалловых островов (Волков, Фомина, 1973; Страхов и др., 1973). По определениям названных авторов, среднее содержание окислов TR в илах здесь составляет $270 \cdot 10^{-4}\%$, а в железо-марганцевых стяжениях $1500 \cdot 10^{-4}\%$ при продуктивности стяжений 7,6 *кг/м²*. При мощности верхнего горизонта от 10 до 20 *см* (в среднем 16,3 *см*), объемном весе его 1,15 абсолютная масса составит 18,8 *г/см²*. Отсюда абсолютная масса окислов TR в современном горизонте будет 5,07 *мг/см²*, а в стяжениях 1,2 *мг/см²*, в сумме 6,27 *мг/см²* или, при переводе в элементарную форму, 4,22 *мг/см²*. Так как длительность отложения современного горизонта на указанных станциях около 100 000 лет, то средняя скорость отложения составит 0,042 *мг/см²* за 1000 лет.

В депрессии Бауэр станции локализованы (по карте абсолютных масс А. П. Лисицына, 1974) на границе градаций < 50 и > 50 *мг/см²* за 1000 лет. Принимая для расчета величину 50 *мг/см²* и среднее содержание TR $620 \cdot 10^{-4}\%$, получаем скорость накопления редкоземельных элементов 0,031 *мг/см²* за 1000 лет, величину, близкую к той, которая была рассчитана для участка к северу от Маршалловых о-вов. Но в этой последней области, как было показано выше, вулканические эксгаляции полностью отсутствуют; редкоземельные элементы выпадают здесь только за счет сноса с континентов в твердой фазе и в растворах. Стало быть, аналогичный генезис имеют и редкоземельные элементы в депрессии Бауэр. Несмотря на несомненное наличие в ней эксгалятивных осадков, вулканические эманации не принимают участия в накоплении в осадках редкоземельных элементов.



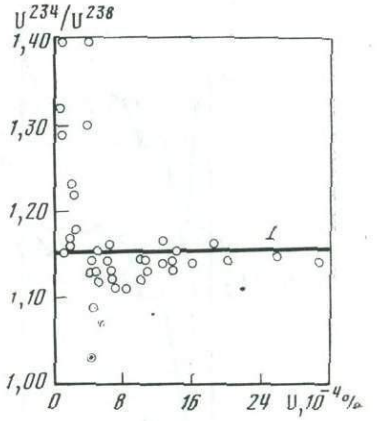


Рис. 10.7. Содержание TR на рельефе Восточно-Тихоокеанского поднятия на 39° ю. ш. (в % на бескарбонатное вещество) (Piper, Graff, 1974)

Рис. 10.8. Отношение $^{234}U/^{238}U$ в достоверно эксгалятивных осадках современных океанов (юго-восточная часть Индийского хребта, Срединное море, Восточно-Тихоокеанское поднятие, Красное море, Аравийский рифт) (Rydell, Bonatti, 1973) (*I* — отношение $^{234}U/^{238}U$ в морской воде)

К такому же выводу пришли Д. Пайпер и П. Граф, анализируя данные по редкоземельным элементам в поверхностном слое осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия на профиле из 19 станций, между меридианами 102 и 115° по 39° ю. ш. Содержания восьми редкоземельных элементов здесь колебались от $145 \cdot 10^{-4}$ до $651 \cdot 10^{-4}$%, причем иттрий в эту сумму не включался из-за отсутствия его определений. Общее среднее по профилю составляет $301 \cdot 10^{-4}$%.

На рисунке 10.7 показано распределение TR в рельефе Восточно-Тихоокеанского поднятия. Видно отчетливое тяготение их к склону хребта и убывание «на макушке». На западном склоне (ст. А-8) $\Sigma TR = 488 \cdot 10^{-4}$%, на «макушке» $248 \cdot 10^{-4}$% (10 станций), на восточном склоне — $468 \cdot 10^{-4}$% (8 станций). В депрессии Бауэр, как мы знаем, ΣTR в среднем равна $620 \cdot 10^{-4}$%, т. е. концентрации их продолжают расти. Для семи образцов, взятых на вершине хребта, был построен спектр элементов и сопоставлен со спектром их в морской воде, они оказались тождественными. «Так как не известно ни терригенных, ни вулканических фаз, которые обладали бы таким же спектром (pattern),— заключают авторы,— то простейшее объяснение факта состоит в том, что TR осаждались непосредственно из морской воды, без уловимого фракционирования» (Piper, Graff, 1974, с. 292). Новым, что удалось сделать Д. Пайперу и П. Графу сравнительно с работой Ю. А. Балашова, является расчет генетических форм нахождения TR в осадке. Результат расчета может быть выражен формулой $301 \cdot 10^{-4}$% / (0,85 + 0 + 0,15), где 0 означает отсутствие гидротермальных редких земель; 0,15 — долю, вносимую организмами; 0,85 — литогенную долю, причем в данном случае кластический компонент почти отсутствует и вся величина возникла за счет осаждения растворенной фазы.

10.4. ГЕНЕЗИС УРАНА В ОСАДКАХ ВОСТОЧНО-ТИХООКЕАНСКОГО ПОДНЯТИЯ

В настоящее время существуют две резко расходящиеся точки зрения на генезис урана в этих отложениях. Сторонники одной считают, что уран на срединных хребтах накапливается в осадке за счет осаждения его из наддонной воды, где концентрация урана довольно значительна. Осадителями

являются, по М. Бендеру с соавторами (Bender et al., 1971) и Ку с соавторами (Ku et al., 1969), коллоидные гидроокислы Fe и Mn. По К. Турекьяну и К. Бертайну (Turekian, Bertin, 1971), уран, кроме того, диффузионно проникает в ил при наличии в осадках океанских хребтов анаэробной среды с повышенным содержанием органического вещества. Подтверждение концепции авторы видят в том, что изотопный состав урана, в частности отношение $^{234}U/^{238}U$ в осадках срединных хребтов близки к этим соотношениям в наддонной воде, где оно составляет 1,15 или ниже за счет распада ^{234}U. Таким образом, уран в отложениях срединных хребтов трактуется названными авторами по своему источнику в качестве экзогенного или гидрогенного. Эксгалятивного урана в них нет.

Иную трактовку предложили Г. Риделл и Э. Бонатти (Rydell, Bonatti, 1973). Собрав всю сумму определений урана в океанах и морях на участках с эксгалятивными осадками, они построили диаграмму, связывающую суммарные содержания с соотношениями $^{234}U/^{238}U$ (рис. 10.8). Из нее видно, что отношения $^{234}U/^{238}U$ у подавляющего большинства подводных металлоносных осадков в областях, где заведомо имеются гидротермальные проявления, близки к соответствующему отношению к нормальной морской воде и чаще всего $< 1{,}15$. Случаи высоких отношений $^{234}U/^{238}U$ единичны и наблюдаются у образцов с очень низким содержанием U, $(0{,}35 \div 3{,}87)\cdot 10^{-4}\%$, в среднем $2{,}1\cdot 10^{-4}\%$. Несмотря на близость изотопного состава U в подводных металлоносных осадках к изотопному составу U морской воды, Г. Риделл и Э. Бонатти все же пытаются доказать, что уран в них гидротермальный. При этом они опираются на определения урана в образцах конденсатов и вод из фумаролл Камчатки и Курильских о-вов, сделанные В. М. Кущовым и В. В. Чердынцевым (1969). Содержания урана оказались здесь весьма изменчивыми, обычно низкими. Изотопные же соотношения менее изменчивые, чем валовые количества урана, в среднем 1,32, т. е. существенно выше, чем в морской воде. Исходя из этих данных, Г. Риделл и Э. Бонатти рассчитали, что при некоторых количественных соотношениях объемов морской воды и гидротерм уран, осажденный из смеси вод различного происхождения, будет обладать изотопными соотношениями, близкими к наблюдающимся в морской воде. Эти расчеты дали возможность Г. Риделлу и Э. Бонатти построить довольно сложную схему геохимии урана на срединных хребтах. Морская вода, просачиваясь по трещинам в базальты и циркулируя в них, теряет уран в более глубоких частях циркуляционной системы, но в более высоких частях (schallower stages) уран может выщелачиваться из базальтовой корки; здесь возникают гидротермальные растворы с аномальными соотношениями $^{234}U/^{238}U$. При осаждении урана эти соотношения могут сохраняться и в металлоносных осадках на морском дне, около выходов гидротермальных источников, но только в том случае, если не будет интенсивного разбавления гидротермального урана ураном нормальной морской воды, соосажденным гидроокислами Fe и Mn. Из схемы вытекает, между прочим, неизбежность значительных вариаций как в общем содержании урана в разных (даже близких) точках осадка по горизонтам, так и изменчивость изотопных соотношений. Первое явление действительно имеет место в природе, второе — нет, как это видно на рис. 10.8.

Несколько иначе рисуется геохимия урана в разрезе колонки GS-7202-35, описанной Г. Риделлом с соавторами (Rydell et al., 1974). Колонка эта длиной 8,5 *м* взята на вершине одного из холмов на северной оконечности Восточно-Тихоокеанского поднятия. Характерной чертой ее является высокое и вместе с тем резко меняющееся по вертикали содержание урана. Среднее его содержание из 17 образцов составляет $10\cdot 10^{-4}\%$ (на натуральный сухой вес) при колебаниях от $2{,}92\cdot 10^{-4}$ до $41{,}48\cdot 10^{-4}\%$. Эта последняя величина является самой крупной из определенных до сих пор в металлоносных осад-

ках океанов. В самом верху колонки $^{234}U/^{238}U = 1{,}12 \pm 0{,}02$; вниз содержание прогрессивно убывает до уровня $1{,}04 \pm 0{,}01$. Максимальное содержание U, равное $41{,}48 \cdot 10^{-4}\%$, находится на уровне 500—505 *см* от верха колонки; заметное обогащение отмечено также на уровнях 32—37 *см* ($12{,}46 \cdot 10^{-4}\%$), 600—675 *см* ($13{,}5 \cdot 10^{-4}\%$) и 700—705 *см* ($17{,}85 \cdot 10^{-4}\%$). Большое содержание урана в колонке сочетается с крайне низким количеством тория.

Особенностью колонки является также то, что геохронология слоя 500—505 *см* по палеонтологическим и по изотопным данным резко расходится. По палеонтологическому признаку (исчезновение Pseudoemiliana lacunosa) возраст слоя 500—505 *см* 350 000 лет, по изотопным данным 90 000—110 000 лет. Это расхождение приводит авторов к заключению, что генезис урана в разных частях колонки разный. В верху колонки много урана, осевшего из морской воды, в низу колонки (ниже 500—505 *см*) уран главным образом гидротермальный, поступивший из глубоких горизонтов Земли в составе кислых карбонатных растворов несколько восстановленного характера. Обилие урана на уровне 500—505 *см* обусловлено дополнительной постседиментационной инъекцией такого раствора, произошедшей в интервале 90 000—110 000 лет назад; аналогичен генезис других слоев колонки, обогащенных ураном.

При большой изменчивости дебита гидротермальных вод, содержаний в них U и отношений $^{234}U/^{238}U$, конечно, могут возникать ситуации, когда изотопные отношения в эксгалятивных осадках будут близки к 1,15. Но такие случаи будут, конечно, лишь редким исключением, общим же правилом должны быть значительные, притом примерно одинаково часто встречающиеся, отклонения как в сторону резкого повышения величины $^{234}U/^{238}U$, так и в сторону ее понижения. Но, как показывает диаграмма (см. рис. 10.8), высокие значения изотопных отношений урана единичны, резко преобладают величины, близкие к 1,15, т. е. к отношению их в морской воде. Поэтому, как и для семейства редких земель, следует принять, что уран в металлоносных осадках современных океанов не вулканогенный, а экзогенный, во всяком случае в основном и решающем. Баланс его форм, вероятно, имеет тот же вид, что для редкоземельных элементов.

Изотопным анализом было показано (Dasch et al., 1971), что Sr в осадках срединных хребтов имеет целиком экзогенное происхождение. Это, впрочем, легко было предвидеть, учитывая изоморфный захват стронция биогенным $CaCO_3$. Свинец, по данным тех же авторов, практически целиком гидротермальный. Это пока единственная количественная оценка эндогенности элементов из числа рассмотренных выше.

10.5. ЭКСГАЛЯТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НА СРЕДИННЫХ ХРЕБТАХ ИНДИЙСКОГО И АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНОВ

Особенности процессов на Восточно-Тихоокеанском поднятии присущи в принципе и другим срединным хребтам и различаются только бóльшими или меньшими деталями. Было бы, конечно, очень интересно выяснить объем и характер этих локальных вариаций Тихоокеанской схемы, но, к сожалению, скудность опубликованных материалов пока не позволяет сделать подробного сравнительного анализа. Поэтому ограничусь кратким изложением имеющихся в литературе сведений.

Определения содержаний элементов в осадках срединного хребта Индийского океана опубликованы К. Бостромом с соавторами (Boström et al., 1969, 1971), М. Бендером и Ц. Шульцем (Bender, Schulz, 1969), наконец, В. Н. Лукашиным (1974). Сведя их вместе, получаем следующую картину, в основе которой лежат определения В. Н. Лукашина (для сравнения приведены также его данные по красной глубоководной глине):

	Al	Ga	Zr	Y	Cr	V	Ni	Co
Осадки срединного хребта (*A*) (19 образцов)	6,6	25	171	258	314	259	400	195
Красная глина (*B*) (15 образцов)	7,8	21	139	84	69	97	207	73
A/*B*	0,84	1,2	1,2	3,0	4,5	2,6	2,0	2,7

По убыли Al в бескарбонатном веществе осадков хребта сравнительно с осадками глубоководной глины можно видеть, что доля эксгалятивного вещества на хребте невелика, что согласуется с низкими значениями железо-марганцево-титанового модуля, показанными на рис. 1.5. Все шесть элементов заметно сконцентрированы относительно красной глины в пределах от 1,2 до 4,5, но их содержания все же нельзя целиком относить за счет примеси эксгалятивного компонента. Нельзя не отметить вместе с тем, что характер обогащения на хребте Индийского океана достаточно отличен от обогащения на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Изумляют чрезвычайно высокие величины содержаний эксгалятивных Cr и V; значительно меньше содержится Ni, Co. К сожалению, В. Н. Лукашин не интерпретирует эти аномалии и потому вопрос об их причине остается открытым.

Большой интерес представляют определения содержаний элементов, выполненные М. Бендером и Ц. Шульцем (Bender, Schulz, 1969) на 12 станциях вдоль срединного хребта Индийского океана. Средние величины их следующие (в 10^{-4}% на бескарбонатное вещество): Co 217, Ni 365, Cu 281, Zn 1350; Mn 1,0%; Fe 5,05%. Отметим, что определения Co и Ni, общие у В. Н. Лукашина и М. Бендера и Ц. Шульца, оказались достаточно близкими, что говорит о достоверности определений и других элементов. По данным А. Горовица (Horowitz, 1970), средние содержания Pb на срединном хребте Индийского океана $822 \cdot 10^{-4}$%, Ag $3{,}15 \cdot 10^{-4}$% и Zn $182 \cdot 10^{-4}$%. Добавим, что, судя по картам, опубликованным К. Бостромом (Boström, 1973), содержания Ba на срединном хребте составляют 0,4—0,8%, тогда как на Восточно-Тихоокеанском поднятии 1,6—6,4%.

Сложнее обстоит дело с Fe и Mn. Если оперировать 17 анализами по всему срединному хребту Индийского океана в целом (из них 5 — К. Бострома и М. Петерсона и 12 — М. Бендера и Ц. Шульца), то среднее значение Fe равно 6,55%, а Mn 0,76% (Страхов, 1974). Но на наиболее активной части хребта, к которой относятся анализы К. Бострома и М. Петерсона (исправленные в пересчете на глинистое вещество), цифры значительно выше: Fe 9,5%, Mn 1,24%, что естественно.

Сопоставим теперь средние валовые (без разделения на терригенную и эксгалятивную части) содержания элементов на Восточно-Тихоокеанском поднятии и срединном хребте Индийского океана (Fe, Mn в %, остальные в 10^{-4}%):

Хребет	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cr	Y	V	Pb	Ag
Тихоокеанский	12,3	3,9	210	615	810	315	36	140	300	152	6,2
Индийский	6,55	0,76	217	365	365	1350	317	258	259	122	3,15

Из 11 сопоставляемых элементов 7 показывают отчетливо пониженные содержания в осадках поверхностного слоя хребта Индийского океана, 3 других (Zn, Cr, Y) резко повышенные и только Co удерживается на одном и том же уровне. Эти отличия спектра элементов и придают осадкам срединного хребта Индийского океана отчетливо выраженный индивидуальный облик. В целом же он хорошо согласуется с ослаблением напряженности эксгалятивной деятельности на этом хребте сравнительно с Восточно-Тихоокеанским, что уже было отмечено выше.

Что касается срединного хребта Атлантического океана, то при еще большей ослабленности здесь эксгалятивной активности уловить ее специфику в химическом облике осадков хребта практически не удается. Так, по шести анализам К. Бострома с соавторами (Boström et al., 1969), на участках с модулем 25—50 среднее содержание Fe в активных точках всего 4,6 %, Mn 0,13%, тогда как среднее за пределами хребта в целом Fe 4,75, Mn 0,26%. А. Горовиц (Horowitz, 1970) для осадков срединного хребта Атлантического океана определил средние содержания (в 10^{-4}%): Pb 57,1, Ag 0,047, Sn 2,17, Tl 2,53, Zn 86,5, тогда как за пределами хребта они составили: для Pb 43,6/38,8; Ag 0,115/0,038; Sn 2,81/3,33; Tl 2,27/2,25; Zn 50,5/96,0 (здесь числитель и знаменатель дают величины (в 10^{-4}%), относящиеся к пространствам соответственно западнее и восточнее хребта). Как видим, наблюдается очень слабая обогащенность осадков свинцом, но она далека от того, что существует на срединных хребтах других океанов; обогащения осадков хребта прочими элементами вообще нет.

В колонке ст. Ламонт 16-36, расположенной на Южно-Атлантическом хребте, как раз посередине пятна с повышенным модулем (30—50) (19°22′ ю. ш., 11°26′ з. д., глубина 3329 *м*) К. Турекьян (Turekian, 1968) определил следующие содержания (в 10^{-4}%): Co 120, Ag 1,01, Ba 4330. Казалось бы, по крайней мере для Co и Ba можно говорить о дополнительном гидротермальном концентрировании в активной точке хребта. Но рассмотрение карт распределения микроэлементов, опубликованных К. Турекьяном и Дж. Имбри (Turekian, Imbrie, 1966), показывает, что высокие содержания Co, порядка $(80—160)\cdot10^{-4}$%, вообще широко распространены в Южной и Северной Атлантике за пределами хребта, т. е. вне влияния гидротерм.

То же можно видеть на карте Ba, опубликованной К. Турекьяном (Turekian, 1965). Из этих сопоставлений видно, что о вулканогенном происхождении Co и Ba в активной точке срединного хребта Атлантического океана, изучавшейся К. Турекьяном, говорить невозможно. И автор прав, когда приходит к заключению об экзогенном происхождении высоких концентраций обоих элементов. «Картина распределения элементов в Атлантическом океане,— пишет он,— вполне объяснима на базе питания материалом, поступающим с континентов» (с. 603). «Это не исключает вулканогенный вынос, но требует, чтобы его наличие и важная роль в отдельных точках были бы обоснованы более сильными аргументами, чем карты распределения» (с. 611). Таких более весомых аргументов пока нет и едва ли они будут найдены, учитывая, что площадь Атлантического океана покрыта огромным числом точек с величиной (Fe + Mn)/Ti, лежащей в пределах до 25, а чаще много ниже (Емельянов, 1975). Так, с замиранием активной тектонической деятельности на срединных хребтах в ряду от Тихого океана к Атлантическому слабеет и качественно бледнеет вынос элементов даже в наиболее активных участках каждого хребта. В этом характерная закономерность геохимического процесса на срединно-океанических хребтах.

Принимая во внимание изложенное относительно реального спектра эксгаляций Восточно-Тихоокеанского поднятия, нужно сказать, что дело сводится в сущности к прогрессирующему ослаблению выноса эксгаляций Fe и Mn, уменьшенные количества которого определяют постепенную убыль концентраций микроэлементов, сорбированных ими из наддонной воды.

10.6. О ХАРАКТЕРЕ ПОСТУПЛЕНИЯ ЭМАНАЦИЙ НА СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТАХ

После работ Н. С. Скорняковой (1964) и особенно К. Бострома с соавторами (Boström et al., 1969) в литературе утвердилось представление, согласно которому геохимические процессы на срединно-океанических хребтах вообще

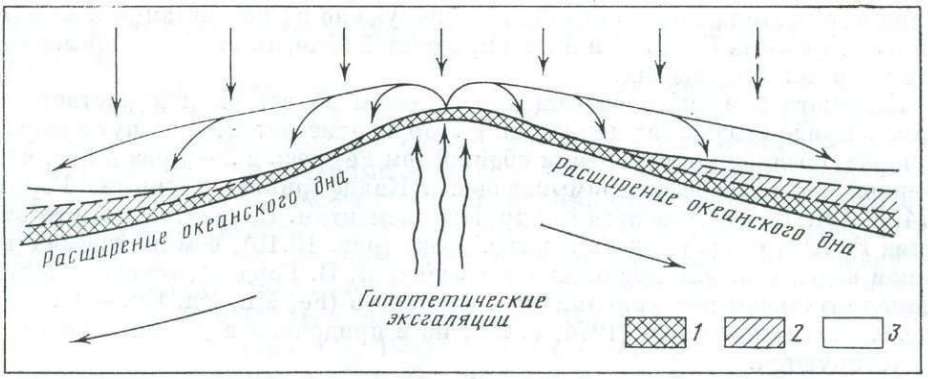


Рис. 10.9. Схема эксгалятивного процесса на Восточно-Тихоокеанском поднятии на меридиональном разрезе по 120—100° з. д. (Boström, Peterson, 1969)

1 — подъем эксгаляций в наддонную воду и осаждение слоя, богатого Fe, Mn и другими элементами; *2* — уменьшение содержания рудных элементов с удалением от поднятия благодаря разбавляющему действию нормальной пелагической (терригенной и биогенной) седиментации; *3* — зона нормального океанского осадкообразования. Верхние стрелки указывают на обычный ход осаждения компонентов, нижние стрелки — на осаждение в глубоких горизонтах, зараженных вулканическими эксгаляциями

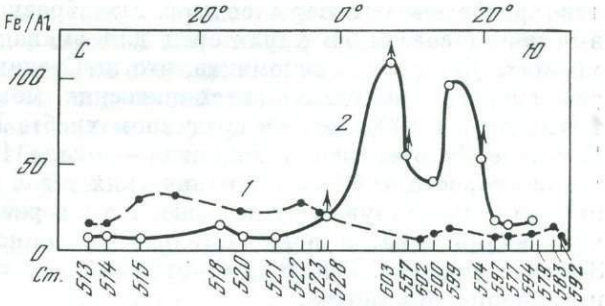


Рис. 10.10. Отношение Fe/Al во взвеси (*1*) и в поверхностном слое донных осадков (*2*) на меридиональном разрезе по 120—100° з. д. через Тихий океан

На ст. 528, 557, 574 и 603 содержание Al в осадках оказалось ниже чувствительности спектрального метода (0,3%), что указано стрелками

и на юго-востоке Тихого океана, в частности, связаны с расширением (spreading) их дна. «Минерализующие эманации возникают, вероятно, в коре или в верхней мантии либо в обеих одновременно» (Boström, Peterson, 1969, с. 427). При этом проводящие пути располагаются в области хребта и только здесь, нигде больше; ими являются расколы, трещины, легкопроницаемые участки хребта. Поступая в наддонную воду, эксгалятивный материал частью оседает вблизи выхода, частью разносится в стороны, отлагаясь на далеком расстоянии от выхода. Эти представления резюмированы К. Бостромом и М. Петерсоном графически на рис. 10.9.

Основная идея схемы — поступление вещества снизу, в виде вулканических эманаций и гидротерм — правильна, но конкретные черты ее мне представляются ошибочными. Это касается прежде всего общей картины поступления и разноса газо-водных растворов. В самом деле, если эти растворы поступают в наддонную воду, проникая в нее на достаточную высоту со дна по вертикали и на большое расстояние в латеральном направлении, то их присутствие в воде должно сказаться частью в повышенном содержании растворенных Fe, Mn, Cu, Co, Ni и других микроэлементов, обогащающих осадки, частью в виде взвешенных гелевых частиц, как это наблюдается, например, в Красном море. В действительности, однако, исследованиями А. П. Лисицына и В. В. Гордеева (1974) и В. В. Гордеева (1974) на меридиональном профиле по 120—100° з. д. как раз на участке эксгалятивных отло-

жений юго-востока Тихого океана не обнаружено ни возрастания концентраций растворенных Fe, Mn, Zn и Cu в придонной воде, ни наличия повышенных количеств их во взвесях.

«Никакого заметного обогащения железом во взвеси и в растворенной форме в придонных слоях депрессии Бауэр не отмечается,— пишут авторы,— наоборот, средние концентрации обеих форм Fe здесь в 2—5 раз ниже, чем в северной части разреза, примыкающей к Калифорнии» (Лисицын, Гордеев, 1974, с. 49). То же относится и к другим элементам. Показательно, что отношение Fe/Al в осадках здесь гораздо выше (рис. 10.10), чем во взвесях наддонной воды, что, как правильно указывает В. В. Гордеев, «свидетельствует о дополнительном поступлении этих элементов (Fe, Mn, Zn, Cu.— *Н. С.*) из эндогенных источников» (1974, с. 22); но в придонной воде эти элементы не констатируются.

Итак, хотя поступление Fe, Mn, Zn, Cu и других микроэлементов снизу, из глубин, на срединном хребте Тихого океана несомненно, нет никаких доказательств того, что они проникают в наддонную воду и, осаждаясь здесь, концентрируются во взвесях, падающих на дно. Как истолковать это противоречие? Мне кажется, единственным способом: отказавшись от привычных, традиционных представлений о способе выноса эксгаляций, основанных на наблюдениях в областях наземных эксплозий.

Здесь горячие газы бурно вырываются из трещин, которые дымят и далеко разбрасывают пары воды с газообразными веществами.Такой способ выделения совсем не характерен для эманаций на срединно-океанических хребтах. Достаточно вспомнить, что на Срединно-Атлантическом хребте океана скорость выделения вулканических металлоносных газов составляет 1,8 *мг/см*^{2} за 1000 лет, на срединном хребте Индийского океана — 3,44, на Восточно-Тихоокеанском поднятии — около 15,56 *мг/см*^{2} за 1000 лет. При такой скорости выброса вулканических газов об их бурном струевом поступлении в наддонную воду не может быть и речи. Это не фумаролы эксплозивного вулканизма, а исключительно медленное спокойное «дыхание недр» Земли — процесс, качественно отличный от того, что происходит при эксплозивном вулканизме.

Но при таком поступлении веществ снизу вверх начинает сильно сказываться другой процесс. Если в глубинах, среди твердых горных пород, выброс газов (или гидротерм), несомненно, идет по системе открытых трещин, постепенно заполняемых осадками, выделяющимися из самих гидротерм, то на самом верху разреза, среди рыхлых известковых илов, система открытых трещин вырождается в систему мелких (вплоть до капиллярных) ветвлений, дополнительно разрыхляющих осадок. В такой системе движение веществ идет не столько вверх, сколько в стороны, в разрыхленный осадок; гидротермы (или эксгаляции) как бы разливаются в нем. Одновременно растворы диффундируют из тонких трещин в собственно осадок и, реагируя здесь с $CaCO_3$, осаждаются в виде окислов (или сульфидов, если в составе гидротерм имеется сероводород). Глубинный материал, выносимый вверх, подходя к границе осадок—вода, как правило, не переступает этой границы, погребаясь в верхних метрах или в десятках метров. При таком механизме поступления он никак не сказывается ни на составе наддонной воды, т. е. концентрациях растворенных в ней Fe, Mn и микроэлементов, ни на количестве взвесей в воде.

Эта схема, кардинально отличная от схемы К. Бострома и М. Петерсона (Boström, Peterson, 1969), базируется на средних скоростях поступления Fe и Mn из глубин Земли. Но локально, в отдельных точках, скорость эксгаляций, как мы видели, резко интенсифицируется. В этих точках, может быть, и происходит выход газов и гидротерм в наддонную воду. Но ведь общая картина порождается средними скоростями, а не этими исключениями, гидрохи-

мическое воздействие которых на наддонную воду еще предстоит проверить и досконально изучить.

Но если гидротермы (или эманации), поступая снизу, «погребаются» в самих осадках, не выходя в придонную воду, естественно ожидать, что это скажется на химическом составе иловых вод в виде обогащения их некоторыми элементами. Чрезвычайный интерес с этой точки зрения представляет работа Д. Бишофа и Ф. Сейлса (Bischoff, Sayles), опубликованная в 1972 г., в которой кратко излагаются результаты изучения состава пóровых вод в осадках 18 станций в северной части Восточно-Тихоокеанского поднятия, в частности на территории депрессии Бауэр; это часть той площади, наддонная вода которой изучалась А. П. Лисицыным и В. В. Гордеевым (1974). Длина колонок достигала 9 *м*. Исследовалось содержание Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^+, SiO_2, Mn, а также pH и Eh в придонной воде и в пóровом растворе. Вычисление средней величины содержаний этих компонентов, сделанное авторами, дало следующие величины (Si и Mn в *мг/л*, остальные — в *г/л*):

	Cl	SO_4	Mg	Ca	K	Si	Mn	pH	Eh.*мв*
Придонная вода	19,34	2,75	1,30	0,40	0,38	6	0,32	7,70	+137
Пóровая вода	19,38	2,70	1,29	0,43	0,40	15,5	1,73	7,48	+146

Из сопоставления величин явствует, что средний состав пóровых вод по главным химическим компонентам в точности воспроизводит состав придонной воды. Но в содержаниях Si и Mn, а также в значениях pH намечаются заметные отличия: кремний и марганец слегка обогащают иловую воду, а pH в ней понижен. В этом можно было бы видеть действие поднимающихся снизу эманаций, если бы не одно обстоятельство. При глубоководном бурении океанского дна, проведенном с б/с «Гломар Челленджер», среди других вопросов изучались также и пóровые воды. И оказалось, что общая соленость этих вод и содержания главных компонентов в них (Cl, K, Na, Ca) в пелагических илах в точности отвечают содержаниям в наддонной воде; концентрации SO_4^{2-} слегка понижены, а содержания Si и Mn повышены; Si в среднем $16 \cdot 10^{-4}$%, Mn $1{,}9 \cdot 10^{-4}$%. Эти изменения приписываются диагенетическим процессам (Страхов, 1971; DSDP, Initial Reports, vol. 1, 1969). Нетрудно видеть, что повышенные концентрации Si и Mn в илах эксгаляционно-осадочной формации Восточно-Тихоокеанского поднятия в точности равны концентрациям в разбуренных осадках начиная от четвертичных до верхнемеловых, на участках океана вне срединного хребта. Эта ситуация, вскрытая первым же глубоким бурением, для пелагических илов подтвердилась и в дальнейшем. Иначе говоря, состав иловых вод в океанских осадках не зависит от тектонической природы участка дна и одинаков на океанском ложе и на срединных хребтах. Более того, в V и VIII томах Initial Reports были описаны в нескольких точках Тихого океана и мощные накопления железных руд в разных горизонтах палеогена примерно по 140° з. д.; вулканогенный их генезис сомнений не вызывает. Но состав пóровых вод в этих рудах остается таким же, как и состав в современных осадках; никакого обогащения железом, марганцем и кремнеземом в них не отмечается.

И вот мы стоим перед парадоксальной ситуацией: подток снизу эманаций на срединно-океанских хребтах не улавливается ни на составе иловых вод, возникающих на хребтах осадков, ни на составе наддонной воды. Как понять это обстоятельство? Мне думается, единственным путем. Из-за крайней медленности пелагического осадкообразования SiO_2, Mn, а равно и другие микроэлементы иловой воды находятся в равновесии с аутигенными твердыми фазами осадка. Крайняя ничтожность масс эманационных компонентов делает невозможным обнаружение их существующей методикой, когда имеют дело с более глубокими горизонтами колонки. В верхних же слоях, куда про-

никает O_2 из наддонной воды, Fe и Mn окисляются и осаждаются, увлекая за собой микроэлементы. Так, медленно, так сказать, невидимкой, проскальзывают снизу вверх эманационные компоненты на средних хребтах, не улавливаясь ни в составе иловых вод, ни в составе наддонной воды и ее взвесях и выдавая себя только обогащением осадков железом, марганцем и микроэлементами.

При изложенном механизме никак нельзя ограничивать поступление глубинных веществ только осевой частью хребта, откуда они, якобы, разносятся на огромное расстояние в стороны, постепенно количественно убывая. На профиле рис. 10.2 не видно такого последовательного убывания. На западном склоне хребта отчетливо вырисовываются три очага накопления эксгалятивного материала с промежуточными минимумами. На восточном склоне — один очаг, после которого происходит действительное уменьшение эксгалятивного компонента в осадках.

Истолковать появление склоновых очагов при допущении питания эксгалятивным материалом только с осевой части хребта невозможно. При этом необходимо считаться еще с другим процессом, протекающим в верхней части илов. Как было показано выше, главная масса микроэлементов в эксгаляционных отложениях, вероятно, не эндогенная, а сорбированная эманационными железом и марганцем из морской, в данном случае иловой, воды. Исчезновение их здесь непрерывно пополнялось диффузией в ил из придонной воды. Таким образом, в верхнем слое осадков имели место два противоположно направленных процесса: один шел внизу, он доставлял практически лишь Fe и Mn в сопровождении ничтожных количеств микроэлементов; второй шел сверху вниз, из наддонной воды в ил, он доставлял главную массу микроэлементов, сорбированных осаждавшимися Fe и Mn. Современный состав «эксгалятивных» отложений на Восточно-Тихоокеанском поднятии — результат совокупной работы двух указанных встречных потоков вещества.

Сказанное означает, что источником эксгаляций был не только срединный хребет, но и точки на склонах его и даже на прилежащем океанском ложе. Станции 75, 77, 81, (см. рис. 10.2) к западу от осевой части хребта и ст. 56 к востоку от него, названные выше «очагами накопления», были как раз такими точками, где, как и в осевой части хребта, происходил подток гидротерм или эксгаляций. Поэтому идею о моноцентризме эксгаляций следует, как мне кажется, заменить представлением о полицентризме разгрузки эксгаляций или гидротерм в юго-восточной части Тихого океана, как это и отражено на профиле. Существующий материал, вероятно, не раскрывает полной картины размещения очагов эксгаляций. Станции в зонах *A* и *C* (см. рис. 10.2) поставлены столь далеко друг от друга, что гарантируют пропуск очагов; их наверняка здесь много больше, чем указывается анализами.

Прекрасным подтверждением сказанного является депрессия Бауэр, расположенная между ст. 56 и 52 профиля, описанного К. Бостромом и М. Петерсоном (Boström, Peterson, 1969). Она имеет вид вытянутого меридионального желоба, ограниченного на востоке Галапагосским поднятием, а на западе — Восточно-Тихоокеанским хребтом. От оси хребта он отстоит примерно на 700 *км* и входит в состав внешней зоны юго-восточной активной области Тихого океана. Дно ее находится ниже критической глубины карбонатонакопления и потому представлено темно-коричневым илом почти без $CaCO_3$. В среднем из семи определений илы содержат 14,1% Fe, 4,60% Mn и микроэлементы (в 10^{-4}%): Cu 910, Ni 820, Zn 330, Co 67, Cr 13, Al 2,31%.

Юго-восток Тихого океана вообще следует считать областью с повышенной проницаемостью дна. Здесь оно представляет собой, выражаясь фигурально, как бы гигантское решето, сквозь многочисленные отверстия которого поступают глубинные вещества. Хребет — только наиболее активный поставщик эксгаляций.

10.7. О ХИМИЧЕСКОМ ТИПЕ ЭКСГАЛЯЦИЙ НА СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТАХ

К. Бостром и М. Петерсон (Boström, Peterson, 1969) не обсуждали вопроса о геохимическом типе подводных эксгаляций, ограничившись указанием на их ювенильность, но другие исследователи касались этого вопроса. Наиболее систематически сделал это Дж. Корлисс (Corliss, 1971). Хотя схема его разработана на материале срединного хребта Атлантического океана, она по сути дела является общей для всех срединно-океанических хребтов. По представлениям Дж. Корлисса, дело обстоит так. При медленном охлаждении океанских базальтов (излившихся на дно? — *Н. С.*) некоторые элементы (Mn, Fe, Co, TR и другие) не полностью входят в решетки твердых фаз, но частично концентрируются в остаточных растворах, которые отжимаются к верхней части магматического тела. Дополнительные количества тех же элементов мобилизуются при вторичных изменениях рано образовавшегося оливина и при возникновении несмешивающихся сульфидов. Принимается, что компоненты, сконцентрированные таким образом близ поверхности горячего магматического тела, занимают интергранулярные пространства, доступные для морской воды, просачивающейся через трещины охлаждающегося тела. При взаимодействии между остаточными растворами (расплавами?) и морской водой и формируются гидротермы и эксгаляции хлоридного типа, поднимающиеся ко дну океана и обогащающие его осадок большим количеством элементов.

Близкие идеи неоднократно излагались другими авторами (Bonatti et al., 1973; Dymond et al., 1973), так что эта схема в западной литературе популярна и распространенна. Мне представляется, однако, схема Дж. Корлисса достаточно умозрительной. Происходящие в магме процессы имеют пассивный характер: магматическая ювенильная вода не формирует ни активных гидротерм, ни эксгаляций; магма эволюционирует так, как будто в ней самой не было потенциальных возможностей для активного выброса летучих компонентов — представление достаточно далекое от того, как ведет себя магма в реальном вулканическом процессе.

Мне думается, что при анализе эксгаляционно-гидротермальных процессов на срединных хребтах следует исходить из наблюдений над химическим составом газовыделений при современном вулканизме. Тогда сразу выясняется несколько важных моментов.

В самом деле, ни алюминий, ни титан не фигурируют в осадке в качестве эксгаляционных компонентов. В свете знаний современных вулканических эманаций этот факт свидетельствует, очевидно, о том, что газо-водные выделения, когда они достигали контакта с морской водой, были достаточно холодны и не принадлежали к числу хлоридных (с температурой свыше 200° С). Не менее характерно отсутствие сульфидов на доступных пока глубинах, до 6 *м* ниже поверхности осадка. Мы вправе заключить отсюда, что эксгаляции в момент контакта с морской водой были лишены сероводорода. Существует только один тип эманаций, которому присущи обе указанные черты,— это мофетты, углекислые гидротермы. Таким образом, известные пока газо-водные выделения на огромном поле юго-востока Тихого океана и на хребтах других океанов (?) к моменту достижения ими верхних слоев осадка были холодными углекислыми вулканическими эманациями типа тех, какие присущи, например, кальдере о. Санторин (Harder, 1960; Бутузова, 1969б). Реальный геохимический спектр эксгаляций, рассмотренный выше, в котором наличествовали по существу лишь Fe и Mn и исчезающе малое количество микроэлементов, полностью отвечает такому заключению.

В более глубоких горизонтах осадочной толщи эманации, несомненно, были горячее и принадлежали, возможно, сульфидно-хлоридному и хлорид-

ному типам. Соответственно и осадки, порожденные этими гидротермами, имеют здесь, вероятно, иной состав сравнительно с составом в поверхностных слоях. Не исключено, впрочем, что за пределами точек, исследованных К. Бостромом и М. Петерсоном, в дальнейшем могут быть обнаружены и поверхностные осадки, обязанные более горячим гидротермам[1]. Мы слишком мало знаем еще о составе эксгаляционно-осадочной формации Восточно-Тихоокеанского поднятия!

С мофеттовым характером эндогенных растворов связано нахождение в известково-железистых отложениях Восточно-Тихоокеанского поднятия аутигенного кальцита, описанного К. Бонатти (Bonatti, 1966), а западнее хребта — аутигенного доломита. Углекислота, выделяемая мофеттами, частично растворяла органогенный кальцит, который позже — при уменьшении CO_2 — вновь выделялся из растворов, образуя кристаллические формы; местами, при повышенном содержании HCO_3^- в растворе, осаждался доломит.

Следы коррозии фораминиферовых раковин сильно распространены в разрезе ст. GS-7202-35 (140°47′ ю. ш., 113°30′ з. д.), расположенной на самой вершине одной из гряд хребта, локализованной вблизи рифтовой трещины; они встречены также на самой «макушке» хребта на ст. Амфитрита-27 (10°33′ ю. ш., 110°52′ з. д.) и Амфитрита-11 (7°28′ ю. ш., 113°32′ з. д.). Еще существеннее, что в осадках депрессии Бауэр восточнее хребта интенсивное растворение $CaCO_3$ имеет место на глубинах около *3500—4000 м*, т. е. критическая глубина карбонатонакопления здесь поднята по крайней мере на 500 *м* выше нормальной (Rydell et al., 1974).

С мофеттовым характером самой внешней части эксгалятивно-гидротермальных потоков хорошо увязывается и очень малая абсолютная интенсивность вулканического газоотделения, измеряемая 1,8—15,56 *мг/см²* за 1000 лет. Ведь мофетты как раз и отличаются малым приносом веществ сравнительно с более горячими стадиями эманационного процесса.

Мофеттовый характер эманаций и весьма слабая подача материала объясняют, почему поверхностный осадок сложен на срединных хребтах только окисными формами металлов. Даже при очень малых содержаниях O_2 в придонной воде (5—6 *мг/л*) и при очень медленном обновлении его вертикальной циркуляцией свободного кислорода все же оказывается более чем достаточно для полного окисления Fe^{2+}, Mn^{2+} и закисных форм других элементов, поступающих к поверхности осадка из глубин.

Итак, громадный — по своей общей массе — эманационный процесс на юго-востоке Тихого океана протекает, так сказать, невидимо, неуловимо для гидрохимии *морской воды и устанавливается только исследованием осадков* — поучительный пример того, как большой эффект достигается длительно действующими ничтожными средствами. Поэтому так трудно дать четкий ответ на простые и неизбежные вопросы: продолжаются ли эксгаляции на Восточно-Тихоокеанском и других хребтах доныне или уже прекратили свое действие? Чтобы углубить специфику поступления глубинных веществ на этих хребтах, целесообразно сравнить его с тем, что наблюдается в рифтовой зоне Красного моря.

Особенность последнего состоит прежде всего в большой интенсивности эманационного процесса. В самом деле, по данным Ку с соавторами (Ku et al., 1969, а), средняя скорость накопления рудных элементов здесь свыше 40 *см*/1000 лет, что составляет 40 000 *мг/см²* за 1000 лет. При объемном весе сухого осадка, равном 0,3, это составит 12 000 *мг/см²* за 1000 лет. Среднее содержание Fe + Mn в осадках 25,7% (Bischoff, 1969); таким образом, накопление рудной массы происходит со скоростью 3000 *мг/см²* за 1000 лет. Это больше чем на два порядка превосходит эксгалятивную седиментацию в Ти-

[1] Это допущение подтвердилось в 1976 г. (см. ниже).

хом океане (15 *мг/см²* за 1000 лет), не говоря уже об Атлантическом и Индийском (соответственно 1,8 и 3,84 *мг/см²*). Но в отдельных точках интенсивность рудного процесса в Красном море еще выше. Так, в скважине 127 Р при скорости седиментации 63 *см*/1000 лет (т. е. 63 000 *мг/см²*) и содержании рудных компонентов здесь 29,4% она достигает 6600 *мг/см²* за 1000 лет.

Интенсивная подача в единицу времени гидротерм в Красном море является причиной их прорыва в наддонную воду и возникновения в нижних ее горизонтах специфического гидрохимического режима. С большой скоростью движения гидротерм в Красном море связана их высокая температура при излиянии в котловинах дна. На значительной глубине, откуда поднимаются глубинные воды, температура их, вероятно, также достаточно высока и на срединных хребтах. Но на длинном пути вверх при медленном движении растворы здесь успевают охладиться и к поверхности дна приходят холодными и сильно обедненными минеральными компонентами. В Красном море, благодаря быстрому движению большими массами, охлаждение гидротерм задерживается, и на дно они изливаются горячими, богатыми железом, марганцем и микроэлементами.

Различие температур неизбежно влечет за собой разницу форм миграции элементов в растворе, а также разный механизм разгрузки вод. Холодные глубинные воды на срединно-океанических хребтах принадлежат типу углекислых мофетт. В Красном море поднимающиеся горячие глубинные воды имеют ясно выраженный хлоридный характер (что типично для горячих гидротерм) и богаты набором элементов. Часть их идет, как считает Р. Бишоф (Bischoff, 1969), в виде хлоридно-сульфатных комплексов, особенно характерных для Zn, Cu, Pb; эти комплексы более растворимы при высокой температуре, менее растворимы при низкой. Кремнезем мигрирует в виде мономера с большой растворимостью.

Большая сложность форм миграции элементов предопределяет и большую сложность механизма их седиментации в Красном море сравнительно с океанами. Не входя в детали этого процесса, разобранного Р. Бишофом, отмечу только, что в рудных осадках рифтовых впадин Красного моря представлены не только окисленные формы Fe, Mn и других элементов, но и сульфидные (пириты, пирротин, сфалерит), карбонатные (родохрозит) и силикатные (железистый монтмориллонит). Минеральный состав настоящего рудного осадка здесь куда многообразнее и богаче того, который известен пока из эксгаляционно-карбонатной формации юго-востока Тихого океана. В этой последней области поэтому можно говорить не о настоящем, а только о зачаточном эмбриональном рудном процессе, создаваемом неуловимым пока гидрохимическим «дыханием» Земли.

Выше было отмечено отсутствие сульфидов в составе эксгаляционных отложений Восточно-Тихоокеанского поднятия. Эта констатация была верна до самого последнего времени, но сейчас требует некоторого ограничения.

В 1976 г. появилась статья Т. В. Розановой, посвященная находкам керолита, пирротина и троилита в осадках котловины Хесса, в 8-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» в 1972 г. Котловина Хесса представляет собой изолированную тектоническую депрессию в осевой зоне Галапагосского поднятия вблизи стыка его с Восточно-Тихоокеанским поднятием (2°12′ с. ш., 101°35′ з. д.). Длина котловины около 11 *км*, ширина 3,7 *км*, глубина 5200—5736 *м*.

Драгирование принесло много обломков базальтов, долеритов, осветленных метабазальтов и базальтовых брекчий с сульфидной минерализацией. Вместе с ними были получены куски илов и биогенных осадков с признаками гидротермального метасоматоза. В частности, куски фораминиферовых илов преобразованы в глыбы керолита (магнезиального силиката), в котором местами развиты хорошо окристаллизованные пирротин и троилит, а местами и

марказит. Куски алевритово-глинистых илов с прослоями песков содержат по слоистости также накопления пирротина и троилита, но в меньшей степени. Гидротермальные растворы просачивались здесь по более проницаемым прослоям песков и от них — по трещинам, перпендикулярным наслоению, в илы. Существенно, что гидрогетит — гетит в илах — соседствует с сульфидными выделениями, не испытывая метаморфизующего воздействия гидротерм и не превращаясь в гематит.

Хотя все находки сделаны в отдельных обломках осадков, принесенных драгой, все же несомненно, что в котловине Хесса впервые для юго-востока Тихого океана констатировано наличие гидротерм не мофеттового, а сульфидного типа с H_2S. Но количество сероводорода в них было ограниченно, что и определило генерацию малосернистых сульфидов. Несомненно, что температура гидротерм в котловине Хесса была выше обычной температуры мофетт для юго-восточной части океана. Но были ли они действительно высокотемпературными (до 450° С), как полагает Т. В. Розанова, считать доказанным пока нельзя.

При дальнейшем изучении эксгаляционных отложений юго-востока Тихого океана вполне вероятны находки и других точек с сероводородными эманациями, в том числе и действительно высокотемпературными. Между широко распространенными гидротермами мофеттового типа и более горячими и интенсивными красноморского типа вероятны все постепенные переходы. Реальная картина эманационной длительности здесь, несомненно, много сложнее, чем это представляется сейчас по ограниченно доступному материалу.

10.8. ТРИ ТИПА ПРОЦЕССОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕЛАГИЧЕСКОЙ ЗОНЕ ТИХОГО ОКЕАНА И ИХ ОТНОСИТЕЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Для более отчетливого представления о роли процессов концентрирования элементов в области срединных хребтов целесообразно сравнить их интенсивность с силой аналогичных, но генетически иных процессов, протекающих в пелагической области океана. Таких процессов два. Один связан с материалом, поступающим с водосборов, и заключается в относительном обогащении пелагических осадков геохимически подвижными элементами за счет большего их заноса в пелагическую область сравнительно с прибрежной зоной; этот процесс был описан в статье автора (Страхов и др., 1973). Второй процесс связан с диагенезом и порождает в пелагических илах Fe—Mn-стяжения. Он известен давно, но до сих пор вещество конкреций считалось гидротермальным, что (после сказанного выше) бесспорно ошибочно.

Интенсивность процессов концентрирования элементов первого типа (*I*) может быть определена путем деления процентных содержаний каждого элемента в пелагической красной глине Тихого океана на процентные их содержания в осадках прибрежной зоны. Интенсивность процесса второго типа (*II*) находится путем деления среднего содержания каждого элемента в Fe—Mn-стяжениях на среднее содержание их в красной глубоководной глине. Интенсивность процесса третьего типа (*III*) вычисляется делением средних содержаний элементов на профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие на среднее их содержание в красной глине. Этот расчет сделан отдельно для профиля в целом (*IIIa*) и для его срединной («макушечной») части (*IIIб*). Результаты расчетов дали следующие величины:

	Cr	Fe	V	Zn	As	Pb	Cu	Ni	Mo	Co	Mn
I	1,15	1,21	1,32	1,74	2,6	3	3,4	3,9	6,1	7,0	7,4
II	0,013	2,1	4,1	3,5	?	9	10,7	22,3	8,7	28,2	31,6
IIIa	0,46	2,1	2,3	1,5	6,6	3,8	2,7	2,9	5,2	2,0	5,3
IIIb	0,7	3,0	3,4	1,8	10	3,0	2,3	2,0	8,0	1,0	8,0

Чтобы упростить сравнение, коэффициенты отдельных элементов в каждом ряду суммированы, и таким образом интенсивность каждого типа процесса концентрирования элементов выражается одной цифрой: для типа *I* она 38,2; для типа *II* 119,2; для типа *IIIа* 34,8; для типа *IIIб* 43,2. Этот простой прием вскрывает факт фундаментальной важности, до сих пор пропущенный исследователями. Концентрирующая роль эксгаляционных процессов на срединном хребте (тип *III*) оказывается весьма близкой, в сущности тождественной, по силе концентрирующей роли процесса фракционирования элементов, поступающих с берега (тип *II*). Это справедливо как для всего профиля через Восточно-Тихоокеанское поднятие, так и для его верхушечной части («макушки»). В то же время диагенетическое концентрирование элементов в пелагиали океанов, формирующее Fe—Mn-стяжения (тип *II*), по своей силе по крайней мере втрое больше эксгалятивного. Этот вывод сохраняет свою силу, несмотря на то, что главная масса микроэлементов в эксгаляционных осадках хребта имеет экзогенный генезис, будучи сорбирована железом и марганцем из морской воды.

Мы сделали все расчеты на примере Тихого океана, ибо только по нему имеются сейчас необходимые данные. Думаю, что повторение расчета для других океанов не изменит полученной картины.

Изложенное показывает проблему влияния вулканизма на геохимию океанских отложений в совершенно новом свете. Впервые получив объективный критерий для распознавания наличия в океанских осадках эксгалятивных компонентов [отношение (Fe + Mn)/Ti], мы смогли достоверно ограничить области проявлений эманационных процессов от областей их отсутствия. Впервые стало возможно уверенно говорить об экзогенности вещества, за счет которого формируются повышенные содержания и даже конкреционные рудные накопления железа и марганца в пелагиали. И впервые же не предположительно и описательно, а расчетом мы смогли оценить роль каждого из тех трех типов процессов концентрирования элементов, которые свойственны пелагической части океана. И оказалось, что наиболее эффективным рудообразующим процессом в современном Мировом океане являются не вулканические эманации, идущие из глубин, как это считается сейчас, а процессы дифференциации и диагенетического перераспределения экзогенного вещества, поступающего с водосборов. Этот вывод является подтверждением неоднократно высказываемой более общей мысли о том, что не магматический, а осадочный процесс является главным рудообразующим и концентрирующим фактором среди других геологических процессов.

2. ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

Глава 11

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СРЕДЫ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ В ДИАГЕНЕЗЕ

Окислительные условия поверхностных природных растворов, к которым следует отнести дождевые, речные, озерные и океанские воды, приводят к тому, что процессы разрушения пород при выветривании на континентах, перенос растворенного и взвешенного вещества в континентальных водотоках и процессы осадкообразования в морских и океанских бассейнах в подавляющем большинстве случаев также происходят в окислительной среде. Это определяет и химические формы миграции элементов в поверхностных условиях Земли, и формы их поступления в донные осадки морей и океанов.

Геохимические процессы в морской воде ограничены сравнительно узкими пределами кислотно-щелочных условий благодаря буферной емкости углекислотной системы ($2HCO_3^- \rightleftarrows CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$), регулирующей величину pH в пределах 6,8—8,4. Для поверхностных морских вод среднее значение pH может быть принято равным 8,0, хотя колебания наблюдаются в пределах от 6,5 до 9,0. Такой, хотя и редко фиксируемый, разброс данных объясняется влиянием скопления морских водорослей в открытом океане, а также спецификой процессов в закрытых заливах и эстуариях (рис. 11.1). Окислительно-восстановительные условия осадкообразования в нормально аэрированной морской воде также достаточно стабильны и характеризуются сравнительно высокой величиной Eh порядка $+0{,}4$ *в*. На рис. 11.1, взятом нами из известной работы Л. Г. Баас-Беккинга с сотрудниками (1963), хорошо видно сгущение точек в области (pH 8 и $Eh = +0{,}4$ *в*) условий, принимаемых в качестве среднего для нормально аэрированных поверхностных вод морей и океанов.

В принципе можно говорить, что окислительные условия в нормальной морской воде создаются и определяются растворенным в ней кислородом. В этом случае величина окислительно-восстановительного потенциала воды должна определяться уравнением:

$$Eh = 1{,}23 - 0{,}059\,pH + 0{,}0145\,\lg P_{O_2}.$$

Однако специальные исследования показали, что колебания в содержании молекулярного кислорода в воде практически не влияют на величину Eh, за исключением случаев очень низкого парциального давления кислорода (рис. 11.2). Эмпирическая зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом воды (Eh) и величиной pH описывается следующим уравнением:

$$Eh = 0{,}810 - 0{,}058\,pH\ (в).$$

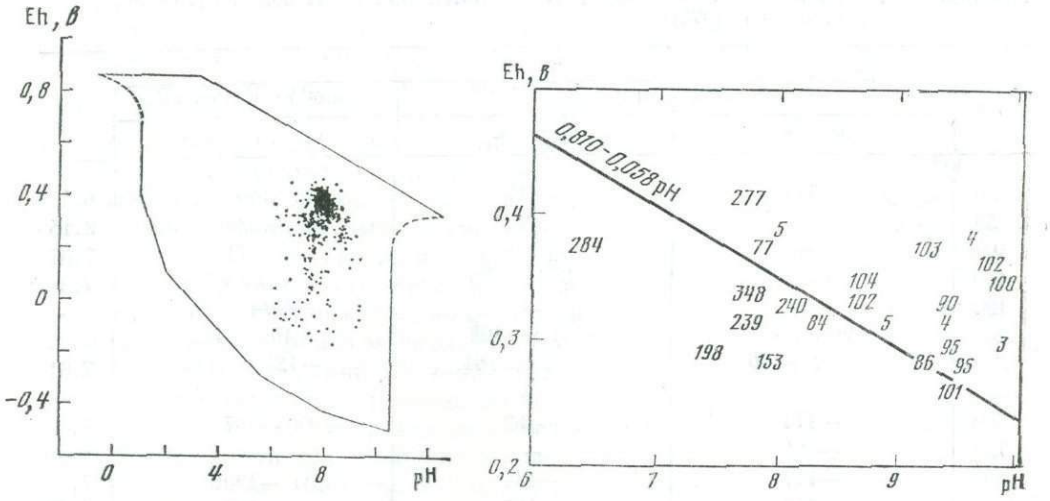


Рис. 11.1. Eh—pH-параметры морских вод (Баас-Беккинг и др., 1963)

Рис. 11.2. Влияние насыщения кислородом морской воды на величину Eh при различных значениях pH (цифры указывают процент насыщения кислородом) (Баас-Беккинг и др., 1963)

По данным Р. Бернера (Berner, 1971), эта зависимость описывается очень сходным образом.

Вопрос об окислительной потенциалопределяющей системе для воды остается открытым. Возможно, это может быть связано с процессами образования и разрушения в воде перекиси водорода, имеющими фотохимическую и биологическую природу. Однако большинство исследователей сходится во мнении, что основной потенциалопределяющей реакции нет, что окислительно-восстановительный потенциал определяется комплексом нескольких обратимых и, возможно, необратимых систем.

Окислительные условия морской среды делают практически невозможным существование таких элементов-индикаторов окислительно-восстановительных условий, как Mn, Fe и S, в состоянии низших степеней окисления. В аэрированной морской воде единственным устойчивым соединением серы является сульфат-ион, а реакции

$$Mn^{2+} + {}^1/_2\, O_2 + 2OH^- \rightleftarrows MnO(OH)_2,$$

$$2\, Fe^{2+} + {}^1/_2\, O_2 + 5H_2O \rightleftarrows 2Fe(OH)_3 + 4H^+$$

сдвинуты в воде океана в сторону образования гидроокиси Fe(III) и гидратированной двуокиси Mn(IV). Именно в виде этих соединений происходит осаждение на дно гидрогенной реакционноспособной части этих элементов. Указанные реакции начинаются еще на водосборах, продолжаются при миграции Fe и Mn в речном стоке, и именно поэтому в реакционноспособной части речной взвеси окисленные соединения железа и марганца преобладают. По данным М. А. Глаголевой (1959), железо в форме FeOOH составляет до 80% реакционноспособного железа рек Черного моря, остальные 20% представлены соединениями Fe^{2+}. Процессы окисления железа продолжаются в морской воде. При седиментации только через 100-метровый слой кислородсодержащей воды Черного моря реакционноспособное железо взвеси нацело окисляется (Севастьянов, Волков, 1965; Волков, Тихомирова, 1966).

Таблица 11.1. Окислительно-восстановительный потенциал и pH вод Черного моря (Скопинцев, 1975)

Глубина, *м*	Eh, *мв*			pH
	данные МГИ		данные Ю. И. Сорокина	
	1955 г.*1	1964 г.*2	1960 и 1964 гг.*3	
0	+395	+413	+402	8,40
50	+404	412	+380	8,15
100	+340	+398	+371	7,87
150	+171÷—26	+376÷—39	+200÷—25	7,84
190	—	—	+90÷—86	—
200	+60÷—101	—21÷—163	+15÷—112	7,84
300	—94÷—176	—116÷—164	—125÷—182	7,81
400	—	—	—185	—
500	—170	—162	—187	7,80
750	—161	—	—	—
1000	—147	—164	—190	7,80
1500	—143	—165	—186	7,72
2000	—200	—172	—196	7,66

*1 Выполнены две станции; батометры металлические, покрытые внутри церезином.
*2 Выполнено пять станций; батометры металлические, новые.
*3 В 1960 г. выполнена одна станция, в 1964 г. — две станции.

Аналогичная картина наблюдается и для марганца, однако количественная оценка ее затруднена из-за значительно меньших концентраций марганца. Другой осложняющий фактор, который нужно учитывать, определяется свойствами самой гидратированной двуокиси марганца, являющейся в силу амфотерности слабой кислотой, которая склонна давать малорастворимые соли с рядом двухвалентных катионов, в том числе и с Mn^{2+}. При окислении Mn^{2+} в растворах и в морской воде, в частности, всегда протекают сопряженные реакции:

$$Mn^{2+} + {}^1/_2\,O_2 + 2OH^- \rightleftarrows MnO(OH)_2 \rightleftarrows H_2MnO_3,$$

$$Mn^{2+} + H_2MnO_3 \rightleftarrows MnMnO_3 + 2H^+,$$

$$MnMnO_3 + {}^1/_2\,O_2 + 2OH^- \rightleftarrows 2H_2MnO_3.$$

Поэтому нахождение во взвеси и осадках Mn только в форме Mn^{4+} является редким частным случаем. Как правило, даже в осадках крайне окисленных (пелагические глубоководные красные глины океанов) и железо-марганцевых конкрециях наряду с преобладающим Mn^{4+} всегда обнаруживается некоторое количество Mn^{2+}, но не в виде самостоятельного соединения, а связанного в виде марганцевой соли марганцеватистой кислоты. Кстати сказать, этот Mn^{2+} значительно легче окисляется, чем ион Mn^{2+} в растворе морской воды (Ярилова, 1940).

Таким образом, при существующих в нормально аэрированной воде величинах pH и Eh содержание Fe и Mn ничтожно как в форме Fe^{3+} и Mn^{4+}, так и в форме Fe^{2+} и Mn^{2+}, поскольку первые контролируются произведением растворимости соответствующих гидроокисей, а вторые высокой величиной Eh.

При создании в морских водах застойных условий, при наличии плотностной стратификации вод, отсутствии активного перемешивания и затруднении аэрации возникают анаэробные условия, которые практически не меняют кислотно-щелочной режим, но характеризуются резким изменением окисли-

тельно-восстановительных условий, выражающимся в уменьшении величины Eh. Наиболее ярким и известным примером анаэробных условий, существующих в наддонной воде, является Черное море. В этом бассейне нормальный кислородный режим вод существует только в верхнем 100-метровом слое. Ниже этого горизонта содержание кислорода быстро уменьшается, а с глубины 125—175 *м* в воде появляется сероводород. Соответственно изменяется и окислительно-восстановительный потенциал воды Черного моря (табл. 11.1).

Результаты измерений Eh показывают, что потенциал остается практически неизменным в верхнем 100-метровом слое, затем очень резко изменяется с высоких положительных значений (близких к +0,4 *в*) до нулевых и отрицательных; далее, ниже 500 *м*, величина Eh устойчиво низкая и изменяется в сравнительно узких пределах, —0,18 ÷ —0,20 *в*. Между верхним кислородным и нижним сероводородным слоями воды в Черном море наблюдается *промежуточный слой смешения*, где в предельно низких концентрациях сосуществуют кислород и H_2S. Мощность этого слоя переменная и измеряется несколькими десятками метров (табл. 11.2).

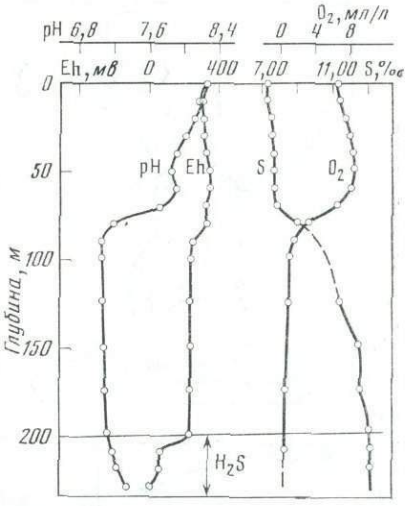


Рис. 11.3. Распределение pH, Eh, солености и растворенного кислорода по вертикали воды Готландской впадины (координаты 57°21′ с. ш., 19°57′ в. д.) (Manheim, 1961a)

Принципиально такой же характер изменения величины окислительно-восстановительного потенциала наблюдается и в других (более мелкого масштаба по сравнению с Черным морем) случаях развития анаэробных условий в наддонной воде. На рис. 11.3 показано изменение параметров воды Готландской впадины Балтийского моря по данным Ф. Мангейма (Manheim, 1961a). Здесь также хорошо выражена стратификация вод и резкое изменение окислительно-восстановительного потенциала. Следует заметить, что сероводородное заражение во впадинах Балтики возникает периодически, так же как появление свободного H_2S в придонных слоях воды в Азовском и Каспийском морях, над осадками шельфа высокопродуктивных районов океана у берегов Перу и Чили, у берегов юго-западной Африки.

Во всех перечисленных случаях это не связано с резкими изменениями условий осадкообразования, с увеличением количества органического вещества, поступающего в осадки. Основной причиной появления сероводорода

Таблица 11.2. Окислительно-восстановительный потенциал, растворенные кислород и сероводород в промежуточной зоне Черного моря (Скопинцев 1975)

Глубина, *м*	Eh, *мв*	O_2, *мл/л*	H_2S, *мг/л*	Глубина, *м*	Eh, *мв*	O_2, *мл/л*	H_2S, *мг/л*
100	+352	0,35	0	170	—125	0	0,59
110	+420÷+246	0,26	0	180	—133	0	0,72
120	+395÷+176	0,22	0	190	—131	0	0,88
130	+295÷—71	0,16	0,07	200	—136	0	0,92
140	+162÷—109	0,09	0,18	205	—136	0	1,11
150	—52÷—132	0,04	0,36	250	—143	0	1,31
160	—80÷—116	0,02	0,46				

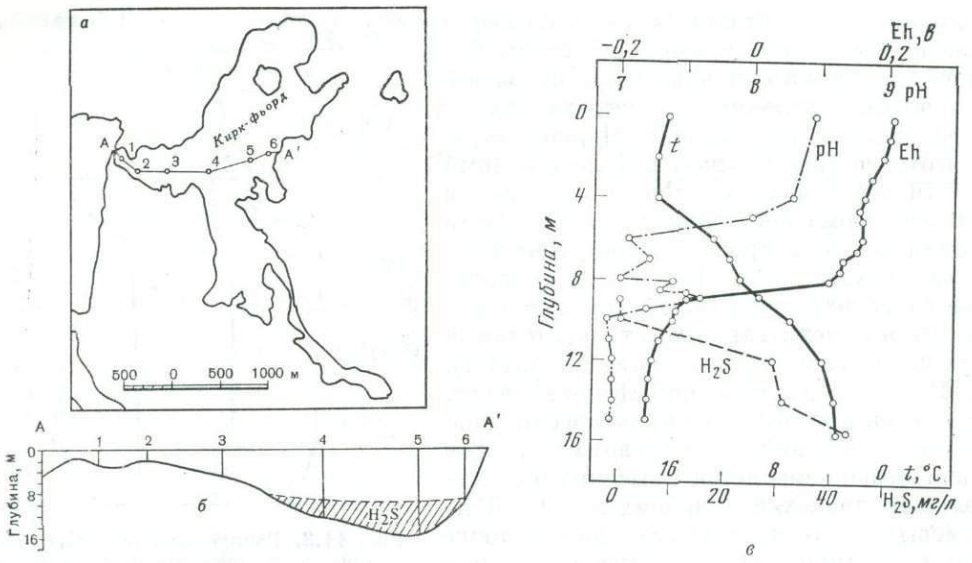


Рис. 11.4. Схема Кирк-фиорда (*а*), глубины профиля (*б*) и вертикальное распределение температуры, Eh, pH и H_2S на ст. 5 (*в*) (донные осадки имеют pH 7,1, Eh = —170 *мв*) (Manheim, 1961b)

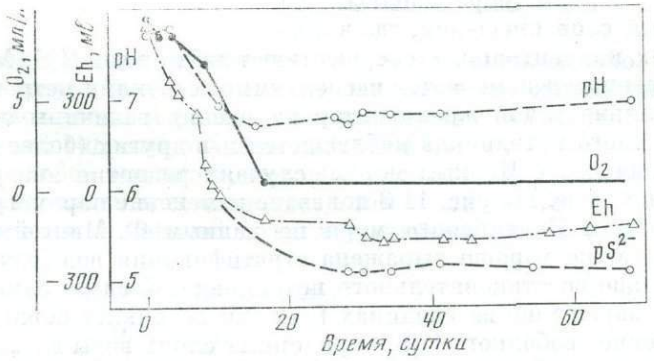


Рис. 11.5. Изменение физико-химических условий в наддонной воде от аэробных к анаэробным в модельных опытах (Halberg et al., 1972)

в наддонной воде является возникновение плотностной стратификации вод, создание застойных условий, быстрое исчерпание запаса кислорода в воде и возникновение анаэробных условий, благоприятных для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Другими словами, во всех известных случаях анаэробная среда в воде создается по причинам чисто физическим.

Можно привести еще один пример резкого изменения физико-химических условий в наддонной воде. Наличие сероводородного заражения в некоторых фиордах Скандинавии известно давно. Один из таких фиордов — Кирк-фиорд — был изучен специально (Manheim, 1961b) (рис. 11.4). Из данных рис. 11.4, *b* видно, что резкое падение окислительно-восстановительного потенциала и смена окислительных условий в воде на восстановительные (с появлением H_2S) происходит в слое мощностью 2—3 *м*.

О том, насколько быстро нормальный кислородный режим и окислительная среда в наддонной воде изменяются на анаэробный восстановительный, можно судить по данным экспериментальной работы Р. Хальберга с соавто-

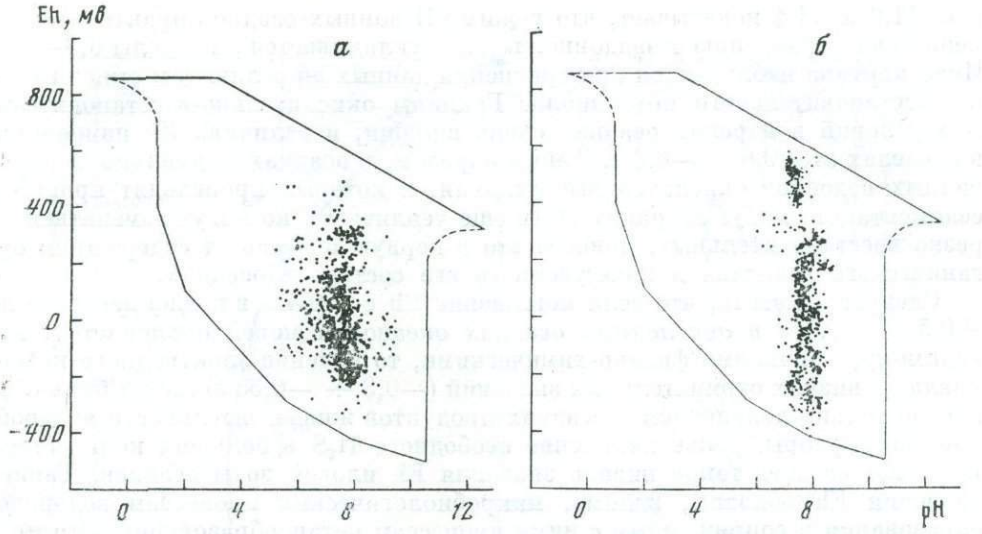


Рис. 11.6. Eh—pH-параметры прибрежных морских осадков (*а*) и осадков открытого моря (*б*) (Баас-Беккинг и др., 1963)

рами (Hallberg et al., 1972). Сущность эксперимента заключалась в изолировании площади дна с помощью ящика из органического стекла размером 40 × 4 0 × 40 *см*, погружаемого открытой стороной на 10 *см* в осадок. Внутри изолированного объема воды имелись механическая мешалка и датчики pH, Eh, O_2, t^0, pS^{2-}, позволявшие вести автоматическую запись изменения этих параметров во времени. Кроме того, в стенке ящика имелась резиновая мембрана, через которую с помощью шприца отбиралась вода для изучения изменения других гидрохимических параметров. На поверхности осадков, где проводился эксперимент, до начала его ясно виден окисленный слой, окрашенный в буровато-коричневый цвет гидроокислами железа (и марганца?).

Результаты эксперимента показаны на рис. 11.5. Из данных рисунка видно, что имитация застойных явлений в придонной воде приводит к быстрому исчерпанию ресурса O_2, падению величины Eh, созданию анаэробных условий и появлению свободного H_2S. Изменяются и другие гидрохимические параметры воды, в частности увеличивается содержание соединений азота и фосфора. Продолжительность описанного эксперимента 70 дней, однако основные изменения, интересующие нас, потребовали всего 15 дней. За это время не только был полностью восстановлен поверхностный окисленный слой осадков (цвет поверхностного слоя из буровато-коричневого стал черным за счет образовавшегося сульфида железа), но и свободный H_2S вышел в наддонную воду.

Следует подчеркнуть, что случаи анаэробных, как правило, сероводородных, условий в наддонной воде морей и океанов, хотя и встречаются довольно часто, имеют сугубо локальное распространение и в большинстве своем временный (даже сезонный) характер. Океан в целом хорошо «вентилируется», наддонная вода содержит достаточное количество кислорода даже в пределах подавляющего большинства глубоководных желобов для создания и поддержания окислительной обстановки от поверхности океана до дна.

Представляет интерес сравнить, как меняются окислительно-восстановительные условия и режим pH в осадках океана по сравнению с наддонной водой. На рис. 11.6 приведены данные Л. Г. Баас-Беккинга с соавторами (1963) для прибрежных осадков и открытого моря (океана). Сравнение

рис. 11.6 и 11.1 показывает, что режим pH донных осадков практически не меняется по сравнению с наддонной водой и укладывается в пределы 6,8—8,4. Иная картина наблюдается при сравнении данных по величинам окислительно-восстановительного потенциала. Границы окислительно-восстановительных условий в морских осадках очень широки, и величина Eh изменяется в пределах от +0,6 до —0,3 *в*. Таким образом, в осадках нормально аэрированных водоемов окислительные условия, в которых происходят процессы седиментации, могут сохраниться (и еще усилиться), но могут измениться до резко восстановительных. Зависит это в первую очередь от содержания органического вещества и качественного его состава в осадках.

Следует заметить, что если повышение Eh с +0,4 *в* в наддонной воде до +0,5 ÷ +0,6 *в* в окисленных осадках океанов и морей объясняется, по-видимому, причинами физико-химическими, то падение электродного потенциала до низких отрицательных значений (—0,3 ÷ —0,35 *в*) может быть объяснено только появлением в осадках продуктов жизнедеятельности анаэробной микрофлоры. Даже появление свободного H_2S в больших количествах не может создать такие низкие значения Eh иловой воды осадков. Такие значения Eh обязаны, видимо, микробиологическим процессам водородообразования и сопряженным с ними процессам метанообразования. Эти процессы микробиологической природы реально осуществляются в осадках морей и океанов, содержащих повышенные количества органического вещества.

Предельно низкие величины Eh (менее —0,2 *в*) никогда не наблюдаются на поверхности осадков океана. Обычно они создаются в ходе диагенетических преобразований в толще отложений. Свежеобразованный донный осадок представляет собой термодинамически неуравновешенную систему с бóльшим или меньшим запасом энергии, определяемым в общем случае содержанием органического вещества. Вместе с органическим веществом в донные отложения поступают неорганические вещества в окисленном состоянии. Начальные этапы диагенеза осадков представляют, по определению Н. М. Страхова (1960), «стадию физико-химического уравновешивания первичных компонентов осадка». Одним из наиболее ярких примеров такого уравновешивания в раннем диагенезе осадков являются окислительно-восстановительные процессы, интенсивность которых определяется содержанием органического вещества в свежеобразованном осадке, а также степенью его разложения и метаморфизации в ходе седиментации через толщу вод океана. Окислительно-восстановительное состояние осадков на поверхности дна и в толще их определяется соотношением органического вещества и окисленных форм элементов.

Окислительно-восстановительный потенциал достаточно четко характеризует уровень восстановленности осадков. Величины Eh, превышающие +0,4 *в*, указывают на окисленный характер осадков и характерны для пелагических красных глин океана, содержащих менее 0,5% (чаще даже менее 0,3%) $C_{орг}$ и значительное количество соединений Fe^{3+} и Mn^{4+}. Осадки этого типа окислены на всю изученную толщу, и величина их Eh, сравнительно постоянная по вертикали, может достигать значений +0,6 *в*. В противоположность этому в прибрежных терригенных и биогенно-терригенных осадках, где содержание органического вещества повышено (более 1% $C_{орг}$), восстановительные процессы, захватывающие Mn, Fe и даже SO_4^{2-}, проявляются даже в поверхностных слоях, что регистрируется величиной Eh. Для таких осадков величина Eh поверхностного слоя может опускаться до значений —0,1 *в*, а в толще их падать до предельно низких значений (—0,3 ÷ —0,35 *в*), наблюдаемых в современных отложениях морей и океанов. Между указанными крайними случаями окисленных и восстановленных осадков в океане располагается переходная область, где на поверхности отложения имеют окис-

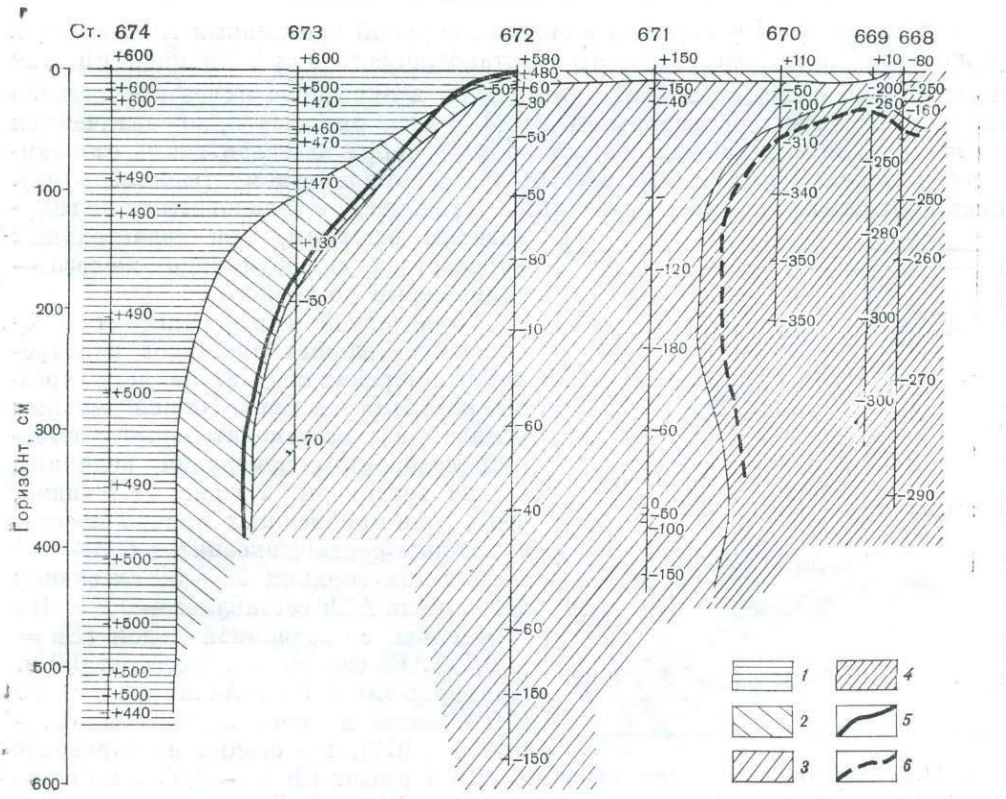


Рис. 11.7. Величины Eh (*мв*) на профиле от берега в пелагиаль тихоокеанских осадков, прилегающих к Калифорнийскому заливу (Розанов и др., 1976)

1) более +400; *2*) +400 ÷ 0; *3*) 0 ÷ —200; *4*) менее —200; *5* — граница распространения сульфатредукции; *6* — граница распространения свободного H_2S в осадках

ленный характер и высокую величину Eh до +0,6 *в*, в толще протекают восстановительные процессы и величина Eh в нижних слоях отложений уменьшается до —0,2 *в*, а осадки содержат свободный сероводород. Осадки этой промежуточной зоны характеризуются невысоким содержанием органического вещества (05—1% $C_{орг}$).

Сказанное выше можно проиллюстрировать данными по восточному окончанию трансокеанского профиля (Тихий океан) у берегов Мексики (рис. 11.7) (Розанов и др., 1976). Западнее ст. 674 располагается зона сплошь окисленных пелагических глубоководных красных глин, где величина Eh не опускается ниже +0,5 *в*. Такая же картина изменения окислительно-восстановительных условий с удалением от берегов океана в пелагиаль наблюдается и на западном побережье Тихого океана у Японии (Волков и др., 1973). По данным М. Хартмана с сотрудниками (Hartmann et al., 1976), аналогичным образом изменяются окислительно-восстановительные условия на поверхности и в толще отложений в Атлантическом океане у берегов северо-западной Африки.

На рисунке 11.8 показано расположение станций в Тирренском море, осадки которого по окислительно-восстановительным условиям относятся к переходному типу и характеризуются слабым развитием восстановительных процессов под верхним окисленным слоем (Волков и др., 1975, 1977). Как и в осадках океана (см. рис. 11.7), в Тирренском море с удалением от берегов мощность окисленного слоя с величиной Eh $>$ +0,5 *в* возрастает

(рис. 11.9, *а—в*). И в морях, и в океанах верхний окисленный слой осадков резко отличен от подстилающего восстановленного как величиной Eh, так и содержанием $Fe^{3+}_{реакц}$ и $Mn_{вал}$ (последний в окисленном слое представлен главным образом соединениями Mn^{4+}). Наконец, они визуально различаются по цвету. Для окисленных отложений характерна цветовая гамма от оранжевого через бурый и коричневый к темно-коричневому (шоколадному). Восстановленные осадки имеют обычно серые цвета с зеленоватым или голубоватым оттенком, при значительных количествах моносульфида железа — темно-серый до черного.

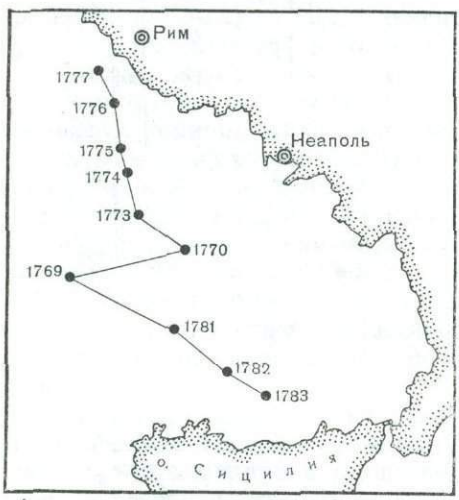


Рис. 11.8. Схематическая карта станций с расположением изученного профиля в осадках Тирренского моря

Характерной чертой окислительно-восстановительных процессов в современных морских осадках является чрезвычайно быстрая смена окислительных условий на восстановительные с высоким градиентом изменения величины Eh по вертикали. Из рис. 11.7 видно, что в зоне прибрежных сильно восстановленных осадков океана (ст. 668—670) в пределах верхних 20— 30 *см* скачок потенциала ΔEh составляет ~0,2 *в*. По сравнению с наддонной водой (Eh = = 0,4 *в*) ΔEh еще выше и достигает 0,6 в. Примерно такой же величины градиент наблюдается и в зоне переходных осадков (ст. 672), где осадки на горизонте ~20 *см* имеют Eh = —0,05 *в* по сравнению с Eh = 0,58 *в* в поверхностном слое (0—1 *см*). Даже в случае верхнего окисленного слоя значительной толщины (до 50—60 *см*, см. рис. 11.9, *б*) на границе с восстановленными осадками скачок Eh в 0,5 *в* наблюдается в слое мощностью 15—20 *см*.

Таким образом, по сравнению с окислительно-восстановительными условиями в наддонной воде, где зона смешения измеряется метрами (~30 *м* в Черном море, 2—3 *м* в Кирк-фиорде), смена окислительных условий в осадках на восстановительные происходит в пределах слоя в несколько дециметров. Это связано с интенсивным развитием восстановительных процессов в осадках, обязанным повышенному содержанию органического вещества и богатой микрофлоре, а также отсутствию активного перемешивания в иловой воде. Все процессы взаимодействия и обмена между сосуществующими по вертикали отложений слоями окисленных и восстановленных осадков осуществляются только благодаря диффузионному переносу вещества и энергии.

В такого рода осадках с наибольшей силой проявляются противоречия между окислительной средой осадкообразования, существующей в нормально аэрированных бассейнах, и крайне восстановительными условиями, возникающими в осадках в ходе диагенетических преобразований, вызываемыми процессами бактериального разложения органического вещества. Понижение окислительно-восстановительного потенциала осадков до предельно низких значений свидетельствует, что ни в иловой воде, ни в твердой фазе практически не остается компонентов-окислителей — система осадков приходит к равновесию, и достигается это тем быстрее, чем больше органического вещества переходит в осадки.

Существуют в современном океане условия, где осадок приходит в равновесие со средой еще в водной толще и в ходе диагенеза практически не

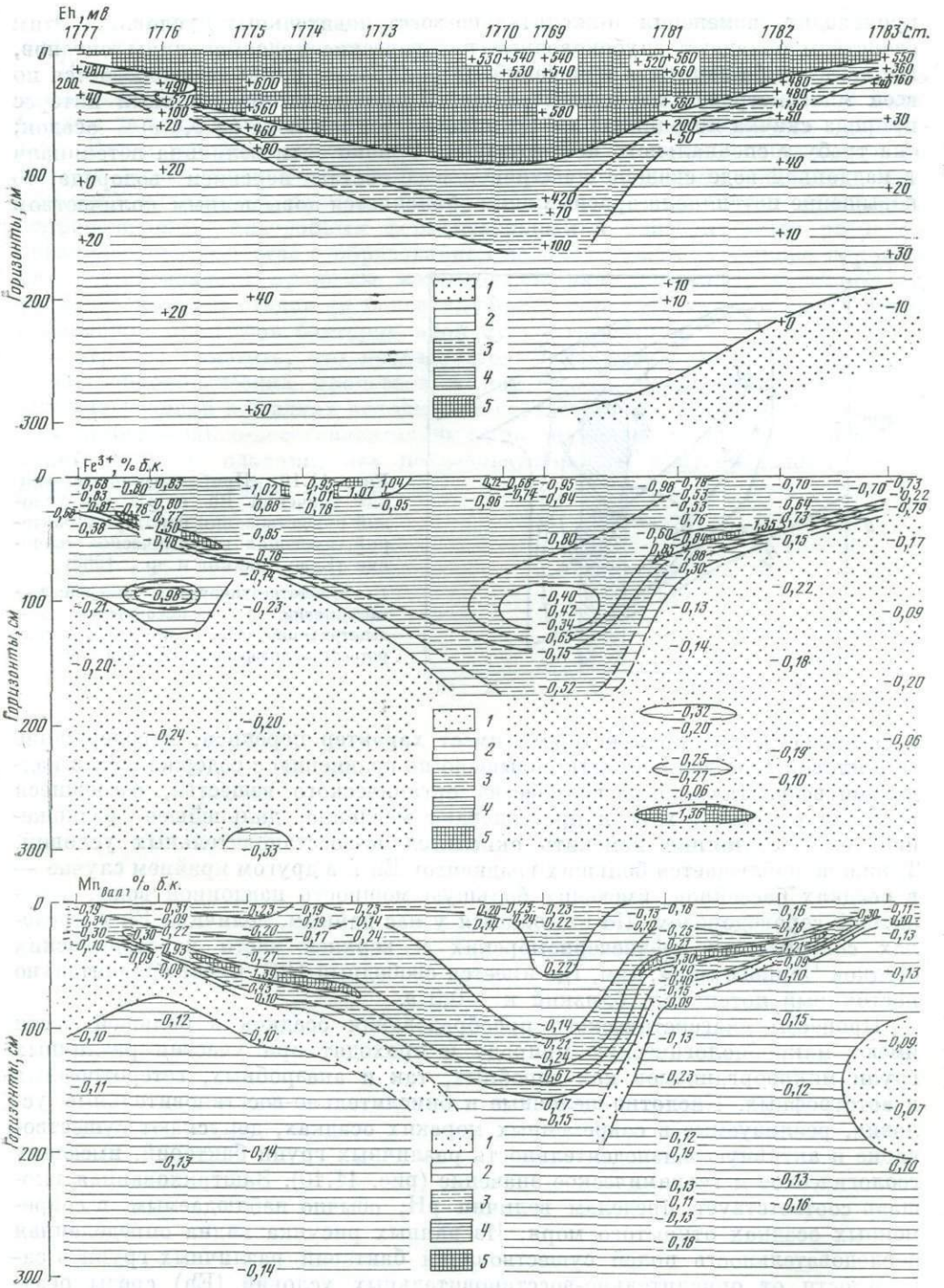


Рис. 11.9. Распределение по профилю отложений Тирренского моря величины Eh (*а* и содержание в осадках Fe^{3+} (*б*) и $Mn_{вал}$ (*в*) (в % в пересчете на бескарбонатное вещество)

а: *1*) < 0; *2*) 0—50; *3*) 50—250; *4*) 250—500; *5*) > 500;
б: *1*) <0,25; *2*) 0,25—0,50; *3*) 0,50—0,75; *4*) 0,75—1,00; *5*) >1,00;
в: *1*) <0,1; *2*) 0,1—0,2; *3*) 0,2—0,5; *4*) 0,5—1,0; *5*) >1,0

происходит изменения окислительно-восстановительных условий. Этим свойством обладают глубоководные пелагические красные глины океанов, где каких-либо заметных изменений Eh (+0,5 ÷ +0,6 *в*) не наблюдается по всей многометровой изученной толще. Представляет безусловный интерес природа скачка потенциала на границе наддонная вода (+0,4 *в*) — осадок; она требует специального исследования. Однако если величина потенциала в наддонной воде связана с наличием в ее составе перекиси водорода, то повышение потенциала красных глин объясняется повышенным количеством

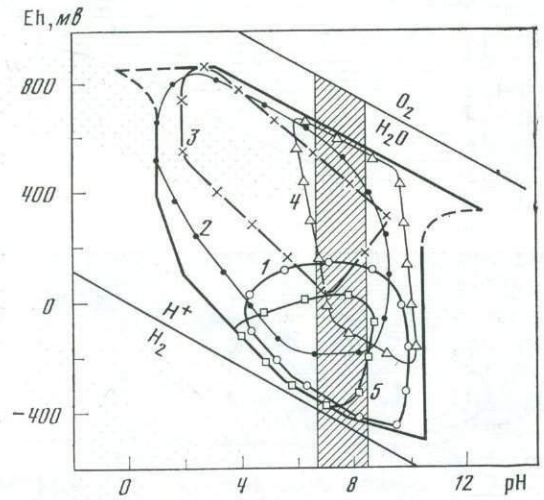


Рис. 11.10. Приблизительные «поля» значений Eh и pH для условий существования некоторых бактерий, имеющих геохимическое значение (Баас-Беккинг и др., 1963)

1 — сульфатредуцирующие бактерии; *2* — тиобактерии; *3* — железобактерии; *4* — денитрифицирующие бактерии; *5* — гетеротрофные анаэробные бактерии

марганца(IV), двуокись которого имеет характер перекиси, и содержание ее в иловой воде должно быть повышено по сравнению с содержанием в наддонной воде. Ничтожные количества органического вещества, имеющиеся в красных глинах, хотя и претерпевают медленное дальнейшее разложение, не в состоянии изменить окислительно-восстановительных условий. Также не наблюдается больших градиентов Eh и в другом крайнем случае — в осадках бассейнов, имеющих большую мощность наддонной воды, зараженной сероводородом. По имеющимся у нас данным, величина Eh в пределах современных древнечерноморских и верхней части новоевксинских осадков Черного моря, там, где имеется свободный H_2S, имеет сравнительно постоянный потенциал, близкий к —0,3 *в*.

Процессы диагенетического преобразования осадков в большей части имеют микробиологическую природу и проходят при участии различных групп микроорганизмов как аэробных, так и анаэробных, гетеротрофных и автотрофных. Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, реализуемые в современных морских осадках, допускают существование и активную жизнедеятельность различных групп бактерий, имеющих геологическое и геохимическое значение (рис. 11.10). Заштрихованная площадь соответствует пределам величин pH, обычно наблюдаемым в современных осадках открытого моря. Из данных рисунка видна определенная последовательность полей существования бактерий различных групп в зависимости от окислительно-восстановительных условий (Eh) среды осадков.

Такая смена группового состава бактериальной микрофлоры с переходом от окислительных условий к восстановительным и включение в геохимический процесс с изменением условий новых групп бактерий довольно хорошо согласуется с изменениями, наблюдаемыми в реакционноспособной части минерального и органического состава донных осадков. Здесь также

можно наблюдать определенную последовательность превращений компонентов из окисленной формы в восстановленную.

По мере развития восстановительных условий в осадках с углублением в их толщу в первую очередь исчезает свободный кислород в иловой воде. Следом за этим начинается восстановление Mn^{4+} до двухвалентного состояния. Затем восстановлением захватывается Fe^{3+} и железо переходит в закисную форму. Следующим этапом в анаэробных условиях (сначала в микрозонах) начинается процесс бактериального восстановления сульфатов, сопровождаемый анаэробным ферментативным и бактериальным распадом органического вещества с образованием водорода и метана. Однако наибольшей интенсивности процессы метанобразования достигают, по-видимому, на более поздней стадии (в более глубоких горизонтах отложений) после ослабления процессов бактериальной сульфатредукции.

Нетрудно заметить, что последовательность и стадийность химических и микробиологических процессов и изменения окислительно-восстановительных условий в осадках находятся в соответствии с величинами нормальных окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих реакций. Другими словами, эта последовательность предопределена термодинамически и вполне логична.

Глава 12

ИЛОВЫЕ ВОДЫ

В процессе осадкообразования придонные воды захватываются осадками и проникают в них на большие глубины. Так, в океанах на глубине более 600 *м* от поверхности дна содержание воды все еще около 30%. Вместе с водой в осадки переносится и масса растворенных в ней солей. При этом содержание многих микрокомпонентов в иловых водах увеличивается на один, два и более порядков по сравнению с морской водой и достигает в ряде случаев промышленных концентраций. Какова дальнейшая судьба этих вод и захороненных вместе с ней веществ, что с ними происходит со временем — представляет не только теоретический и общепознавательный интерес, но имеет и практическое значение, так как морские и океанские осадки занимают 70% площади Земли, а в период морских регрессий часть их остается на континентах. Иловые воды морей и воды континентов, например пластовые, различны по составу, а в то же время в пластовых водах концентрируются некоторые элементы, генезис которых связан с морем. Долгое время эти положения не находили объяснений. В современных морских осадках, которые рассматриваются как первоначальная форма образования осадочных пород, иловые воды являются источником элементов для формирования новых минералов и в то же время средой, где в результате взаимодействия системы вода — осадок образуются как новые минералы, так и новые типы вод.

Отдельные элементы, входящие в состав иловых вод, являются индикаторами палеохимии, индикаторами геохимических условий образования полезных ископаемых и т. д. Все это заставляет расширять и углублять исследования иловых вод. Особый интерес вызывает эта проблема в связи с возможностями, предоставляемыми глубинным бурением.

Обширность проблемы и в то же время небольшой объем главы заставили автора сильно ограничить фактический материал. Здесь используются собственные данные, полученные по материалам советских экспедиций на НИС «Витязь», «Академик Курчатов», «Дмитрий Менделеев», «Михаил Ломоносов», а также результаты исследований ученых США, полученные в океанах при выполнении программы глубинного бурения на судне «Гломар Челленджер».

В результате первых систематических исследований в окраинных морях были сформулированы основные закономерности процессов, которые приводят к формированию иловых вод определенного, отличного от морской воды, состава (Шишкина, 1955, 1957а, б, 1958, 1961; Шишкина, Быкова, 1966). Позднее иловые воды изучались в открытых районах Тихого, Индийского и Атлантического океанов. Исследования проводились на меридиональных профилях большой протяженности в Тихом и Атлантическом океанах, а также на широтном профиле через океаны (Шишкина, 1959а, б, 1972; Шишкина, Быкова, 1962). Были изучены иловые воды в осадках глубоководных Курило-Камчатском, Японском, Японском, Марианском желобов и Филиппинской котловины (Шишкина, 1966а).

В обобщенном виде накопленный к 1968 г. материал в основном вошел в книгу «Геохимия морских и океанских иловых вод», вышедшую из печати в 1972 г. В последующие годы были продолжены исследования

в океанах, где иловые воды в большом комплексе геохимических работ изучались на профиле, пересекающем весь Тихий океан от берегов Японии через атолл Уэйк к берегам Калифорнии. Но основное внимание в эти годы уделялось изучению иловых вод на шельфах и склонах океанов, особенно в районах высокой биологической продуктивности. В иловых водах, помимо основного солевого состава, изучались закономерности распределения, миграции и накопления фосфора, фтора, иода, мышьяка и других элементов. Полученная информация расширяет и углубляет наши прежние представления о метаморфизме иловых вод, связанном с обогащением осадков органическим веществом, а также о процессах диагенетического минералообразования как результата взаимодействия системы вода—осадок. В настоящее время проводятся исследования иловых вод металлоносных осадков в районах разломов, рифтовых зон, где можно ожидать гидротермальных проявлений.

Представленный в отдельных частях главы материал, рассматривающий отдельные элементы и их распределение в различного типа осадках и при разных физико-химических условиях, не равноценен как в отношении количества полученной к настоящему времени информации, так и ее осмысливания. Наши знания об элементах основного солевого состава иловых вод верхней толщи осадков и закономерностях его изменения основаны на многолетних природных и модельных исследованиях. То же относится к геохимии галогенов в иловых водах и осадках. Биогенные элементы — фосфор, кремний — в иловых водах изучались во многих водоемах, и полученные данные обобщены разными авторами (Бруевич, 1956; Бруевич, Зайцева, 1958, 1960, 1964; Emery, Rittenberg, 1952; Emery, 1954, 1960; Шишкина, Быкова 1966; Шишкина, Батурин, 1973). Значительно меньше сведений имеется о боре (Красинцева, Шишкина, 1959; Тагеева, Тихомирова, 1962).

Работы же по изучению распределения в иловых водах океанов мышьяка, лития, рубидия, железа, марганца, цинка, меди и т. д. только начаты, поэтому приводимые в главе сведения для некоторых элементов являются, вероятно, первыми (As), для других одними из немногих имеющихся в литературе и обсуждение их носит предварительный характер.

12.1. МЕТОДЫ

Выделение иловых вод проводилось в лаборатории судна по мере поступления образцов, обычно в течение 1—3 дней после подъема колонок. До выделения образцы осадков хранились в герметически закрытых полиэтиленовых банках в холодильнике при температуре 1—2° С. Из каждого образца иловые воды отжимались в два сосуда. Один хранился до последующих исследований в стационарной лаборатории герметически закрытым в холодильнике, из другого пробы отбирались на борту судна для определений ингредиентов, изменяющихся при хранении, а также некоторых контрольных определений, в частности хлора (хлор в одном и том же образце иловой воды определяют немедленно на борту и спустя 3—4 месяца в лаборатории на берегу).

В последнее время методы и аппаратура для выделения иловых вод были модернизированы. Теперь используют пресс-формы диаметром 7,5 *см*, выполненные из титана с плексигласовым вкладышем. Выделение иловых вод осуществляют при постепенном повышении давления до ~100 *кг/см*^{2} при охлаждении пресс-форм с осадком до температуры, близкой к температуре в осадках in situ (4—5° С). Для фильтрации иловой воды при выходе ее из прессформы применяют мембранные фильтры с порами 0,4 *мкм* производства ЧССР.

Схема установки для четырех прессов марки «Физприбор» с охлаждением представлена на рис. 12.1. Охлаждающую смесь, состоящую из льда и воды,

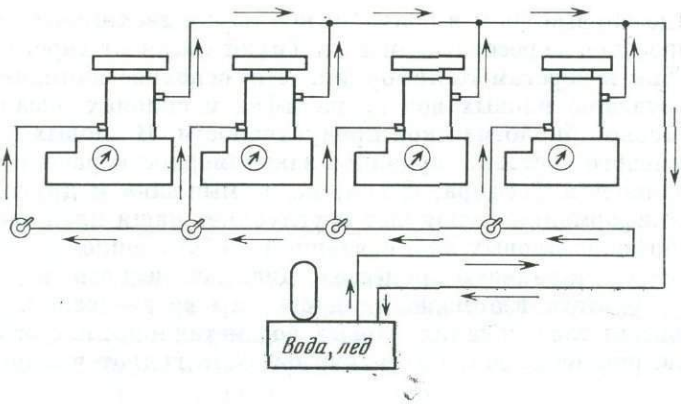


Рис. 12.1. Схема охлаждающей системы при отжиме иловых вод

подают в металлический распределительный канал с четырьмя отводами, снабженными кранами. Из канала смесь при помощи резиновых шлангов подводят к рубашкам пресс-форм. Металлические рубашки с двумя штуцерами для подвода смеси (нижний) и отвода ее (верхний) напаяны на титановые пресс-формы. Через верхний штуцер охлаждающую смесь отводят в общий шланг и сливают в резервуар помпы. Подачу смеси осуществляют при помощи станочной помпы марки «ПА-22», подключенной к распределительному щиту (Шишкина, Цветков, 1978).

Влияние температуры отжимания на концентрацию отдельных элементов в иловых водах было впервые обнаружено. П. Мангельсдорфом (Mangelsdorf et al., 1969). Определения этого эффекта для различных элементов солевого состава иловой воды были затем повторены многими американскими исследователями в связи с существенной разницей температур у дна и в глубоких слоях осадков, получаемых при бурении (Bischoff et al., 1970). Результаты для одних и тех же элементов у разных авторов отличались, что объяснялось неоднородностью минералогического состава взятых образцов. Детальный анализ полученных результатов был сделан в связи с исследованиями в Карибском море (Sayles et. al., 1973а) и обобщенные результаты приведены Ф. Сайлесом и Ф. Мангеймом в обзорной работе (Sayles, Manheim, 1975) (табл. 12.1).

Методы определения галогенов и элементов основного солевого состава в иловых водах и осадках были подробно изложены ранее (Шишкина и др., 1969; Шишкина, 1972).

Фосфор и кремний в иловых водах определяют фотометрическими методами (Murphy, Riley, 1962; Mullin, Riley, 1955) в разработанной нами модификации для малых объемов проб.

Бор в иловых водах и осадках ранее был определен колориметрическим и объемным методами (Красинцева, Шишкина, 1959). В настоящее время бор определяют спектральным аэрозольно-искровым методом. Пробу иловой воды объемом около 5 *мл* диспергируют пневматическим способом в искровой разряд через сквозной канал нижнего угольного электрода (Железнова и др., 1976).

Мышьяк определяют методом, описанным А. А. Резниковым и др. (1970), с изменениями, введенными нами с учетом специфики морских и иловых вод.

Литий, рубидий, марганец и цинк определяют в одной пробе (4—5 *мл*) после ее разбавления в 3 раза дистиллированной, пропущенной через ионообменную колонку, водой. Определение выполняется методом атомной абсорбции на приборе «Сатурн». Железо, медь и никель определяют в пробах

Таблица 12.1. Средние величины температурных эффектов *1

Элемент	Скважина 147, глины и мергель (17 проб)	Скважина 148, глины и мергель (21 проба)	Скважина 149, известковистые илы (12 проб)	Скважина 149, кремнистые биогенные илы (7 проб)
		Главные элементы *2		
K	+18	+24	+16	+12
Na	+0,9	+1,3	+1,0	+0,5
Ca	—	−6,5	−3,1	−1,0
Mg	−7,3	−7,3	−3,1	−1,4
		Микроэлементы		
B	+30	+16	—	+7 (по всей скважине)
Si	+26	+41	+27	—
Sr	−19	−7	0,0	—
Li	−3(?)	0,0	—	0,0 (по всей скважине)

*1 Для получения величин температурного эффекта (процент изменения) пробы отжимались при 22—24 и при 4° С. Приведенные величины являются средними для всех проб каждой скважины. Положительные значения — обогащение в результате нагревания; отрицательные — обеднение.

*2 Для SO_4^{2-} и Cl^- существенных изменений не обнаружено (< 0,5%).

объемом не менее 80 *мл*, которые подкисляют перегнанной соляной кислотой до pH 2. После экстракции определение заканчивают методом атомной абсорбции (Шишкина и др., 1979) [1].

Величины pH измеряют при помощи комбинированного стеклянного электрода ЭСКЛ-0,5, в котором роль сравнительного выполняет хлор-серебряный электрод.

Окислительно-восстановительный потенциал измеряют при помощи платиновых электродов (пластины площадью 1 $см^2$), впаянных в стекло. В качестве электрода сравнения используют хлор-серебряный электрод, Eh которого по отношению к водородному электроду составляет 201 *мв* (20° С).

Влажность осадков определяют высушиванием в термостате до постоянного веса при 105° С.

12.2. МАКРОСОСТАВ ИЛОВЫХ ВОД

Открытый океан. Пелагические осадки океана — красные глины, биогенные кремнистые и карбонатные — отличаются химическим и минералогическим составом и характеризуются малым содержанием органического вещества и низкой скоростью седиментации. Малое количество и устойчивость достигшего дна органического вещества способствуют созданию стабильной физико-химической обстановки в осадках, характеризующейся высокой степенью окисленности (Eh +500 ÷ + 600 *мв*) и близкой к нейтральной реакцией среды. В иловых водах поверхностных осадков и в верхней 10-метровой толще этих осадков наблюдались только небольшие колебания концентраций элементов, составляющих основной солевой состав, не изменяющие в целом тип воды. Таким образом, макросостав иловых вод открытого океана в течение сотен тысяч и миллионов лет практически не менялся и был идентичен воде современного океана.

[1] Определения Mn, Fe, Cu, Zn, Li и Ni выполнены на борту НИС «Дмитрий Менделеев» А. М. Кизяковым под руководством В. В. Гордеева.

Глубоководное бурение позволило проникнуть в слои осадков, залегающие на сотни метров от поверхности дна, вплоть до мелового, в отдельных случаях юрского возрастов, и получить таким образом представление о характере иловых вод 100—150-миллионного возраста.

С целью обсуждения достигнутых к настоящему времени результатов исследования иловых вод, полученных в разное время, разными методами и разными аналитиками, приводим некоторые результаты в табл. 12.2. В ней сопоставлены данные анализов иловых вод осадков, полученных советскими научно-исследовательскими судами при помощи трубок разных конструкций, с данными анализов иловых вод осадков глубоких горизонтов, полученных при бурении на судне США «Гломар Челленджер». Приведенные колонки и скважины взяты по возможности поблизости друг к другу в Индийском и Тихом океанах (рис. 12.2).

При рассмотрении и анализе результатов, приведенных в табл. 12.2, необходимо учитывать влияние температурного эффекта отжимания (см. табл. 12. 1) и принимать во внимание следующее.

1. Приведенные в таблицах концентрации макрокатионов Na, K, Ca и Mg в иловых водах под влиянием температурного эффекта отжимания могут быть выше (для Na и K) и ниже (для Ca и Mg), чем концентрации in situ, на величины, указанные в табл. 12.1.

2. На протяжении исследований 10-метровой толщи осадков влияние температурного эффекта отжимания для всех слоев одинаково, так как температура в осадках в пределах этих глубин практически одинакова и равна придонной. В связи с этим наблюдаемые в иловых водах по вертикали изменения концентраций элементов по сравнению с содержанием их в поверхностном слое и придонной воде, если они выходят за пределы аналитических погрешностей, должны рассматриваться как результат влияний природных процессов.

3. При рассмотрении данных для иловых вод глубоких горизонтов, полученных при бурении, необходимо иметь в виду естественное повышение температуры с глубиной, оцениваемое в 4—5° С на каждые 100 *м* (Manheim, Watterman, 1974; Sayles, Manheim, 1975). Следовательно, на глубинах около 500 *м* в осадке температура будет примерно равна температуре отжимания иловых вод в лаборатории, поэтому влияние температурного эффекта отжимания для образцов с этих глубин компенсируется. На бо́льших глубинах в осадках, где температура вследствие температурного градиента по отношению к придонной значительно повышена, процессы взаимодействия воды и осадка будут отличаться от тех, что наблюдаются в верхней толще осадков. В настоящее время химические процессы для системы морская вода—осадок при высоких температурах пристально изучаются. Некоторые совместные исследования были начаты в 14-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» Дж. Бишоффом и О. В. Шишкиной.

4. При анализе результатов изучения иловых вод шельфов влияние температурного эффекта отжимания много меньше, так как температура осадков in situ 14—15° С, а температура отжимания в лаборатории прежняя (20—22° С).

Результаты, сведенные в табл. 12.2, показывают, что в общих чертах основной солевой состав иловых вод как верхней толщи осадков, так и глубоких горизонтов в представленных колонках Тихого и Индийского океанов практически не менялся в течение последних 50—60 миллионов лет. Более детальное рассмотрение этих результатов с учетом всех возможных погрешностей, связанных с отбором проб, отжиманием, аналитической процедурой и влиянием температурного эффекта отжимания, позволяет отметить некоторые тенденции в поведении отдельных ингредиентов.

Хлорность иловой воды в поверхностных осадках и по вертикали слабо

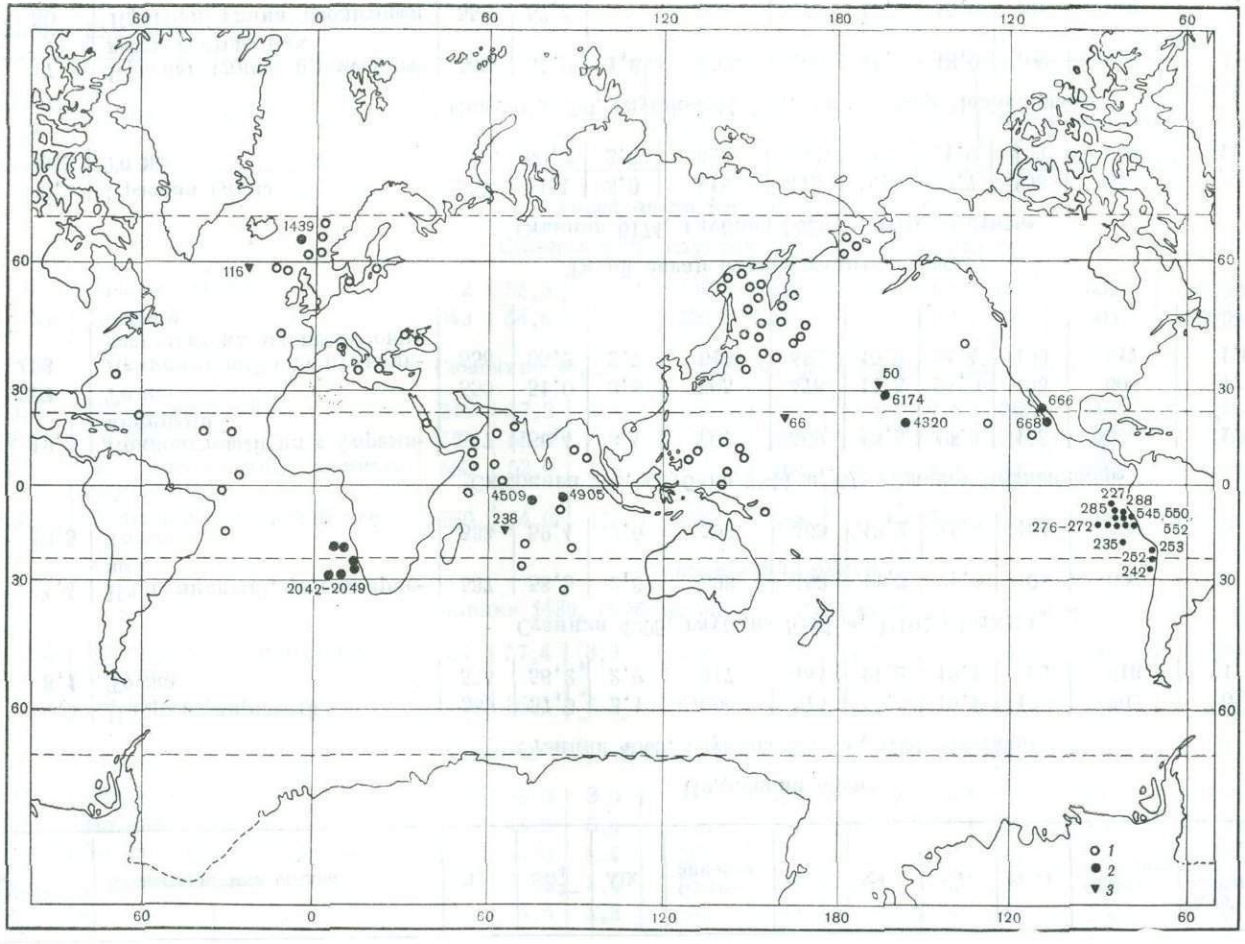


Рис. 12.2. Схема расположения станций

1 — станции, где иловые воды были исследованы и описаны ранее; *2* — станции, где результаты исследования приведены в настоящей главе; *3* — станции б/с «Гломар Челленджер»

Таблица 12.2. Химический состав иловых вод (в *мг-экв/кг*) открытых районов океана

Горизонт, *м*	Характеристика осадка	Cl^-	SO_4^{2-}	Alk	Сумма анионов	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма катионов	Хлорное отношение $\frac{Cl}{19{,}35}$, *г/кг*	Автор
					Индийский океан							
					Станция 4609, глубина 5370 *м*, НИС «Витязь»							
0,5	Ил радиоляриевый	539	57,9	2,1	600	470	10,4	19,1	103	602	0,988	Шишкина, 1972
8,1	То же	555	58,2	2,9	617	485	14,2	19,1	98	616	1,016	
					Станция 4905, глубина 5186 *м*, НИС «Витязь»							
1,4	Ил глинистый, радиоляриевый	537	58,5	2,6	599	463	11,3	21,3	106	602	0,984	То же
10,5	То же	533	59,4	2,6	596	463	13,2	21,5	101	599	0,976	
					Скважина 238, глубина 2844 *м*, б/с «Гломар Челленджер»							
19,5	Кокколитовый ил с фораминиферами	547	56,4	3,4	607	469	10,5	19,0	108	606	1,003	Sandstrom, Gieskes 1974, p. 799
263	То же	550	51,0	3,8	605	478	11,5	24,0	93	606	1,008	
498	Кокколитовый ил с вулканическим стеклом и цеолитовым песком	558	55,2	2,7	616	482	10,7	21,4	103	617	1,022	
					Тихий океан (северо-восточная часть)							
					Станция 6174, глубина 5926 *м*, НИС «Витязь»							
0,2	Красная глина	554	61,1	3,0	618	478	15,9	20,7	103	618	1,015	Шишкина и др., 1973
6,5	То же	565	60,3	2,6	628	482	18,0	21,9	106	628	1,035	
					Скважина 50, глубина 4487 *м*, б/с «Гломар Челленджер»							
7	Красная глина, примесь известковистого ила	547	54,6	1,6	603	460	11,5	18,0	109	598	1,003	Sayles, Manheim, 1975, p. 109
30	Красная глина цеолитовая	550	57,4	—	—	466	12,0	15,6	108	602	1,019	

Таблица. 12.2 (*окончание*)

Горизонт, *м*	Характеристика осадка	Cl^-	SO_4^{2-}	Alk	Сумма анионов	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма катионов	Хлорное отношение $\frac{Cl}{19{,}35}$ *г/кг*	Автор
	Тихий океан (северо-западная часть)											
	Станция 4325, глубина 5120 *м*, НИС «Витязь»											
0,5	Красная глина	542	55,3	1,8	600	467	10,2	19,0	106	602	0,993	*Шишкина, 1972*
2,8	То же	543	54,6	1,9	600	473	10,9	19,5	99	603	0,995	
	Скважина 66, глубина 5293 *м*, б/с «Гломар Челленджер»											
18	Ил кремнистый	544	57,2	2,8	604	467	11,8	19,6	108	606	0,997	Sayles, Manheim, 1975, p. 109
82	То же	553	55,6	1,9	610	468	10,1	20,2	104	602	1,013	
124	Ил кремнистый, немного карбонатного	553	52,6	2,8	608	464	9,1	22,2	104	599	1,013	
191	Вулканокластический песок	550	54,0	1,5	605	458	7,9	27,2	108	601	1,008	
	Атлантический океан											
	Станция 1439, глубина 3450 *м*, НИС «Михаил Ломоносов»											
0,4	Ил глинистый, примесь карбонатного	551	57,4	3,9	612	472	11,9	21,5	107	612	1,010	Шишкина, Быкова, 1966
7,8	Ил глинистый, однородный	552	55,3	6,9	614	477	12,2	20,0	105	614	1,012	
	Скважина 116, глубина 2893 *м*, б/с «Гломар Челленджер»											
15	Мергель	545	53,0	3,0	601	466	11,0	22,0	103	602	0,998	Sayles, Manheim 1975, p. 113
115	Ил известковый	544	45,2	3,4	593	467	10,0	24,0	92	593	0,997	
216	То же, присутствует H_2S	547	46,0	4,4	597	473	10,2	25,8	87	596	1,003	
460	Ил известковый	549	37,8	3,4	590	476	8,6	32,2	72	589	1,006	
686	То же	554	28,8	2,3	585	472	7,0	40,4	57	576	1,015	

Примечание. Пересчеты данных для скважин 238, 50, 66, 116 в *мг-экв/кг*, сведение суммы анионов и катионов, определение хлорности по данным хлорного отношения сделаны нами.

колеблется в пределах неизбежных погрешностей. Общая минерализация иловых вод исходя из приведенных в таблице величин суммы анионов и катионов испытывает небольшие колебания, но близка к минерализации воды современного океана (1210 *мг-экв/кг*). В иловой воде скважины 238 на глубине 500 *м* она увеличивается менее чем на 2%, в скважине 66 на глубине ~200 *м* остается практически той же. Постоянство общей минерализации иловой воды осадков открытого океана показывает, что все рассматриваемые ниже изменения отдельных ингредиентов происходят в рамках постоянства суммарной концентрации, слабое увеличение одних компенсируется уменьшением других. Концентрация сульфатов в иловых водах верхней толщи осадков в ряде случаев немного повышена, в более глубоких слоях, напротив, немного понижена.

Наблюдаются небольшие и не систематические изменения концентраций натрия и калия в сторону увеличения и магния в сторону уменьшения, что можно отнести за счет влияния температурного эффекта отжимания. Следует отметить увеличение, превышающее влияние температурного эффекта отжимания, концентрации калия в иловых водах по вертикали как в верхней толще осадков (ст. 4609, 6174), так и на глубоких горизонтах (скважина 50, глубина 30 *м*; скважина 66, глубина 18 *м*). На еще более глубоких горизонтах (ст. 66, 116), напротив, происходит четко выраженное понижение содержания калия. Как увеличение концентрации калия в иловых водах по вертикали, так и тем более понижение его концентрации с глубиной не могут быть вызваны влиянием температурного эффекта отжимания, а являются результатом процессов, протекающих в осадках. Переход калия в иловые воды возможен в процессе подводного выветривания полевых шпатов и других калийсодержащих минералов; уменьшение содержания является результатом захвата калия при образовании новых минералов, главным образом глинистых (Шишкина, 1972).

Для кальция наблюдается постоянство концентраций в поверхностных иловых водах и по вертикали в верхней толще отложений. Если принять во внимание действие температурного эффекта, отрицательного для этого элемента, то его концентрация в иловых водах должна была бы быть соответственно понижена. Возможно, концентрация кальция, как и сульфатов, в иловых водах повышается в результате выщелачивания $CaSO_4$ из глинистого материала осадков, например, в иловых водах ст. 4905 и 6174, где действительно немного повышена концентрация обоих ингредиентов. Это повышение содержания кальция могло компенсировать понижение содержания в результате действия температурного эффекта. На бо́льших глубинах содержание кальция в одних случаях немного понижается (ст. 50), в других возрастает (ст. 66). Повышение содержания Ca очень слабо выражено и сопровождается тенденцией к понижению концентраций Na и K при практическом постоянстве содержания Mg, т. е. изменение содержания всех катионов происходит в направлении, противоположном действию температурного эффекта и вызвано процессами in situ.

Определенный интерес вызывают наблюдаемые в иловых водах пелагических осадков низкие, ниже чем в океанской воде, величины щелочного резерва ($< 2{,}4$ *мг-экв/кг*). Необходимо вспомнить, что в условиях слаборазвитых диагенетических процессов в пелагических осадках даже небольшие изменения в самом комплексе главных ионов иловой воды, естественно, затрагивают и щелочной резерв. Однако анализ причин в конкретных случаях очень затрудняется тем, что величины щелочного резерва на порядок ниже величин концентраций сульфатов, калия и кальция и на два порядка ниже величин концентраций хлора, натрия и магния.

В иловых водах поверхностных осадков типа красных глин средняя величина щелочного резерва, как это было показано нами ранее, составляла

1,7 *мг-экв/кг* при колебаниях 0,4—2,7 *мг-экв/кг*. По вертикали осадков величины его колебались, но в большинстве случаев были ниже нормальных (Шишкина, 1972). С. В. Бруевичем было экспериментально показано, что низкий щелочной резерв иловых вод красных глин обусловлен кислой природой двуокиси марганца, образующейся при окислении двухвалентного марганца, освобождающегося при выветривании терригенного и вулканогенного материала (Бруевич, Кулик, 1967).

При исследовании щелочного резерва иловых вод металлоносных осадков юго-восточной части Тихого океана (14-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев», 1975) было отмечено отсутствие понижения его величин, напротив, щелочной резерв немного возрастал с глубиной по колонке примерно до 3 *мг-экв/мг*. При этом концентрация марганца в иловых водах по сравнению с океанской водой была высокой (100—120 *мкг/л*). Казалось бы, эти данные противоречат воздействию двуокиси марганца, вызывающей понижение щелочного резерва. Однако если происхождение марганца, как и других металлов, обогащающих металлоносные осадки и их иловые воды, эндогенное, то вместе с металлами из глубин к поверхности должен поступать и CO_2, образуя в воде ионы HCO_3^- и, следовательно, действуя в противоположном действию марганца направлении, т. е. повышая щелочной резерв. Принимая это предположение, можно объяснить и происхождение более высоких, чем обычно для пелагических осадков, концентраций аммония в иловых водах металлоносных осадков. При крайней бедности этих осадков органическим веществом, возможно, и аммоний в этом случае имеет глубинное, а не биогенное происхождение.

Приведенные выше соображения о небольших колебаниях отдельных ингредиентов в иловых водах пелагических осадков океана, не меняющих в целом типа воды, подтверждают наши первоначальные представления о постоянстве основного состава этих вод в течение длительного в геологическом понимании времени. Вода, захваченная осадком, наследует от воды бассейна свой состав; обладая большой буферной способностью, она при нарушении равновесия стремится к его восстановлению. Рассмотрим, имеются ли причины, которые нарушают в пелагических осадках равновесие системы осадок— вода. Твердые частицы в процессе медленной седиментации вдали от берегов и районов вулканической и тектонической деятельности, проходя водную толщу в тысячи метров, поступают на дно в состоянии равновесия с океанской водой.

Поглощающий комплекс глинистых частиц формируется в водной толще океана и определяется составом воды бассейна. Обменные катионы поглощающего комплекса частиц, достигших дна, находятся в равновесии с катионами иловой воды, состав которых в верхнем слое осадка в условиях океана не отличается от состава катионов воды бассейна. Пелагические осадки отличаются очень малым содержанием и устойчивым к дальнейшим преобразованиям характером органического вещества.

Таким образом, отсутствует источник энергии для активного развития процессов, создается устойчивая физико-химическая обстановка, в которой процессы перераспределения вещества в результате взаимодействия твердой фазы осадка с иловой водой слабо развиты и протекают крайне медленно. В связи с этим и градиенты концентраций отдельных элементов по площади и вертикали малы, а следовательно, и диффузия в этих условиях не должна быть существенной. Такое положение относительной устойчивости и равновесия, характерное для верхней толщи пелагических осадков, существенным образом меняется на глубинах в осадках с отличными условиями седиментации. Глубоководное бурение, позволившее проникнуть в еще более глубокие слои осадков, показало, что в биогенных осадках в зависимости от скоростей седиментации на значительных глубинах развиваются процессы вза-

имодействия иловой воды с твердой фазой осадка и происходит изменение состава воды, главным образом состава катионов. На основании этого были предложены модели основных изменений состава иловых вод на глубинах и сделана попытка представить процессы, их вызывающие (Sayles, Manheim, 1975).

В биогенных известковистых и известковисто-кремнистых осадках, отлагающихся со скоростью нескольких сантиметров за 1000 лет, начиная с плиоцена и более раннего возраста и в глубь осадков по вертикали наблюдаются изменения основного солевого состава иловой воды. Наиболее характерными изменениями являются увеличение концентрации кальция и стронция и практически эквивалентное уменьшение содержания магния. В иловых водах между приростом содержания кальция ($+\Delta Ca$) и потерей содержания магния ($-\Delta Mg$), выраженных в *ммоль/кг*, существует прямая зависимость. Обогащение иловых вод кальцием и стронцием происходит в результате перекристаллизации биогенного $CaCO_3$. В этом процессе Mg иловой воды замещает Ca в $CaCO_3$, что подтверждается петрографическим исследованием осадка.

В содержании других ингредиентов отмечаются небольшие по сравнению с морской водой, изменения. Так, концентрация сульфатов немного уменьшается в результате их восстановления, что сопровождается слабым (или полностью отсутствующим) повышением щелочного резерва, который в глубинных слоях продолжает оставаться низким. В небольших изменениях по вертикали концентраций натрия и особенно калия имеется тенденция к понижению, т. е. к изменениям, противоположным тем, какие может вызвать температурный эффект отжимания и естественный градиент температуры на глубинах.

Понижение концентрации калия в иловых водах по вертикали в глубоких слоях характерно для большинства исследованных скважин. В частности, в исследованных нами иловых водах скважин 323, 324 и 325 в южной части Тихого океана (35-й рейс судна «Гломар Челленджер») содержание калия закономерно понижалось с глубиной, особенно в скважине 324. Его концентрация уменьшалась от 12,6 до 4,5 *ммоль/кг*, а отношение K/Cl от 0,025 до 0,009 (Shishkina, 1976). В иловых водах происходит увеличение концентрации кремния.

В аналогичных по минералогическому составу, но отлагающихся с большими скоростями (десятки сантиметров за 1000 лет) биогенных осадках в слоях, относящихся к плиоцену, верхнему миоцену и более раннему возрасту, характер изменений состава иловых вод, как и в первом случае, сводится к обогащению их кальцием и стронцием и обеднению магнием. Однако в этом случае понижение концентрации магния значительно превышает прирост кальция (и стронция). В иловых водах по вертикали наблюдается более активное, чем в предыдущем типе осадков, понижение концентрации магния в результате редукции сульфатов, не сопровождающееся повышением щелочного резерва. Щелочной резерв, немного повышенный в верхних слоях, в более глубоких снова понижается.

В иловых водах наблюдается близкая к прямой зависимость между изменениями концентраций $\Delta Mg + \Delta Ca$ и $\Delta SO_4 + 2\Delta HCO_3$, выраженных в *ммоль/кг*. В качестве примера изменений состава иловых вод этого типа осадков приводим данные для буровой скважины 116 в северной части Атлантического океана, заимствованные из работы Ф. Сайлеса и Ф. Мангейма (Sayles, Manheim, 1975), и данные для колонки однотипных осадков со ст. 1439 (НИС «Михаил Ломоносов») (см. табл. 12.2). Приведенные данные показывают хорошее совпадение с результатами, полученными в разное время и разными авторами. При этом подтверждается сохранение постоянства основного солевого состава иловых вод в верхней толще осадков (ст. 1439) и далее по вертикали в течение плейстоцена до глубин 100 *м* (сква-

жина 116), так же как и изменение состава иловых вод на глубинах более 100 *м* (скважина 116), описанное выше.

Рассматривая перекристаллизацию низкомагнезиального кальцита, в ходе которой в иловую воду переходит стронций, и доломитизацию, Ф. Сайлес и Ф. Мангейм считают, что диагенетический процесс доломитизации в большей степени вызывает изменение состава иловых вод. Диагенетический доломит установлен в результате петрографического изучения осадков. Обеднение иловых вод магнием сверх количества, идущего на доломитизацию, связано, как считают упомянутые авторы, с взаимодействием магния с HCO_3^-, образующимся при редукции сульфатов, и осаждением $MgCO_3$. Однако нам представляется сомнительной возможность в подобной ситуации осаждения $MgCO_3$, соединения более растворимого, чем $CaCO_3$, причем избыток в иловой воде ионов Ca^{2+} еще более понижает растворимость $CaCO_3$. Более вероятно предположить извлечение некоторой части магния в процессе преобразования глинистых минералов.

Процессы преобразования основного состава иловой воды, ранее не встречавшиеся в океане, были обнаружены при глубоководном бурении в значительно консолидированных осадках, подстилающихся изверженными породами (базальтами). Иловые воды сильно обогащались кальцием (до 4,5 *г/кг*), значительно понижалась концентрация натрия (и магния), несколько увеличивались содержание хлора (до 21,98‰) и общая минерализация. Причиной таких изменений, как считают Ф. Сайлес и Ф. Мангейм, является подводное выветривание изверженных пород и силикатных минералов, в ходе которого кальций в минералах замещается натрием. Образование новых силикатных минералов сопровождается захватом воды, что повышает концентрацию хлора и общую минерализацию иловой воды. Как одна из возможных, предлагается реакция, наиболее, по мнению упомянутых авторов, отвечающая наблюдаемым явлениям:

$$2NaCl + \underset{\text{анортит}}{CaAl_2Si_2O_8} + [2SiO_2 + [2H_2O \rightarrow \underset{\text{анальцим}}{2NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O} + CaCl_2.$$

Преобразование иловых вод на больших глубинах от дна в направлении обогащения их кальцием и потери натрия, а также повышение концентрации хлора и общей минерализации было обнаружено в Атлантическом океане на глубинах ниже 200 *м* от дна и в Индийском океане в районе хребта 90-го градуса (Sayles, Manheim, 1975).

Окраины Океана. Химический состав иловых вод существенно меняется в осадках, характеризующихся обогащением органическим веществом и более высокими темпами седиментации.

Метаморфизация иловых вод и преобразование их в воды хлоридно-щелочного типа были ранее обнаружены и изучены нами в прибрежных осадках и осадках окраинных впадин Охотского моря (Шишкина, 1955, 1957а, 1958), в окраинных желобах Тихого океана (Курило-Камчатском и Японском) (Шишкина, 1966; Шишкина и др., 1973), в прибрежном районе Берингова и окраинной части Аравийского морей (Шишкина, 1972).

Исследование иловых вод на шельфах Атлантического и Тихого океанов, особенно в районах высокой биологической продуктивности — у берегов юго-западной Африки и Южной Америки (Чили и Перу),— показали высокие темпы их преобразования. Часть полученных результатов приводится в табл. 12.3.

Верхняя толща исследованных осадков представлена на шельфе юго-западной Африки в районе Уолфишбея тонкими кремнистыми диатомовыми илами большой влажности и вязкости. Для этих осадков характерно высокое содержание органического вещества (10—20% $C_{орг}$), фосфора, аморфного кремнезема, распространение фосфоритовых стяжений, конкреций и кост-

Таблица 12.3. Основной химический состав (*мг-экв/кг*) иловых вод в осадках шельфов и склонов

Горизонт, *см*	Cl^-	SO_4^{2-}	Alk	Сумма анионов	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма катионов	$\frac{Cl^-}{19{,}35}$	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Na^+}{Cl^-}$	$\frac{K^+}{Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$
Шельф юго-западной Африки																
Станция 2045, глубина 105 *м*																
5—15	548	41,6	17,4	607	469	11,9	1,18	20,7	104	607	1,004	0,103	0,556	0,024	0,021	0,065
40—65	552	11,0	41,6	605	469	13,5	2,51	9,6	110	605	1,011	0,026	0,552	0,027	0,010	0,068
70—90	557	8,2	44,8	610	481	14,2	2,47	9,5	103	610	1,020	0,020	0,562	0,028	0,010	0,063
100—124	565	6,4	36,4	608	482	14,0	3,58	5,4	102	607	1,035	0,015	0,554	0,027	0,005	0,062
Станция 2046, глубина 87 *м*																
5—15	548	51,5	4,9	604	470	11,0	0,32	19,8	105	606	1,004	0,127	0,555	0,022	0,020	0,036
100—137	580	24,5	23,2	631	499	12,1	1,54	14,2	104	631	1,033	0,057	0,558	0,023	0,014	0,062
Станция 2047, глубина 78 *м*																
5—15	552	47,8	9,9	609	473	10,4	0,52	19,8	105	609	1,011	0,116	0,556	0,021	0,020	0,065
70—88	569	33,4	16,2	619	483	11,5	0,87	17,7	106	619	1,042	0,079	0,550	0,022	0,018	0,034
Шельф и склон Перу																
Станция 545, глубина 550 *м*																
0—15	571	60,3	2,6	634	488	12,0	0,10	21,5	111	633	1,044	0,143	0,554	0,023	0,021	0,066
290—345	552	48,8	7,8	609	472	11,6	1,10	20,1	104	609	1,010	0,120	0,551	0,023	0,021	0,064
Станция 550, глубина 140 *м*																
6—20	558	57,7	3,7	619	476	10,9	0,41	22,8	109	619	1,023	0,140	0,551	0,022	0,023	0,067
260—285	603	53,9	4,0	661	509	13,7	1,62	24,2	112	661	1,116	0,121	0,547	0,025	0,023	0,064
Станция 552, глубина 70 *м*																
5—15	626	64,5	2,7	693	541	12,8	0,17	22,4	117	693	1,147	0,139	0,558	0,022	0,020	0,064
100—150	568	19,7	29,4	617	479	11,9	4,44	12,7	109	617	1,043	0,047	0,546	0,023	0,013	0,066
250—300	560	13,3	31,4	605	471	10,6	4,11	9,4	110	605	1,025	0,032	0,544	0,021	0,010	0,067
Шельф Мексики																
Станция 668, глубина 140 *м*																
5—25	562	54,8	5,4	622	480	11,4	0,55	21,6	108	622	1,032	0,132	0,556	0,022	0,022	0,066
120—150	565	39,2	15,1	619	484	11,4	1,55	15,6	106	619	1,035	0,094	0,555	0,022	0,016	0,061
320—340	571	35,1	16,3	622	491	11,8	1,66	11,2	106	622	1,045	0,083	0,558	0,023	0,011	0,060

Примечание. Описание осадков см. табл. 12.5.

ного материала. Влажность верхнего слоя диатомовых илов составляет 86—89%, величина pH изменяется в пределах 7,5—8,0. Большое количество органического вещества обеспечивает активное развитие процессов восстановления железа, серы и других элементов с переменной валентностью, значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh) колеблются в пределах —120 ÷ —260 *мв*. Для иловых вод именно этого района характерно накопление в них свободного сероводорода, который связывается здесь ограниченно из-за низкого содержания в осадках железа (в среднем 0,7%) (Батурин, 1969) и вызывает периодические заморы фауны (Бронгерсма-Сандерс, 1957).

Исследованные осадки на шельфе и склоне Южной Америки (Перу) представлены пелитовыми и терригенными илами с примесью диатомового материала, с большим количеством костей и чешуи, и имеют сильный запах сероводорода. Влажность поверхностного слоя осадков с диатомовым материалом составляла около 73% (ст. 552), в известковисто-кремнистых и фосфатно-терригенных илах с песчанистым, алевритовым и пелитовым материалом значительно ниже, около 36% (ст. 550). Содержание $C_{орг}$ в поверхностных осадках колебалось от 3,5 до 8,9%, величина Eh изменялась от +69 *мв* до —227 *мв*, pH от 7,3 до 8,0. Для наиболее обогащенных органическим веществом осадков характерно резкое падение содержания кислорода в придонной воде (до 0,2 *мл/л* и ниже) (Шишкина, 1971). Межу содержанием кислорода в придонной воде, с одной стороны, и накоплением фосфора, а также величиной щелочного резерва в иловой воде верхнего слоя осадка, с другой, наблюдается четко выраженная обратная зависимость (рис. 12.3).

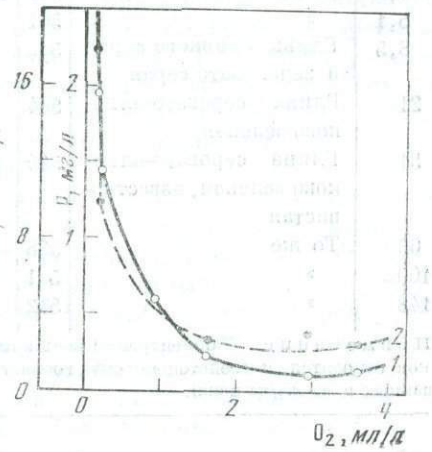


Рис. 12.3. Зависимость содержания P (*1*) и величины Alk (*2*) в иловых водах подповерхностного слоя осадков шельфа Южной Америки от содержания O_2 в придонной воде

Осадки исследованных колонок на шельфе Мексики со стороны Калифорнийского залива представлены глинистым илом с примесью грубозернистого материала с низкой влажностью (30—40%) и сравнительно небольшим количеством органического вещества (1,2% $C_{орг}$ на ст. 666). Большее содержание органического вещества отмечено в осадках колонки со ст. 668 (3,6% $C_{орг}$), и в ней наблюдается более активное течение восстановительных процессов и соответствующее преобразование состава иловых вод.

Одной из характерных особенностей иловых вод окраинных районов океана является колебание в них хлорности по вертикали.

Хлорность иловых вод подповерхностного слоя осадков на шельфах Тихого океана, у берегов Южной Америки и Мексики выше хлорности воды океана (19,35‰), что следует из величин хлорных отношений, которые выше единицы (см. табл. 12.3).

По вертикали в иловых водах исследованных колонок в рассматриваемых прибрежных районах наблюдаются значительные, выходящие за пределы возможных погрешностей, колебания хлорности, и она выше, чем в воде современного океана. В иловых водах колонок на шельфе юго-западной Африки наблюдается повышение ее с глубиной на 0,6‰ (ст. 2045, 2047) и на 1,1‰ (ст. 2046). На шельфе и склоне Перу колебания хлорности находятся в пределах 0,7—2,3‰, в колонках на восточном побережье Кали-

Таблица. 12.4. Макросостав иловых вод (*мг-экв/кг*) скважины 147 в Карибском море (глубина 892 *м*, 10°42′5 с. ш., 65°10′5 з. д.) (Sayles, et al., 1973a)

Горизонт, *м*	Характеристика осадка	Cl^-	SO_4^{2-}	Alk	Сумма анионов	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма катионов	$\frac{Cl}{19{,}35}$
2,5	Глина оливково-серая	564	20,4	7,8	592	474	8,5	12,0	103	598	1,033
4,2	То же	568	11,2	16,9	596	474	8,7	7,0	94	584	1,041
5,1	»	561	0,6	11,4	573	465	7,2	4,0	87	564	1,027
8,5	Глина оливкого-серая и зеленовато-серая	562	9,4	10,6	582	474	7,4	6,0	95	582	1,029
21	Глина серовато-оливково-зеленая	564	0,6	12,2	577	470	6,9	8,5	86	571	1,035
51	Глина серовато-оливково-зеленая, известковистая	549	2,7	6,0	558	478	8,2	7,5	60	554	1,007
63	То же	538	0,8	15,8	554	474	7,9	11,0	62	555	0,985
100	»	521	3,3	18,9	543	465	8,7	4,0	58	535	0,955
148	»	512	4,1	22,5	538	452	8,7	4,0	51	516	0,938

Примечание. Концентрации всех элементов получены при отжимании при 4° С; все слои осадков относятся к плейстоценовому возрасту; Na определен методом атомной абсорбции; пересчеты данных в *мг-экв/кг* наши.

форнийского залива и на шельфе Мексики — 0,5—0,7‰ (Шишкина, Павлова, 1976). Согласно данным Р. Сивера и др., вдоль западного побережья Калифорнийского залива на материковом склоне Калифорнии колебания хлорности иловых вод были еще больше (Siever et al., 1965).

Как следует из результатов изучения скважины 147, взятой в результате глубоководного бурения на склоне Южно-Американского континента в Атлантическом океане на глубине 892 *м* (табл. 12.4), в иловых водах верхней 20-метровой толщи осадков хлорность иловых вод практически одинакова, но значительно выше хлорности воды современного океана. Хлорное отношение колеблется от 1,027 до 1,041, а хлорность от 19,85 до 20,14‰ соответственно (Sayles et al., 1973a). Ниже 20 *м* от дна хлорность закономерно понижается.

Повышение хлорности иловых вод по сравнению с хлорностью воды океана было обнаружено на окраинах северной части Тихого океана. Так, на шельфах Охотского моря, в заливе Шелихова, разность в хлорности иловых и придонных вод достигала 2,12‰, несколько меньше эта разность была для шельфа Берингова моря в Анадырском заливе (Бруевич, 1956; Бруевич, Зайцева, 1958).

Значительное и закономерное понижение хлорности иловых вод по вертикали в верхней толще осадков было отмечено не только в окраинных внутриконтинентальных морях Черном и Балтийском (что в настоящей работе не обсуждается), но и в открытом Норвежском море. Примечательно, что понижение по вертикали хлорности иловых вод было не только в колонках, взятых на разрезе от материкового склона Норвегии на северо-запад, но и на продолжении этого разреза в значительном удалении от берегов в северо-восточной части Атлантического океана на глубине 3000 *м* (с. 1434 НИС «Михаил Ломоносов»), где хлорность понижалась от 19,3‰ в подповерхностном слое до 15,1‰ на глубине 4,3 *м* (Шишкина, Быкова, 1966).

Изменения хлорности иловых вод верхней толщи осадков окраинных районов океана на шельфах и склонах (и во внутриконтинентальных морях)

связаны с изменением хлорности вод бассейна в прошлом, вызванном физико-географическими причинами: изменением климата, режима стока, уровня океана и т. д. Хлорность иловых вод наследуется в процессе седиментации от хлорности вод бассейна. В осадках в результате разницы в концентрациях развивается диффузия, которая в верхней толще осадков и определяет наблюдаемое вертикальное распределение хлорности иловых вод. В связи с этим величины хлорности иловых вод численно не равны хлорности вод древнего бассейна, но их колебания указывают, на то, что гидрохимический режим бассейна в прошлом менялся. Так, известно, что в плейстоцене имели место падения уровня Калифорнийского залива и обнажение больших районов дна. Восточное побережье залива отличается большим испарением и изменяющимся во времени стоком (Van Andel, 1964). Колебания уровня океана в связи с изменением климата известны и для других районов Тихого океана (Veeh, 1970). Современный уровень Атлантического океана в изучаемом районе юго-западной Африки примерно на 100 *м* выше, чем 16—22 тыс. лет назад (Ильин, 1968, Faure, Eluard, 1967).

Повышение хлорности иловых вод по вертикали было обнаружено при глубоком бурении в осадках окраинной части Атлантического океана, в Мексиканском заливе и в Средиземном море (Manheim, Bischoff, 1969; Sayles et al., 1973; Manheim, Sayles, 1974). Оно обязано размыванию эвапоритов, погребенных в толще осадков под скважиной, и диффузному распространению ионов вверх. Следовательно, в данном случае распределение хлора указывает на существование в прошлом в условиях более жаркого климата бассейнов, в которых в результате испарения отлагались залежи солей.

Повышение хлорности иловых вод на шельфах северных районов Тихого океана, по мнению С. В. Бруевича, связано с климатическими явлениями в прошлом, а именно с усилением процессов вымораживания вод и образования льдов, что повышало соленость и хлорность воды окраинных районов океана (Бруевич, 1956; Бруевич, Зайцева, 1958). Понижение хлорности иловых вод в Норвежском море и прилегающей северо-восточной части Атлантического океана коррелирует с фауной вмещающих осадков, являющейся более пресноводной (Х. М. Саидова, устное сообщение). Результаты изучения литологии осадков, полученные Г. Холтедалом (Holtedahl, 1959), указывают на то, что в геологическом прошлом этот район находился под влиянием талых ледниковых вод, сбрасываемых с континента и опресниших бассейн. Наблюдаемое распределение хлорности в иловых водах исследованной толщи осадков обязано диффузии.

В глубоких слоях осадков, достигнутых бурением, понижение хлорности иловых вод, которое отмечается в скважине 147 ниже 20 *м*, Ф. Сайлес и Ф. Мангейм вслед за Г. Шмидтом объясняют появлением пресной воды, освобождающейся на глубинах из глин, особенно содержащих монтмориллонит (Sayles, Manheim, 1975; Schmidt, 1973). Авторы отмечают, впрочем, недостаточность существующих в настоящее время доказательств этой гипотезы. Одним из доводов в пользу гипотезы они считают приуроченность понижения хлорности в по́ровых водах глин к глубинам ниже 100 *м*. Однако, как следует из данных для скважины 147 (см. табл. 12.4), понижение хлорности начинается уже с глубин 20—50 *м* и в глинисто-известковистых осадках.

В осадках на больших глубинах от дна при значительном их уплотнении и существенном изменении физических и физико-химических параметров должны меняться и условия взаимодействия жидкой и твердой фаз осадков, поэтому возможно, как считают авторы, и освобождение воды глинами. Экспериментальные исследования должны внести ясность в эти вопросы.

Распределение в иловых водах окраинных районов океана щелочного резерва и концентраций сульфатов и кальция определяется процессом мик-

робиологического восстановления сульфатов, основным процессом, протекающим в осадках, обогащенных органическим веществом, и преобразующим основной солевой комплекс иловой воды. Согласно реакции

$$SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2S,$$

восстановление сульфатов приводит к образованию бикарбонатных и карбонатных ионов и повышению pH, что вызывает сдвиг диссоциации в сторону накопления карбонатных ионов. По достижении ими насыщения по отношению $CaCO_3$ происходит его осаждение. В результате этих процессов в иловых водах по вертикали понижается концентрация сульфатов и кальция и возрастает щелочной резерв, а в осадках накапливаются H_2S и продукты его реакции — сульфиды, а также тонкодисперсный диагенетический кальцит, осаждение которого подтверждается микроскопически. Интенсивность процесса восстановления зависит от многих факторов, количества и состава органического вещества, гранулометрии осадков, их влажности, состава, текстуры и т. д.

На шельфе юго-западной Африки восстановление сульфатов и последующие процессы осаждения $CaCO_3$ протекают наиболее активно в колонке со ст. 2045, в двух других колонках значительно слабее. На шельфе Перу восстановительная зона осадков локализуется, по-видимому, в узкой прибрежной полосе. Особенно интенсивно процессы преобразования иловых вод, вызванные редукцией сульфатов, протекают в осадках ст. 552 (см. табл. 12.3), где концентрация сульфатов и кальция падает до 13,4 и 9,4 *мг-экв/мг* соответственно, а щелочной резерв возрастает до 31,4 *мг-экв/кг* в осадке на глубине около 3 *м*.

Менее интенсивно происходит изменение по вертикали концентраций рассматриваемых ингредиентов в иловых водах ст. 666 на шельфе Мексики, несмотря на высокое содержание в осадках восстановленных соединений серы, которое является доказательством активности процесса восстановления сульфатов (Волков и др., 1976). Причиной слабых изменений концентраций сульфатов в иловых водах, возможно, является более активное поступление их из придонных вод по мере восстановления. Осадки рассматриваемой колонки характеризуются большой примесью грубозернистого материала и наличием по всей колонке многочисленных ходов роющих организмов, делающих осадки проницаемыми по всей исследованной толще (Лейн и др., 1976). В другой колонке, взятой на шельфе Мексики (ст. 668), изменение состава иловых вод протекает более интенсивно.

Концентрация калия в иловых водах верхней толщи осадков, представленных в табл. 12.3, повышена до 14 *мг-экв/кг* в колонке со ст. 2046. В связи с тем, что в иловых водах повышается концентрация хлора, правильнее рассматривать относительные концентрации, т. е. величины отношений K/Cl, которые лишь слабо повышены. В большей степени (в 2,5 раза) отношения K/Cl повышались в иловых водах подповерхностного слоя осадков шельфа Перу (ст. 285), где отношение K/Cl было 0,055; в иловых водах осадков, обогащенных глауконитом на склоне Перу (ст. 275 и 276), отношения K/Cl повышались до 0,054 и 0,052 соответственно; в иловых водах на континентальном склоне Чили (ст. 253) отношение K/Cl было 0,051 (Шишкина и др., 1972).

Повышение концентрации калия в иловых водах верхней толщи осадков шельфов и склонов обязано, по-видимому, процессам подводного выветривания, которые здесь при повышенных температурах в осадках in situ (14—15° C) протекают более активно. Влияние же температурного эффекта отжимания, максимального для калия (+24%) при условии разности температур отжимания (20—22° C) и in situ (4° C) (см. табл. 12.1), в условиях

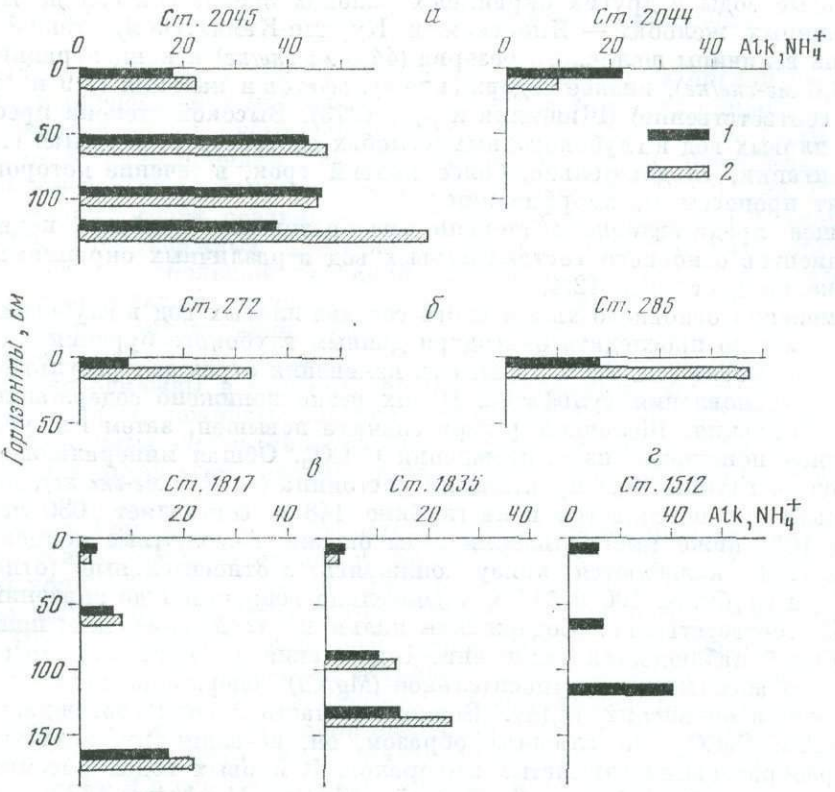


Рис. 12.4. Изменение по вертикали показателей метаморфизма иловых вод на шельфах юго-западной Африки (*а*), Южной Америки (Перу) (*б*), Охотского (*в*) и Берингова (*г*) морей

1 — Alk, *мг-экв/л*; *2* — NH_4, *мг/л*

шельфа должно быть меньше, так как здесь эта разность температур уменьшается и составляет примерно 7—9° С.

Изменения концентраций натрия в иловых водах сопутствуют изменениям содержания хлора, и отношения Na/Cl в пределах допустимых погрешностей постоянны. Содержание магния в иловых водах по вертикали также почти не меняется, наблюдаемое иногда слабое понижение может быть вызвано влиянием температурного эффекта отжимания, отрицательного для магния.

В рассматриваемых осадках окраинных районов океана, обогащенных органическим веществом, по мере разложения его азотсодержащей части в иловые воды переходит аммоний, концентрация которого в них резко повышается. Содержание аммония в иловых водах, высокое уже в верхнем слое осадков (*см. табл. 12.3*), *с глубиной возрастает до 3,6 мг-экв/кг* (*ст.* 2045) и 4,4 *мг-экв/кг* (ст. 552). Таким образом, аммоний в иловых водах этого типа становится макрокомпонентом и может быть отнесен к основному солевому составу иловой воды, где его концентрация только в 2—3 раза ниже концентрации калия.

Исследования в окраинных районах океана позволили вскрыть уже в самых верхних слоях современных осадков (1,5—3 *м*), обогащенных свежим реакционноспособным органическим веществом, интенсивное развитие диагенетических процессов, преобразующих основной состав иловых вод.

Иловые воды в других окраинных районах океана (на склоне Японии, в окраинных желобах — Японском и Курило-Камчатском) также имеют высокие величины щелочного резерва (44,5 *мг-экв/кг*) и концентраций аммония (3,6 *мг-экв/кг*), низкое содержание сульфатов и кальция (2,9 и 11,3 *мг-экв/кг* соответственно) (Шишкина и др., 1973). Высокой степени преобразования иловых вод в глубоководных желобах способствует меньшая скорость седиментации, следовательно, более долгий срок, в течение которого происходят процессы метаморфизации.

Общее представление о степени преобразования наиболее подвижных ингредиентов основного состава иловых вод в различных окраинных районах океана дает рис. 12.4.

Изменения основного химического состава иловых вод в глубоких слоях осадков можно проследить благодаря данным глубокого бурения в окраинной части океана (см. табл. 12.4). Эти изменения отражают результаты процесса восстановления сульфатов. В них резко понижено содержание сульфатов и кальция. Щелочной резерв сначала повышен, затем наступает его вторичное понижение из-за осаждения $CaCO_3$. Общая минерализация иловых вод до глубин 20 *м* практически постоянна (~1210 *мг-экв/кг*), далее по вертикали она понижается и на глубине 148 *м* составляет 1080 *мг-экв/кг*, что на 10% ниже минерализации воды океана. Абсолютные концентрации натрия слабо колеблются, книзу понижаясь, а относительные (отношения Na/Cl) на глубинах 100 и 148 *м* значительно возрастают до значений 0,579 и 0,573 соответственно. Содержание калия по всей скважине понижено. С глубиной наблюдается понижение содержания магния; так, на глубине 148 *м* его абсолютное и относительное (Mg/Cl) содержание почти в 2 раза ниже, чем в океанских водах. Возможно, часть магния соосаждается при осаждении $CaCO_3$, но главным образом, он, по-видимому, захватывается при преобразовании глинистых минералов. В иловых водах рассматриваемой скважины Ф. Сайлес и Ф. Мангейм (Sayles, Manheim, 1975) отмечают накопление аммония, а также метана, концентрация которого достигает 20 *ммоль/л*.

Таким образом, как показывают результаты бурения, в окраинном районе океана иловые воды на глубоких горизонтах преобразуются в хлоридно-щелочные, бессульфатные (или малосульфатные) воды, обогащенные продуктами минерализации органического вещества.

12.3. МИКРОСОСТАВ ИЛОВЫХ ВОД

Бром и иод. Закономерности распределения брома и иода в иловых водах и осадках морей и океана были рассмотрены ранее (Шишкина и др., 1969; Шишкина, Павлова, 1973).

Бром и хлор, обладая близкими радиусами ионов, а следовательно, и близкими химическими свойствами, совместно присутствуют и мигрируют в земной коре. Два процесса могут разделить эти элементы. Один определяется большей связью брома с органическим веществом, что приводит к сравнительно небольшому накоплению брома относительно хлора в средах, обогащенных органическим веществом,— в почвах, торфах, илах. Другой процесс основан на большей растворимости солей брома. При испарении морской воды в отчлененных участках бром остается в маточном растворе, а хлор выпадает в виде солей, что приводит к мощному разделению брома и хлора.

Содержание брома в океанской воде составляет 0,066 *г/кг*, отношение Cl/Br = 293 считается нормальным для вод океана. Содержание брома и отношение Cl/Br в иловых водах поверхностных осадков разных типов во всех трех океанах практически одинаково и не отличается от нормального (290—298). По вертикали в иловых водах пелагических областей океана от-

ношение Cl/Br слабо колеблется, но существенных изменений не наблюдается.

В осадках океанских и морских окраин, обогащенных органическим веществом в процессе его минерализации в иловых водах, напротив, повышается концентрация брома (еще больше иода), и отношение Cl/Br понижается до величин порядка 250 (Шишкина и др., 1969, Шишкина, 1972).

Иногда небольшое повышение концентрации брома (до 0,076 *г/кг*, Cl/Br — до 277 в иловых водах осадков шельфа юго-западной Африки и Южной Америки (Перу), обогащенных $C_{орг}$) связано с качественным составом органического вещества, небольшой глубиной проникновения в осадки (всего 1,5-3 *м* от дна) и большой скоростью осадкообразования.

Повышение концентрации брома, не связанное с накоплением в иловых водах продуктов минерализации органического вещества, было отмечено нами только однажды в рифтовой долине Калифорнийского залива. Здесь была отмечена возможность поступления брома (0,1 *г/кг*; Cl/Br = 228) и других эндогенных элементов из глубин или за счет растворения захороненных соляных отложений поздних стадий образования (Шишкина, Павлова, 1976).

Глубоководное бурение позволило вскрыть в окраинной части Атлантического океана, в Мексиканском заливе и Средиземном море иловые воды с высокой концентрацией брома и хлора и с измененными в них против нормальных (293) отношениями Cl/Br (Manheim, Bischoff, 1969; Manheim, Sayles, 1974). Скважины были расположены над захороненными в осадках соляными куполами. Повышение абсолютных концентраций брома и хлора в иловых водах осадков над скважинами вызывалось растворением соляных залежей и диффузией ионов вверх. Изучение в этих иловых водах соотношений хлора и брома позволило получить представление не только о нахождении, но и о стадии развития захороненных эвапоритов. В Средиземном море, в Болеарской котловине, в скважине 124 иловые воды в осадках на глубине ~307 *м* от дна плиоценового возраста имели отношение Cl/Br = = 507, что указывало на влияние растворения соляных пластов, обедненных бромом. В Ионической котловине в скважине 127, в осадках четвертичного возраста на глубине от 233 до 336 *м* от дна содержание брома и хлора резко повышалось, при этом брома сильнее, чем хлора, и отношение Cl/Br в иловых водах понижалось до 215 и 206. Эти изменения связаны с влиянием эвапоритов более поздних стадий кристаллизации или остаточных рассолов, обогащенных бромом (Sayles et al., 1973в).

Исследования последних десятилетий позволили на большом и разнообразном материале из многих морей и трех океанов изучить закономерности распределения иода в иловых водах и осадках (Павлова, Шишкина, 1973; Шишкина и др., 1969). Полученные новые фактические данные и их анализ подтвердили и развили высказанные ранее представления о том, что иод осадков морских окраин и пропитывающих вод является источником иода пластовых вод (Виноградов, 1939). Общее представление о накоплении иода в морских и океанских осадках дают следующие сопоставления. Содержание иода в изверженных породах составляет $4 \cdot 10^{-5}$%, в осадочных $1 \cdot 10^{-4}$% (Виноградов, 1959), а среднее его содержание в осадках океана $8 \cdot 10^{-3}$% (Шишкина и др., 1969), что почти на два порядка выше, чем в осадочных породах. В осадках высокопродуктивных районов океанов и морей (на их шельфах, континентальных склонах), а также в окраинных желобах содержание иода достигает $4 \cdot 10^{-2}$%.

О распределении иода в поверхностном слое осадков разного типа дают представление два профиля, выполненные в Тихом океане. Один находится в северо-западной его части, где наблюдаются сложный рельеф и интенсивная вулканическая деятельность, и направлен от берегов Японии через ма-

териковый склон и Японский желоб в открытую часть океана (рис. 12.5, *а*). Второй от берегов Перу пересекает материковый склон, Перуано-Чилийский желоб и заканчивается в открытом океане (рис. 12,5, *б*). Как следует из представленных на рисунках данных, увеличение концентрации иода в осадках в связи с повышением содержания органического вещества можно отметить только в самых общих чертах.

В обогащенных органическим веществом осадках континентальных склонов и желобов (Японский и Перуано-Чилийский) отмечены наиболее высокие концентрации иода. Содержание иода падает в пелагических осадках, где органического вещества мало. На профиле в высокопродуктивном районе *Тихого океана, мористее Перу, концентрация иода, как и органического* вещества в осадках, выше, чем на разрезе мористее Японии. Однако осадки с очень высоким содержанием органического вещества на шельфе Перу (6—9% $C_{орг}$) иодом не обогащены. Приведенные на рис. 12.5 отношения $J/C_{орг}$ свидетельствуют о сложной зависимости между иодом и органическим веществом в осадках. Эта зависимость обусловливается многими причинами: глубиной океана (т. е. длиной пути, который проходят органические и минеральные частицы, опускаясь на дно), характером осадков, их гранулометрическим составом, физико-химическими параметрами, качественным составом органического вещества, распространением в них организмов — концентраторов иода и их детрита и т. д.

Иловые воды поверхностного слоя пелагических осадков, бедных органическим веществом, *содержат иода в 3—8 раз больше, чем океанская вода;* иловые воды осадков окраин (шельфов, склонов, желобов), обогащенных органическим веществом, — в 6—30 раз больше. По вертикали концентрация иода в осадке (сумма иода) понижается, а количество его в иловой воде растет, что связано с переходом иода в иловую воду при разрушении содержащегося в осадке органического вещества и отжимании части иода из твердой фазы при уплотнении осадка. По мере увеличения концентрации иода в иловых водах по вертикали создается разность концентраций и происходит миграция иода снизу вверх к поверхности. В иловых водах поверхностного слоя иод, вероятно, снова сорбируется осадком и концентрация его в иловой воде уменьшается, а в твердой фазе и в осадке в целом увеличивается. Миграция иода в иловых водах к поверхности может осуществляться как за счет ионной *диффузии в результате разности концентраций, так, вероятно, и вместе* с самой иловой водой, перемещающейся вверх в процессе уплотнения осадков со временем.

В распределении иода в иловых водах по вертикали условно можно выделить два типа (рис. 12.6). Первый - в водах осадков, бедных органическим веществом, где концентрация иода по вертикали мало меняется (от 0,16 до 0,23 *мг/л*). Второй — в водах осадков, обогащенных органическим веществом, где концентрация иода по вертикали закономерно увеличивается от 1 до 23 *мг/л*, т. е. достигает величины, в 500 раз большей, чем в воде океана (Павлова, Шишкина, 1973).

Как следует из данных, представленных в табл. 12.5, значительное накопление иода в иловых водах по вертикали наблюдается и на шельфах Перу и юго-западной Африки, где на глубине всего 1 *м* от поверхности дна содержание иода достигает 1,5 *мг/л*.

Изложенные данные в целом показывают, что накопление иода в иловых водах по вертикали происходит в результате процессов минерализации органического вещества и продолжается на более поздних стадиях диагенеза при уплотнении осадков, когда часть иода из осадка отжимается в иловые воды.

Нами впервые было изучено поведение иода в процессах образования и эволюции фосфоритовых конкреций и преобразования костного фосфата —

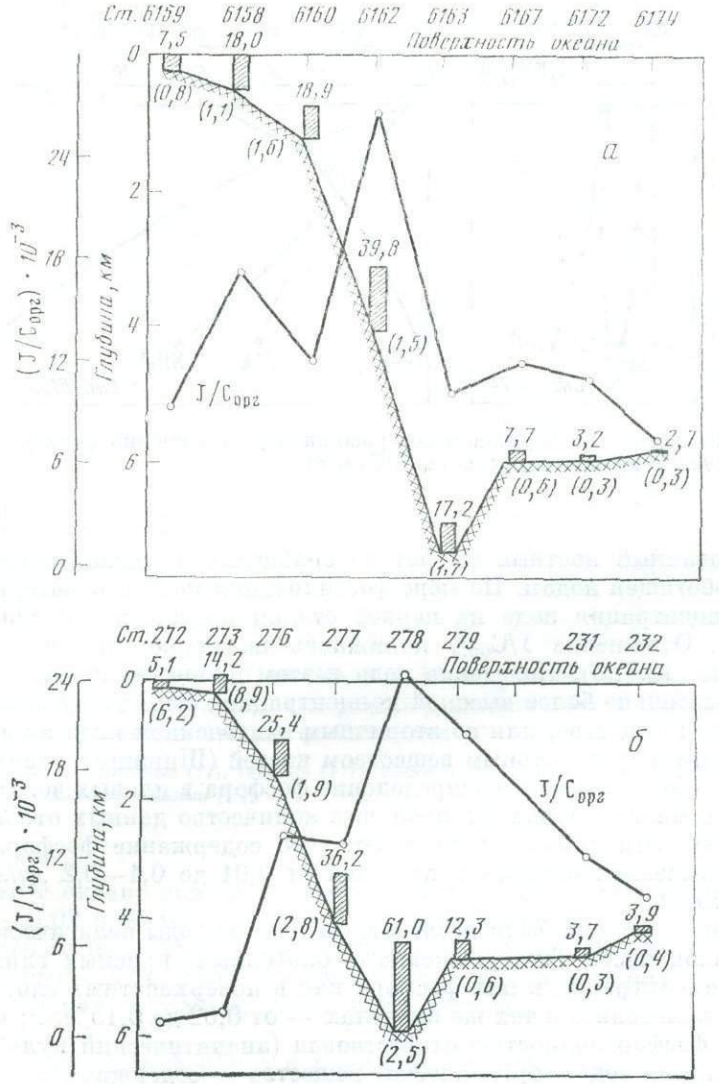


Рис. 12.5. Содержание иода (10^{-3}%, цифры без скобок), $C_{орг}$ (%, цифры в скобках) и отношение $(J/C_{орг})\cdot 10^{-3}$ в осадках на разрезе от берегов Японии (*а*) и Перу (*б*) в океан (указаны профиль дна и номера станций; заштрихованные прямоугольники — схематичное изображение содержания иода в иловой воде)

процессов, протекающих в осадках высокопродуктивных шельфов океана. Как следует из приведенных на рис. 12.7, *а* данных, в процессе формирования и литификации конкреций в современных осадках происходит разделение иода и фтора, двух крайних членов группы галогенов. Содержание иода в конкрециях имеет тенденцию уменьшаться, а фтора — расти. Это показывает, что иод в образующихся в процессе диагенеза фосфоритовых конкрециях связан в основном с органическим веществом. По мере эволюции конкреций и разрушения органического вещества иод высвобождается и его концентрация, как и концентрация органического вещества, понижается, что отображает отношение $J/C_{о\text{-}г}$.

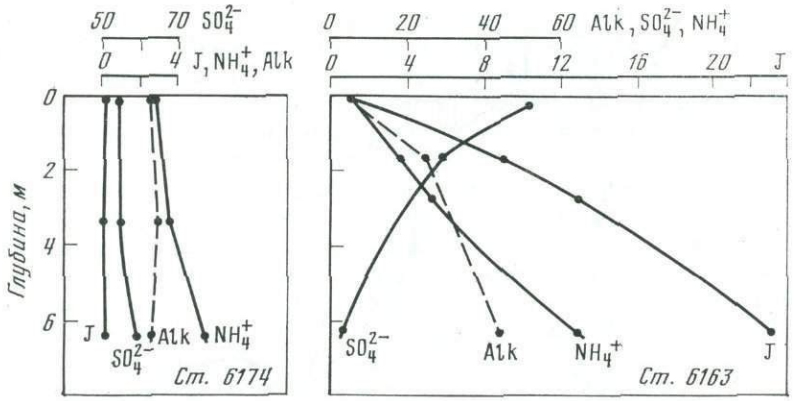


Рис. 12.6. Изменение по вертикали содержания иода и аммония (*мг/кг*), Alk и сульфатов (*мг-экв/кг*) в иловых водах на ст. 6174 и 6163

Исследованный костный фосфат по сравнению с вмещающими осадками также не обогащен иодом. По мере фоссилизации костного материала на дне океана концентрация иода на первой стадии падает, затем снова немного возрастает. Отношение $J/C_{орг}$, понижаясь на первом этапе, затем повышается (рис. 12.7, *б*). Поведение иода в этом процессе может быть связано или с относительно более высокой концентрацией его в оставшемся в костях органическом веществе, или со вторичным извлечением иода из иловой воды органическим и минеральным веществом костей (Шишкина, Павлова, 1973).

Фосфор. Содержание и распределение фосфора в иловых водах изучалось в океанах и многих морях. Наибольшее количество данных относится к Тихому океану. Эти данные показывают, что содержание фосфора в иловых водах пелагических осадков колеблется от 0,01 до 0,1—0,2 *мг/л* (Бруевич, Зайцева, 1966).

Особенно подробно были исследованы иловые воды пелагических осадков юго-восточной части Тихого океана — биогенных, красных глин, металлоносных. Концентрация в них фосфора как в поверхностных слоях, так и по вертикали колебалась в тех же пределах — от 0,02 до 0,15 *мг/л*; часто в иловых водах фосфор полностью отсутствовал (аналитический нуль). Источник фосфора иловых вод — органическое вещество — содержится в этих осадках в крайне малых количествах. Кроме того, фосфор при существующих физико-химических условиях из иловой воды может сорбироваться глинистыми частицами. В иловых водах металлоносных осадков, в районах, где возможны проявления гидротермальной деятельности, содержание фосфора было низким. Оно резко возрастало в иловых водах осадков окраинных районов, обогащенных органическим веществом: в иловых водах окраинной части Охотского моря до 0,5 *мг/л* (Бруевич, 1956), Берингова моря — до 0,7 *мг/л* (Бруевич, Зайцева, 1958). Накопление фосфора до нескольких миллиграммов в литре было установлено в иловых водах высокопродуктивных районов, у берегов юго-западной Африки, Южной Америки (Шишкина и др., 1972; Шишкина, Батурин, 1973), Калифорнии (Emery, 1960).

Сопоставление распределения фосфора и других ингредиентов в поверхностных, придонных и иловых водах для станций, взятых в открытых и прибрежных областях океана, позволяет получить представление о разной в разных районах океана степени обогащения водной толщи фосфором и другими биогенными элементами и о размерах накопления этих элементов в иловых водах.

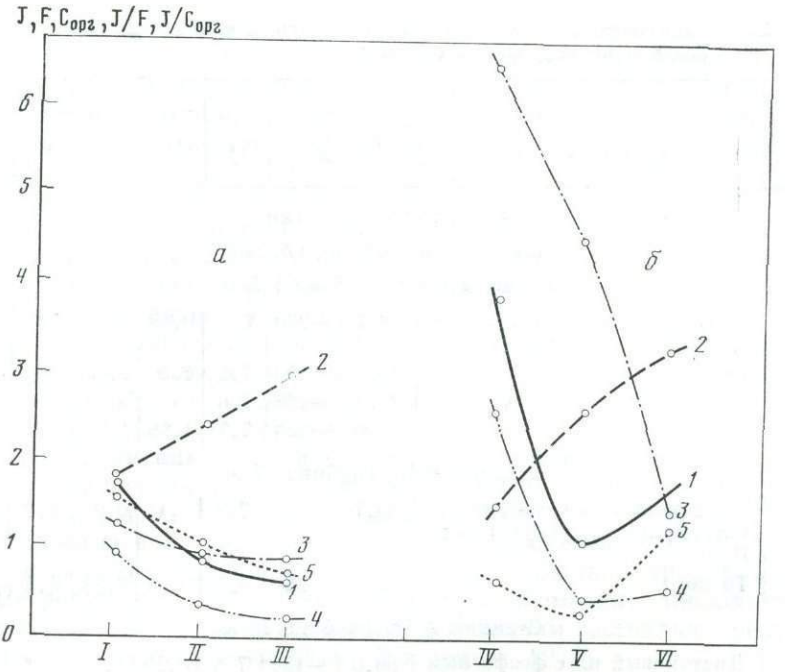


Рис. 12.7. Среднее содержание J (*1*, 10^{-3}%), F (*2*, %), $C_{орг}$ (*3*, %), а также J/F (*4*, $n \cdot 10^{-3}$) и $J/C_{орг}$ (*5*, $n \cdot 10^{-3}$) в фосфоритовых конкрециях различной степени литификации (*а*) и в костном фосфате различной степени фоссилизации (*б*)

Конкреции: рыхлые (*I*), плотные (*II*), твердые (*III*); кости: нефоссилизированные (*IV*), слабофоссилизированные (*V*), фоссилизированные (*VI*)

В открытом океане над большими глубинами поверхностные воды содержат P 0,01—0,02 и Si 0,05—0,20 *мг/л*. В придонных водах в основном антарктического происхождения концентрация фосфора в 6—10 раз, кремния в 20—70 раз выше, чем в поверхностных водах. Такие же примерно концентрации этих элементов наблюдаются в иловых водах на соответствующих станциях.

Таким образом, для фосфора и кремния отсутствуют сколько-нибудь существенные градиенты концентраций между иловыми и придонными водами, а следовательно, здесь практически не существует и обмена.

Совсем иная картина распределения наблюдается в прибрежных районах океана (у берегов Перу). Здесь поверхностные воды содержат P 0,02—0,06 *мг/л*, т. е. в 2—3 раза больше, чем в соответствующих водах открытого океана, Si 0,10—0,54 *мг/л*, т. е. в 3—5 раз больше. В придонных водах содержание P 0,07—0,09 и Si 0,80—1,3 *мг/л*, т. е. концентрация первых только в 2—3 раза, а вторых в 5—10 раз выше, чем в поверхностных водах. Таким образом, разница в содержании этих элементов в придонных и поверхностных водах здесь, в зонах энергичного подъема глубинных вод, значительно уменьшается.

Эти данные лишний раз наглядно иллюстрируют явление обогащения биогенными элементами поверхностных вод в районах интенсивного подъема вод. Нами высказывалось предположение о том, что причиной высокой продуктивности вод этого района может быть неоднократное использование биогенных элементов в жизненном цикле, т. е. большая скорость круговорота веществ (Богоявленский, 1961; Богоявленский, Шишкина, 1971).

Таблица 12.5. Распределение микроэлементов в иловых водах и характеристика осадков на шельфах и склонах

Горизонт, *см*	Осадки				Иловая вода, *мг/л*				
	Характеристика	Влага, %	Eh, *мв*	pH	J	P	F	Si	As
Атлантический океан									
Шельф юго-западной Африки									
Станция 2045, глубина 105 *м*									
5—15	Диатомовый ил, присутствует H_2S	86,7	—260	8,0	0,48	2,99	4,4	34	0,06
40—65	То же	81,5	—150	7,6	1,30	4,65	—	42	0,12
70—90	»	81,4	—180	7,6	—	3,92	—	42	—
100—124	»	82,0	—190	7,7	1,55	1,94	4,7	37	0,16
Станция 2046, глубина 87 *м*									
5—15	Диатомовый ил с фосфатным материалом, присутствует H_2S	88,7	—240	7,8	0,11	0,93	4,2	32	0,04
100—137	То же	87,5	—230	8,1	0,62	2,58	4,4	37	0,08
Станция 2047, глубина 78 *м*									
5—15	Диатомовый ил с фосфатным материалом, присутствует H_2S	86,0	—190	7,6	0,29	1,21	1,6	28	0,08
70—88	То же	82,2	—200	8,3	0,34	1,55	4,0	32	0,14
Тихий океан									
Шельф и склон Перу									
Станция 545, глубина 550 *м*									
0—15	Слабо-кремнистый алевритово-диатомовый ил с фораминиферами	66,8	+69	7,4	0,02	0,10	3,2	9,0	0,16
290—345	То же	62,4	—84	7,3	0,35	0,20	3,1	26,3	0,03
Станция 550, глубина 140 *м*									
6—20	Известковисто-кремнистый, фосфатно-терригенный, песчано-алевритовый ил, присутствует H_2S	36,5	—150	7,0	0,02	1,0	3,6	13,0	0,06
260—285	Диатомовый, терригенный, известковистый ил	57,0	—	—	0,53	0	4,1	12,0	—
Станция 552, глубина 70 *м*									
5—15	Пелитово-терригенный ил, присутствует H_2S	73,5	—227	7,5	0,02	0,3	5,6	13,3	0,06
100—150	Терригенный пелитово-диатомовый ил, присутствует H_2S	62,0	—	—	1,25	4,6	5,8	25,3	0,08
250—300	То же	60,3	—214	7,4	1,46	4,6	5,8	25,3	0,04
Шельф Мексики									
Станция 668, глубина 140 *м*									
5—25	Глинистый ил	64,0	—250	7,7	0,18	0,2	6,6	16,6	0,04
120—150	Глинистый ил с ракушей, обломки слюдистых минералов и древесины	64,4	—260	7,4	1,45	0,2	7,6	17,3	—
320—340	То же	50,1	—290	7,5	1,60	0,2	7,0	13,6	—

В иловых водах прибрежных осадков у берегов Перу, где $C_{орг}$ достигает 9%, концентрация фосфора и других ингредиентов резко возрастает: фосфора почти до 2,0 *мг/л*, т. е. в 20 раз выше, кремния до 30 *мг/л*, т. е. в 30 раз выше, чем в придонных водах. Такое обогащение иловых вод шельфа Перу сравнимо лишь с обогащением иловых вод высокопродуктивных внутриконтинентальных морей — Каспийского, Балтийского, Азовского (Зайцева, 1959).

В исследованном районе юго-восточной части Тихого океана существует четкая зависимость между накоплением биогенных элементов в иловых водах и глубиной океана, что особенно характерно для фосфора. Для придонных вод подобная зависимость отсутствует.

Полученные данные позволяют судить об обмене на дне, о том, в какой степени элементы, выведенные из круговорота в составе погребенного в осадках органического вещества и минеральных частиц, могут вновь возвратиться в толщу вод. Поступление рассматриваемых элементов в придонные воды по сравнению с остающимися в иловых водах даже в высокопродуктивных районах океана, где имеются большие градиенты концентраций, невелико [2]. Так, полученная нами ранее величина потока фосфатов из иловых в придонные воды, равная 65 *мг/м²·год*, составляет всего 0,1% по отношению к фосфору органического вещества первичной продукции (Ведерников, Стародубцев, 1971). Таким образом, элементы, накапливающиеся в иловых водах продуктивных районов, в основном составляют ресурсы для аутигенного минералообразования (Шишкина, 1971).

Некоторые из полученных данных о распределении фосфора в иловых водах по вертикали в окраинных районах океана представлены в табл. 12.5. В иловых водах шельфов юго-западной Африки и Перу наблюдаются высокие концентрации фосфора, достигающие 4,65 *мг/л* (на ст. 2045) и 4,6 *мг/л* (на ст. 252). Четкой закономерности в распределении его по вертикали не наблюдается. Проведенные нами сопоставления позволили отметить, что при наличии в исследованных диатомовых илах заметного количества фосфатных стяжений содержание фосфора в иловых водах составляет лишь около 1 *мг/л* (верхний слой осадков, ст. 2046—2048), а при отсутствии или малом количестве стяжений оно достигает 3—4 *мг/л* (ст. 2044, 2045, нижние горизонты колонки 2046). Очевидно, в первом случае бóльшая часть резервов растворенного фосфора тратится на формирование и рост фосфатных стяжений, в то время как во втором случае фосфор накапливается в иловых водах в связи с отсутствием (или малочисленностью) центров осаждения фосфата кальция (Шишкина, Батурин, 1973).

Распределение фосфора обеспечивается главным образом двумя противоположно направленными процессами: накоплением его в иловых водах при минерализации органического вещества и извлечением при образовании в осадках фосфатных стяжений и фосфатизации костного материала. В результате преобладания на определенном этапе того или другого процесса создаются локальные градиенты концентраций фосфора как по площади, так и по вертикали, что вызывает диффузию и, следовательно, новое перераспределение.

Следует отметить, что фактическое содержание фосфора в иловых водах значительно превышает то, которое вычислено по произведению растворимости фосфата кальция. По данным А. С. Михайлова (1968), равновесное содержание фосфора в морской воде при pH 8 около 0,1 *мг/л*, в то время как в иловых водах при близких значениях pH содержание фосфора в десятки раз выше.

[2] *Придонные воды были получены в 90 см от дна.*

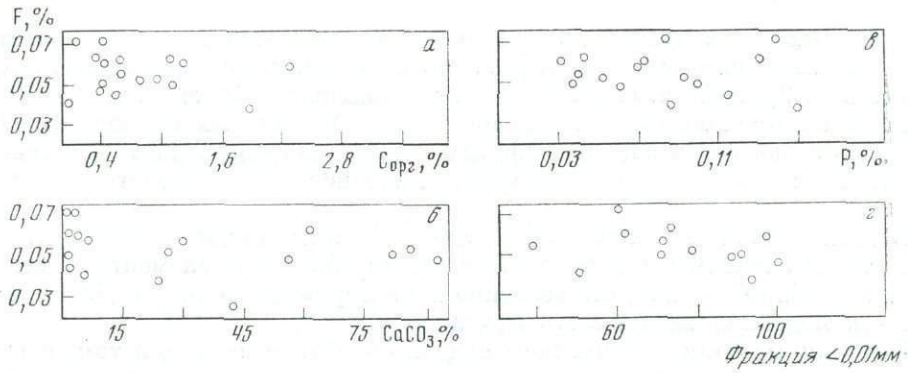


Рис. 12.8. Концентрация фтора в пелагических осадках в зависимости от содержания $C_{орг}$ (*а*), карбонатов (*б*), фосфора (*в*) и пелитовой фракции (<0,01 *мм*) (*г*)

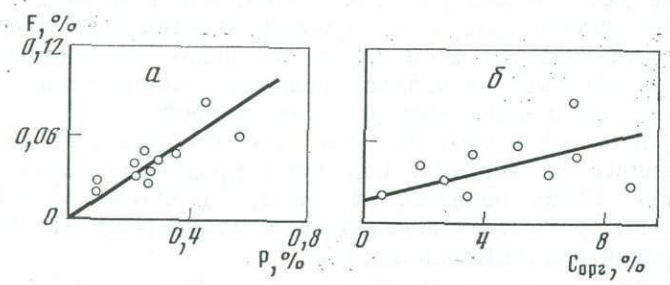


Рис. 12.9. Концентрация фтора в осадках шельфа в зависимости от содержания фосфора (*а*) и $C_{орг}$ (*б*)

Фтор. В результате изучения распределения фтора при различных физико-химических условиях в осадках и иловых водах, поведения его в диагенезе, накопления в процессах современного фосфоритообразования и фоссилизации костного фосфата было получено достаточно полное представление о геохимии этого элемента в океане.

Содержание фтора в осадках океана весьма однообразно колеблется от 0,031 до 0,071%, среднее для всех типов океанских осадков 0,054% (кларк фтора в земной коре 0,08%).

Из сопоставления концентрации фтора в осадках пелагических областей океана с содержанием в них органического углерода ($C_{орг}$), карбонатов ($CaCO_3$) и фосфора (P) видно, что связи между этими величинами не наблюдается (рис. 12.8, *а—в*). Расчеты отношения P/F показали, что в красных глинах около $^2/_5$ фтора может быть связано с фосфором в виде фторапатита, в карбонатных и глинистых осадках только $^1/_5$.

Между количеством фтора в осадках и содержанием в них пелитовой фракции (<0,01 *мм*) связь отсутствует (рис. 12.8, *г*). Можно предполагать, что фтор в океанских осадках связан с минералами, распространенными в разных по микроскопическому составу фракциях осадка (Шишкина, 1966б); К. Корренс (1958) считает, что ион фтора входит в кристаллическую решетку слюд, роговой обманки, биотита, апатита и других минералов, часто замещая ион OH, с которым имеет одинаковый радиус (1,33 Å).

Содержание фтора в толще осадков колеблется в тех же пределах, что и в поверхностных слоях. В более глубоких горизонтах, исследованных нами по материалам 6-го рейса б/с «Гломар Челленджер», содержание фтора изменялось в несколько более широких пределах, но в среднем величины были того же порядка. Так, в Тихом океане в осадках, бедных органическим веществом, представленных бескарбонатным илом, содержание фтора повышалось с глубиной до 0,16%, в известковых осадках в пределах верхних 60 *м* оно колебалось от 0,030 до 0,074%, далее до 130 *м* понижалось до 0,020% (Shishkina, 1971).

Содержание фтора в иловых водах из поверхностных слоев осадков океана колеблется от 0,0012 до 0,0052 *г/кг*, отношение F/Cl соответственно от $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ до $26{,}7 \cdot 10^{-5}$. Среднее содержание фтора для иловых вод океана равно 0,0027 *г/кг*, отношение F/Cl равно $13{,}8 \cdot 10^{-5}$, т. е. содержание фтора в иловой воде в среднем в два раза выше, чем его концентрация в воде океана.

В иловых водах глинистых и карбонатных осадков океана содержание фтора выше (соответственно 0,0033 и 0,0032 *г/кг*), чем в водах из красных глин (0,0024 *г/кг*).

В вертикальном распределении фтора в иловых водах пелагиали в большинстве случаев наблюдается небольшое увеличение его концентрации с глубиной. По-видимому, это связано с переходом фтора в иловую воду в процессе подводного выветривания минералов, что отмечалось в верхней толще осадков и для калия (Шишкина, 1966б).

В иловых водах из осадков шельфа и континентального склона содержание фтора в большинстве случаев колеблется от 0,006 до 0,011 *г/кг* (отношения F/Cl от $31 \cdot 10^{-5}$ до $57 \cdot 10^{-5}$), что в 2—4 раза выше среднего его содержания в иловых водах океана (Шишкина и др., 1972; Батурин, Шишкина, 1973). Самое высокое содержание фтора наблюдалось в иловых водах осадков континентального склона Чили и Перу (0,010—0,011 *г/кг*). Близкие концентрации фтора были в иловых водах шельфа юго-западной Африки. В противоположность пелагиали в прибрежных осадках наблюдается прямая корреляционная связь фтора с фосфором и органическим веществом (рис. 12.9). Была отмечена зависимость содержания фтора, так же как и фосфора, в иловых водах от наличия конкреций в данной пробе осадков. Там, где были обнаружены фосфоритовые конкреции, иловые воды имели более низкую концентрацию фтора (см. табл. 12.5); там, где конкреций не было, фтора в иловых водах было больше (то же было отмечено выше и для фосфора) (Шишкина и др., 1972).

Фтор, подобно другим элементам, в процессе диагенеза может как переходить в иловые воды, выщелачиваясь из фторсодержащего материала, так и извлекаться из них при образовании новых аутигенных минералов. Корреляция фтора с калием в иловых водах шельфов свидетельствует о переходе их в воду в процессе выветривания и накоплении фтора в иловой воде, которое ограничивается растворимостью CaF_2.

Величина концентрации фтора в равновесии с CaF_2 в натуральной океанской воде, определенная нами методом растворимости, оказалась равной 12 *мг/л* при 20° С. Растворимость в искусственно приготовленной морской воде имела значение 7 *мг/л* при 0° С и 12 *мг/л* при 15° С (Казаков, Соколова, 1950).

Исходя из величины произведения растворимости флюорита, равной $3{,}4 \cdot 10^{-11}$ при 18° С, концентрации кальция в морской воде ~0,01 *моль/л*, коэффициентов активности, по В. Латимеру (1954), $f_{Ca^{2+}} = 0{,}4$ и $f_{F^-} = 0{,}6$, получим по известной формуле

$$[F] = \sqrt{ПР/([Ca] f_{Ca^{2+}} f_{F^-}^2)}$$

величину равновесной концентрации фтора в морской воде, равную 2,9 *мг/л*. Таким образом, экспериментально найденные и фактически наблюдаемые в иловых водах величины концентраций фтора показывают, что иловые воды в районах шельфа насыщены фтором по отношению к флюориту.

Представление о поведении фтора и фосфора начиная от поверхностных вод до осадков в открытом океане и до литифицированных фосфоритовых конкреций в продуктивных прибрежных зонах дают табл. 12.6 и рис. 12.10.

Как следует из данных табл. 12.6, содержание фтора и фосфора в придонных водах обеих зон одинаковы. Существенное различие в их содержании начинается в иловых водах и осадках. Содержания фосфора и фтора

Таблица 12.6. Среднее содержание фтора и фосфора в океане

Объект исследования	Открытый океан			Прибрежные продуктивные зоны		
	F	P	P/F	F	P	P/F
Воды						
поверхностные	1,3	0,01	0,008	1,3	0,04	0,03
придонные	1,8	0,09	0,05	1,8	0,09	0,05
иловые	2,7	0,10	0,04	до 11	до 2	0,2
Осадки (среднее для слоя 0—20 *см*)	0,05	0,07—0,10	1—2	0,02—0,08	0,1—0,45	4—12

Примечание. Таблица составлена по данным Г. Н. Батурина и др. (1970), А. Н. Богоявленского и О. В. Шишкиной (1971), С. Е. Брусвича и Е. Д. Зайцевой (1966), О. В. Шишкиной (1966, 1971) и Т. Томисона и Г. Тейлора (Thompson, Taylor, 1933). Содержание F и P в водах — в *мг/кг*, в осадках — в %.

в иловых водах открытого океана по сравнению с их содержанием в придонных водах практически не различаются, тогда как в прибрежной зоне происходит повышение концентрации обоих элементов в иловых водах, при этом фосфора в большей степени, и разница в концентрациях фтора и фосфора уменьшается, а отношение P/F приближается к 0,2. В осадках относительное увеличение содержания фосфора еще больше. В открытом океане

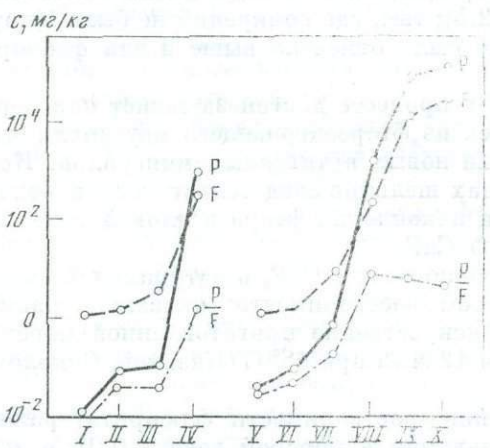


Рис. 12.10. Взаимосвязь фтора и фосфора (в *мг/кг*) в открытом океане (*I—IV*) и в продуктивных прибрежных зонах (*V—X*)

I — поверхностные воды; *II* — придонные воды; *III* — иловые воды; *IV* — осадки; *V* — поверхностные воды; *VI* — придонные воды; *VII* — иловые воды; *VIII* — осадки; *IX* — нелитифицированные фосфоритовые конкреции; *X* — литифицированные фосфоритовые конкреции

фосфор связывает только часть фтора ($^1/_5$—$^2/_5$), в осадках же прибрежной зоны в большинстве случаев наблюдается избыток фосфора по отношению к фтору и P/F возрастает до 4—12.

Таким образом, фактический материал о распределении фтора и фосфора в придонных и иловых водах и в осадках, а также экспериментальные данные о растворимости флюорита показали, что условия для осаждения флюорита и фосфатов даже в высокопродуктивных зонах океана создаются только в иловых водах, тогда как в придонных водах, а тем более в водной толще такие условия отсутствуют (Шишкина и др., 1972).

Высказанные соображения еще более наглядно иллюстрирует рис. 12.10. Содержание фтора возрастает в конкрециях по сравнению с поверхностными водами на 4 порядка, содержание фосфора — на 6—7 порядков, отношение P/F всего лишь на 2 порядка, оставаясь на одном уровне как в осадке, так

и в конкрециях. Таким образом, отношение P/F наглядно свидетельствует о том, что непосредственным источником обоих элементов, накапливающихся в фосфоритовых конкрециях, является не морская вода, а вмещающие осадки. Величина отношения P/F в иловой воде продуктивных зон является промежуточной между величинами отношений P/F в морской воде и осадках (а также в конкрециях). Уменьшение отношения P/F в ряду осадки—молодые фосфоритовые стяжения — литифицированные фосфоритовые конкреции показывает, что накопление фтора в конкрециях происходит с некоторым опережением по отношению к фосфору. Возможно, это связано с частичным превращением фосфата из аморфного в кристаллический (Батурин и др., 1970) и вхождением фтора в кристаллическую решетку апатита.

Обращает на себя внимание, что отношение P/F в литифицированных конкрециях ниже, чем теоретическое отношение P/F во фторапатите (4,9). Это связано, видимо, с осаждением флюорита, что следует из сопоставления полученной экспериментальной величины растворимости CaF_2 в океанской воде и фактических величин содержаний фтора в иловых водах, близких к насыщению. Ранее отмечалось, что это характерно также для дочетвертичных фосфоритов с шельфа и континентального склона Калифорнии (Dietz et al., 1942) и ископаемых костей и объясняется, видимо, образованием ультрамикроскопических выделений флюорита (Блох, Коченов, 1964).

Распределение фтора и фосфора в фосфатном материале из осадков шельфов юго-западной Африки и Южной Америки (Чили) представлено в табл. 12.7 (Батурин, Шишкина, 1973).

Работами Г. Н. Батурина было показано, что фосфатный материал в осадках продуктивных зон (юго-западная Африка и Чили) представлен в основном тремя разновидностями: фосфоритовыми конкрециями, костями рыб и млекопитающих и фосфатизированными капролитами морских животных. Наибольший интерес представляют аутигенные фосфоритовые конкреции, образующиеся в осадках в процессе диагенеза (Батурин, 1969, 1971; Батурин и др., 1970). Продуктом начальной стадии фосфатизации являются гелеобразные сгустки, в которых содержание фтора и фосфора увеличивается по сравнению с вмещающими осадками примерно на порядок (0,5% F и 3% P), а отношение P/F остается тем же или слабо уменьшается до 5,7. Далее сгустки преобразуются в оформленные, но еще рыхлые стяжения, в которых повышается фтор и фосфор, а отношение P/F понижается (5 и ниже). По мере уплотнения стяжений и изменения их состава и структуры образуются плотные фосфоритовые конкреции, содержащие до 3% F и 11—14% P с отношением P/F в среднем до 4,5 и ниже.

В биогенном материале — костях и капролитах — амплитуда изменения отношения P/F по мере их литификации шире, чем в конкрециях; например, в чешуе и свежих костях рыб отношение P/F равно 14,3 и 10,1 соответственно. Более стабильное отношение P/F в конкрециях, чем в костях и капролитах, обусловлено тем, что конкреции извлекают фтор и фосфор из иловой воды одновременно, а последующее относительное обогащение их фтором происходит в незначительной степени. Костный материал и капролиты, напротив, первоначально бедны фтором и обогащаются им постепенно до тех же абсолютных и относительных величин. Эти различия в поведении фтора второстепенны, главным же является тенденция накопления фтора в биогенных и биогенно-диагенетических фосфатах в морской среде (Батурин, Шишкина, 1973).

Кремний. Данные по кремнию вместе с другими биогенными элементами опубликованы многими авторами (Бруевич, 1956; Бруевич, Зайцева, 1958, 1960; Шишкина, Быкова, 1966; Шишкина, Батурин, 1973, и т. д.). Содержание кремния изучено в иловых водах верхней толщи осадков и на больших глубинах, достигнутых при бурении. Результаты приведены в «Initial

Таблица 12.7. Содержание фтора и фосфора (в %) в фосфатном материале из осадков шельфов юго-западной Африки и Чили

Материал	Местонахождение, глубина	F	P	P/F
	Фосфоритовые конкреции			
Фосфатизированный диатомовый ил	Шельф юго-западной Африки, станция 152, 76 *м*	0,58	3,3	5,7
Фосфоритовая конкреция				
рыхлая	То же, ст. 157, 75 *м*	2,05	10,4	5,1
	Шельф Чили, ст. 250, 150 *м*	1,54	6,8	4,4
уплотненная	То же	1,98	9,0	4,5
	Шельф юго-западной Африки, ст. 152, 76 *м*	2,87	12,9	4,5
твердая	То же	3,00	14,2	4,7
	Шельф Чили, ст. 250, 150 *м*	2,50	11,1	4,4
Фосфатизированный песчаник	То же	2,80	10,9	3,9
	Внешний шельф юго-западной Африки, 200 *м*	2,40	9,3	3,9
	Костный фосфат			
Чешуя рыб	Шельф юго-западной Африки, ст. 152, 76 *м*	0,70	10,0	14,3
Кости рыб				
нефоссилизированные	То же, ст. 209, 120 *м*	1,19	12,1	10,1
слабофоссилизированные	Шельф Чили, ст. 250, 150 *м*	2,56	12,8	5,0
Фоссилизированная кость китообразного	Внешний шельф юго-западной Африки, 180 *м*	2,80	13,5	4,8
	Фосфатизированные капролиты			
Капролиты рыхлые	Шельф юго-западной Африки. ст. 209, 120 *м*	1,50	11,5	7,7
Капролиты уплотненные	То же, ст. 152, 76 *м*	5,01	13,8	2,8
Капролиты твердые	Шельф Чили, ст. 250, 150 *м*	5,48	13,3	2,4

Reports» и в отдельных публикациях американских ученых (Presley, Kaplan, 1972; Presley et al., 1973; Bischoff, Ku, 1970, 1971; Sholkovitz, 1973, и т. д.).

Содержание кремния в иловых водах, как известно, определяется растворимостью кремнистого материала: биогенного (диатомовых и радиолярий) и минерального, преобразующегося в процессе диагенеза, в зависимости от щелочно-кислотных условий среды (pH). Было показано, что в районах, где продукция диатомовых организмов мала, концентрация кремния в иловых водах регулируется наличием в осадках глинистых минералов. В районах высокой продукции диатомовых концентрация кремния в иловых водах поддерживается растворимостью кремневых створок (Fanning, Schink, 1969). Растворимость кварца в морской воде при 5° С около 2,81 *мг/кг*, аморфного в 10 раз больше, около 28 *мг/кг* (Siever et al., 1965). Согласно Г. Морею с соавторами, растворимость аморфного кремнезема (опала) при 5° С 23,3 *мг/кг*, а при 25° С 33,5 *мг/кг* (Morey et al., 1964 — цит. по: Sholkovitz, 1973, с. 2054). Все данные приведены в расчете на концентрацию кремния.

Таблица 12.8. Содержание кремния в иловых водах поверхностного слоя осадков при разных температурах у дна

Местонахождение, станция	Глубина океана, *м*	Характеристика осадка	Температура у дна, °С	Содержание Si, *мг/л*
Марианский желоб, 4003	10 000	Диатомовый ил	1,0	23,2
Юго-восточная часть Тихого океана, 227	4 160	Глинистый ил	1,0	4,6
Шельф Перу, 285	50	Глинистый ил с диатомовым и костным детритом	14,0	15,0
Там же, 552	70	Пелитовый терригенный ил	14,0	13,3
Шельф Чили, 272	106	Глинистый ил с диатомовым и костным детритом	13,5	30,9
Там же, 273	170	То же	13,0	28,5
Шельф Перу, 550	140	Известково-кремнистый ил	13,0	13,0
Склон Чили, 274	500	Песок глауконитовый	8,0	12,8
Склон Перу, 545	550	Слабокремнистый, алевритово-диатомовый ил	8,0	9,0
Шельф юго-западной Африки, 2047	78	Диатомовый ил	14,0	28,0
Там же, 2046	87	То же	14,0	32,0
2045	105	»	14,0	34,0
2044	130	»	13,0	27,0
2043	130	*Диатомовый ил с ракушей*	13,0	10,0
2049	130	То же	13,0	4,5

Примечание. Температура отжимания иловых вод везде 20—22° С.

Поведение кремния при взаимодействии различных глинистых и других минералов с морской водой при разных условиях изучалось А. Н. Богоявленским, Ф. Мак-Кензи, Ф. Гареллсом, Д. Хардом и др. (Богоявленский, 1966; McKenzie, Garrels 1965; Hurd, 1973).

Отмечается увеличение растворимости кремнистого материала с температурой и влияние в связи с этим температурного эффекта отжимания (Fanning, Pilson, 1971, и др.). Некоторые количественные данные приведены в табл. 12.1. Концентрация кремния в результате повышения температуры отжимания (22—24° С) по отношению к температуре in situ (4° С) увеличивается для иловых вод глинистых с примесью известкового материала осадков скважин 147 и 148 на +26 и +41% соответственно; для иловых вод известковистых осадков скважины 149 — на +27%, а для кремнисто-биогенных осадков этой же скважины изменений не наблюдалось. Таким образом, имеющиеся в литературе данные по содержанию кремния в иловых водах завышены на величины, зависящие от типа осадков. Эти данные минимально завышены для иловых вод шельфов тропических районов океана, где температура около 14° С.

Полученные нами фактические данные (табл. 12.8) показывают, что при температуре у дна ~1° С в иловых водах диатомового ила кремния содержится ~23 *мг/л* (ст. 4003), а в иловых водах глинистого ила — 4,6 *мг/л* (ст. 227).

При температуре у дна ~14° С в иловых водах диатомовых илов наблюдается самая высокая концентрация кремния, 28—34 *мг/л*, и она возрастает по вертикали до 37—42 *мг/л* на глубине 1—1,5 *м* (ст. 2045—2047). В иловых водах диатомовых илов, в разной степени разбавленных ракушей, содержание кремния при той же температуре у дна было в 3—6 раз ниже (с. 2043

2049). В глинистых, известковистых, терригенных илах, в разной степени разбавленных кремнистым материалом, иловые воды имели разное, отличающееся в 2 раза, содержание кремния (ст. 272, 273, 285 и 550, 552). Эти данные показывают, что концентрация кремния в иловых водах прежде всего зависит от количества и состава содержащегося в осадках кремнистого материала. Температура в осадках in situ оказывает влияние на растворимость кремнистого материала, что следует из сопоставления содержания кремния в иловых водах диатомовых осадков при 1 и 14° С. Следует, однако, принять во внимание, что влияние температурного эффекта для этих двух групп определений разное, так как в первом случае разность температур составляет 20—22° С, а во втором — всего 7—10° С.

В соответствии с рассмотренными выше соображениями в распределении кремния в иловых водах разных водоемов по площади и вертикали можно отметить следующее.

В верхней толще пелагических осадков океана самая высокая концентрация кремния в иловых водах наблюдается в кремнистых илах тропических областей; так, в диатомовых илах Тихого океана около 23 *мг/кг*, в радиоляриевых илах около 24,5 *мг/кг*. В иловых водах глинистых, известковистых и промежуточных типов илов содержание кремния ниже и колеблется от 4 до 19 *мг/кг*. В иловых водах однородных осадков наблюдается повышение его концентрации по вертикали в пределах верхних 1,5—2 *м*, далее она остается примерно одинаковой. В колонках осадков, сложенных литологически разным материалом, концентрация кремния в иловых водах колеблется с глубиной.

В иловых водах осадков на больших глубинах от дна, вскрытых бурением, содержание кремния зависит от литологического состава осадков и колеблется в тех же пределах, что и в верхней толще, увеличиваясь в кремнистых осадках и в прослоях, обогащенных вулканическим стеклом, до ~28 *мг/кг* и понижаясь в известковистых осадках до 3 *мг/кг* (Presley et al., 1973). Высокие концентрации кремния в иловых водах диатомовых илов шельфов юго-западной Африки и Южной Америки (Перу) (см. табл. 12.8) близки или немного превышают экспериментально найденные величины растворимости аморфного кремнезема. Высокие величины концентрации кремния в иловых водах продуктивных шельфов отмечались и ранее (Rittenberg et al., 1955). Величины содержания кремния в иловых водах верхнего слоя осадков (до 20 *мм*) на шельфах и склонах Перу (ст. 545 и 550) и на шельфе Мексики 9—16 *мг/л* практически совпадают с данными Е. Шелковича (Sholkovitz, 1973) для иловых вод верхних слоев осадков склона бассейна Санта-Барбара у берегов Калифорнии 11—16 *мг/л*.

Бор. Первые исследования распределения бора в иловых водах Тихого океана показали небольшие отклонения его концентраций для разных литологических типов осадков от содержаний в океанской воде (4,6 *мг/кг*). Средняя концентрация бора в иловых водах окисленных пелагических осадков составляет 6,3 *мг/кг* для красных глин и 6,2 *мг/кг* для глинисто-известковых осадков. По вертикали она изменяется в узких пределах — от 5,2 до 7,6 *мг/кг* и от 6,0 до 6,7 *мг/кг* соответственно. Немного ниже концентрация бора в иловых водах диатомовых и глобигериновых илов, в среднем 4,4 и 4,65 *мг/кг*. Колебания по вертикали в иловых водах диатомовых 3,8—5,0 *мг/кг*, глобигериновых 4,2—5,2 *мг/кг* (Красинцева, Шишкина, 1959).

В верхней 10-метровой толще осадков Атлантического океана содержание бора в иловых водах пелагических окисленных осадков повышалось до 7—8 *мг/кг*, т. е. почти вдвое по сравнению с придонной водой (4,6 *мг/кг*), а в иловых водах восстановленных осадков повышение было не более 40% (Bischoff, Ku, 1971). В распределении бора в иловых водах глубоких горизонтов, вскрытых бурением, наблюдались колебания концентраций в боль-

шинстве случаев в тех же пределах, что и в верхней толще осадков. В ряде случаев на больших глубинах, в частности около 424 и 619 *м* от дна, в иловых водах гемипелагических плотных глин с примесью сидерита и пирита, относящихся к среднему плиоцену и позднему миоцену, содержание бора понижалось до 1,5 и 1,9 *мг/кг* соответственно (Presley, Kaplan, 1972).

В окраинной части океана, в Карибском море, в иловых водах скважин 147 и 148 до глубин примерно 28—60 *м* содержание бора колебалось от 3,1 до 6 *мг/кг*, далее с глубиной понижалось до 0,6—1,8 *мг/кг*, что объяснялось захватом его глинистым веществом. В скважине 149 содержание бора в иловых водах колебалось в более узких пределах и было примерно таким же что и в иловых водах верхней толщи осадков (3,1—5,4 *мг/кг*) (Presley et al., 1973).

В отдельных случаях, например в скважине 116 в северной части Атлантического океана на глубинах 362—686 *м* в иловых водах известковых осадков, относящихся к среднему и нижнему миоцену, наблюдалось сильное повышение концентрации бора до 11—23 *мг/кг*, в то время как в вышележащих горизонтах она колебалась в пределах 2—8 *мг/кг*. Предполагалась возможность захвата бора известковыми организмами и освобождение его при последующем диагенезе (Manheim et al., 1972). Следует также о заметить, что повышение здесь содержания бора приурочено к активному району (поднятие Рокол), где возможны гидротермальные проявления.

В последние годы распределение бора в иловых водах изучалось на транстихоокеанском профиле, идущем от берегов Японии к берегам Калифорнии и Мексики, выполненном во время 46-го рейса НИС «Витязь» (1969 г.) (Валяшко и др., 1973) и 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (1973 г.).

В иловых водах осадков на профиле, описанных Н. А. Лисицыной и О. А. Дворецкой (1972), охватывающих практически все разнообразие осадков океана и все физико-химические условия седиментации, содержание бора колебалось от 3,6 до 10,8 *мг/кг*, среднее значение для 160 образцов было 6,3 *мг/кг*, т. е. то же, что было определено и ранее. Анализ полученных данных показал, что повышение концентрации бора в иловых водах по сравнению с водой океана в 1, 5—2 раза наблюдается в следующих случаях.

1. В иловых водах окраинных областей океана, где осадки обогащены органическим веществом, на профиле в иловых водах шельфа и берегового склона Японии, где содержание бора достигало 8,7 *мг/кг*, шельфа Мексики — 10,8 *мг/кг*.

2. В иловых водах пелагических осадков западной части океана, обогащенных продуктами вулканизма (пеплы) или продуктами их переработки (цеолиты), концентрация бора возрастала до 10,0 и 10,4 *мг/кг* (среднее 7,8 и 8,2 *мг/кг*). В однотипных осадках восточной части океана содержание бора в иловых водах существенно ниже (среднее 5,3 *мг/кг*). Это, по-видимому связано с разным характером вулканического материала, обогащающего осадки западной и восточной частей океана.

3. В иловых водах осадков из рифтовой долины тектонически активной зоны Калифорнийского залива содержание бора было 8,6 *мг/кг*. Здесь же отмечено повышение концентрации и всех эндогенных элементов, что вызвано гидротермальной деятельностью (Шишкина, Железнова, 1978).

Мышьяк. Среднее содержание мышьяка в воде океана 0,003 *мг/л* (Виноградов, 1967). В водах Азовского, Каспийского и Черного морей его содержание больше, 0,006—0,01 *мг/л* (Федосов, 1940; Любимова, 1959). Воды термальных источников обогащены мышьяком, его содержание здесь 2—3 *мг/л* (Ониси, Сенделл, 1959). В. Ф. Севастьяновым (1967), а также М. А. Глаголевой с соавторами (1976) было показано накопление мышьяка в окисленных пелагических осадках по сравнению с восстановленными и еще большее концентрирование его в железо-марганцевых конкрециях.

Распределение мышьяка изучалось в иловых водах на профиле от берегов Японии в открытый океан, в районе распространения металлоносных осадков (юго-восточная часть Тихого океана) и в районах высокой биологической продуктивности у Перу и юго-западной Африки.

Содержание мышьяка в иловых водах на профиле от Японии в океан значительно понижается в направлении от берега в сторону открытого океана. В иловых водах океана как в поверхностном слое, так и по вертикали его содержание остается таким же, как в воде океана (0,002—0,004 *мг/кг*). Особенно низкая концентрация мышьяка, вплоть до полного его отсутствия, наблюдается в иловых водах осадков, содержащих железо-марганцевые конкреции. Содержание мышьяка на уровне океанской воды наблюдается и в иловых водах большинства металлоносных осадков (0,004—0,008 *мг/кг*). Оно соответствует в ряде случаев резкому обогащению мышьяком самих осадков ($5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$%). По вертикали в осадках количество мышьяка уменьшается, а в иловой воде увеличивается или остается низким.

В иловых водах поверхностного слоя на шельфе и склоне Японии содержание мышьяка колеблется от 0,03 до 0,06 *мг/кг*, среднее составляет 0,04 *мг/кг* (см. табл. 12.5). В осадках Японского моря содержание мышьяка $(0{,}58—1{,}4) \cdot 10^{-3}$%, среднее $1{,}0 \cdot 10^{-3}$% (Ониси, Санделл, 1959). На шельфе и склоне Перу иловые воды содержат от 0,06 до 0,16 *мг/кг* мышьяка. В иловых водах поверхностных осадков вблизи берега Перу (ст. 285) содержание мышьяка составило 0,25 *мг/кг* — это самое высокое количество для всех исследованных проб. В иловых водах поверхностного слоя осадков шельфа юго-западной Африки концентрация мышьяка изменялась от 0,04 до 0,08 *мг/кг*, среднее 0,06 *мг/кг*. В распределении мышьяка в иловых водах по вертикали четкой закономерности не наблюдается. Так, в колонке со ст. 545 (Перу) содержание его с глубиной понижается, а в колонках ст. 2045 и 2047 (юго-западная Африка), напротив, возрастает от 0,06 и 0,08 до 0,16 и 0,14 *мг/кг* соответственно (см. табл. 12.5). В соответствующих осадках содержание мышьяка было $1{,}2 \cdot 10^{-3}$; $1{,}1 \cdot 10^{-3}$; $1{,}4 \cdot 10^{-3}$; $1{,}0 \cdot 10^{-3}$% (для ст. 2044—2047), среднее $1{,}2 \cdot 10^{-3}$%. Высокая концентрация мышьяка в этих осадках, вероятно, обеспечена обогащением их фосфатным материалом, конкрециями, костным фосфатом. Содержание мышьяка в фосфоритах составляет $(6{,}5\text{-}32) \cdot 10^{-3}$% (Ониси, Санделл, 1959). В иловых водах концентрация мышьяка, как видно из приводимых данных, возрастает примерно в 30 раз, что, вероятно, происходит в результате разрушения фосфатного материала и органического вещества и высвобождения As.

Полученные первые данные о содержании мышьяка в иловых водах разного типа осадков и при различных физико-химических условиях пока малочисленны и позволяют отметить только следующее.

1. Содержание мышьяка в иловых водах понижается в 10 и более раз в направлении от берегов в открытый океан, т. е. противоположно тому, что происходит в осадках в целом, где оно, как отмечают М. А. Глаголева с соавторами (1976), увеличивается.

2. Наблюдаемое количественное различие в содержании мышьяка в иловых водах осадков, где формируются Fe—Mn-конкреции и металлогенные стяжения (открытый океан), и в иловых водах, где образуются современные фосфоритовые конкреции (окраины океана), возможно, связано с резким различием физико-химических условий. В окисленных осадках океана с величинами $Eh = +500 \div +600$ *мв* мышьяк пятивалентен и находится в основном в форме AsO_4^{3-}, в восстановленных осадках окраин $Eh = -100 \div -250$ *мв* он трехвалентен и находится в более растворимой, подвижной форме AsO_3^{3-}. В окислительных условиях мышьяк при поступлении в иловые воды немедленно осаждается вместе с гидроокислами железа и извлекается

сорбционно (его особенно много в осадках, содержащих цеолиты). В восстановленных осадках мышьяк по мере разложения органического вещества и разрушения фосфатов переходит в иловые воды и накапливается в них до определенных пределов. Наиболее активное перераспределение мышьяка, очевидно, происходит на границах изменения окислительно-восстановительных условий и изменения растворимости соединений мышьяка. По площади и вертикали создаются разности концентрации и возникает перераспределение.

3. Металлоносные осадки в районах проявления гидротермальной деятельности содержат повышенное количество мышьяка, $5 \cdot 10^{-3}$%. Согласно данным К. Бострома и М. Петерсона (Boström, Peterson, 1969), осадки восточной части Тихого океана, где наблюдаются сейсмическая активность и высокие значения теплового потока, содержание мышьяка составляет $4 \cdot 10^{-3}$%. Поскольку изверженные породы, по сравнению с осадочными и современными морскими осадками, содержат мышьяка в 5 раз меньше (Ониси, Санделл, 1959) и содержание органического вещества в металлоносных осадках незначительно, то дополнительным источником мышьяка в этих осадках, кроме поступления его из воды бассейна при сорбции осаждающейся гидроокисью железа, может быть вынос из глубин в результате гидротермальных проявлений.

Железо, марганец, цинк, никель литий. В 14-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» был получен обширный материал о содержании и распределении Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Li в иловых водах пелагических осадков юго-восточной части Тихого океана и района, прилегающего к берегам Южной Америки у Перу. Некоторые характерные особенности в распределении этих элементов в иловых водах металлоносных осадков выступают, как нам представляется, весьма четко (Шишкина и др., 1979).

В проблеме «металлоносных осадков» большой интерес представляют вопросы генезиса, источников и механизма поступления рудного вещества. С этих позиций привлечение информации о распределении в иловых водах рудных элементов весьма целесообразно.

Вся вскрытая трубками толща металлоносных осадков, представленных коллоидной гидроокисью железа, в той или иной степени разбавленной биогенным или глинистым материалом, имеет высокую степень окисления $Eh = +560 \div +640$ *мв*. Реакция в осадках слабо щелочная, pH 7,4—7,8. Основной солевой состав иловых вод сохраняет морской тип.

Содержание в иловых водах рудных элементов — железа, марганца, цинка, меди,— как правило, выше, чем их содержание в морской воде. Концентрация железа выше в 2—30 раз, марганца в 10—100 раз, цинка в 3—50 раз и меди в 3—15 раз. Повышение концентрации никеля в иловых водах по сравнению с морской водой или не наблюдается, или она повышается не более чем в 2—3 раза.

В районе распространения металлоносных осадков были выполнены несколько профилей. Наиболее показательным, с нашей точки зрения, оказался профиль, пересекающий Восточно-Тихоокеанское поднятие (ВТП) с востока на запад по 39° ю.ш. Распределение рудных элементов в иловых водах по вертикали было изучено на этом профиле в семи колонках (ст. 997, 1000—1002, 1004—1006) (рис. 12.11). Из рассмотрения распределения элементов на профиле и в разрезе следует, что наиболее высокие концентрации Fe, Zn и Cu наблюдаются в иловых водах ст. 1001, расположенной вблизи оси ВТП. В осадках, взятых на этой станции, наблюдался аномально высокий тепловой поток (2,62 и 3,72 *мккал/см²·сек*) (Смирнов Я. Б., устное сообщение). По профилю на восток и запад от этой станции концентрация всех трех элементов в иловых водах поверхностного слоя осадков понижается. Для железа и меди максимальные концентрации в поверхностном слое при-

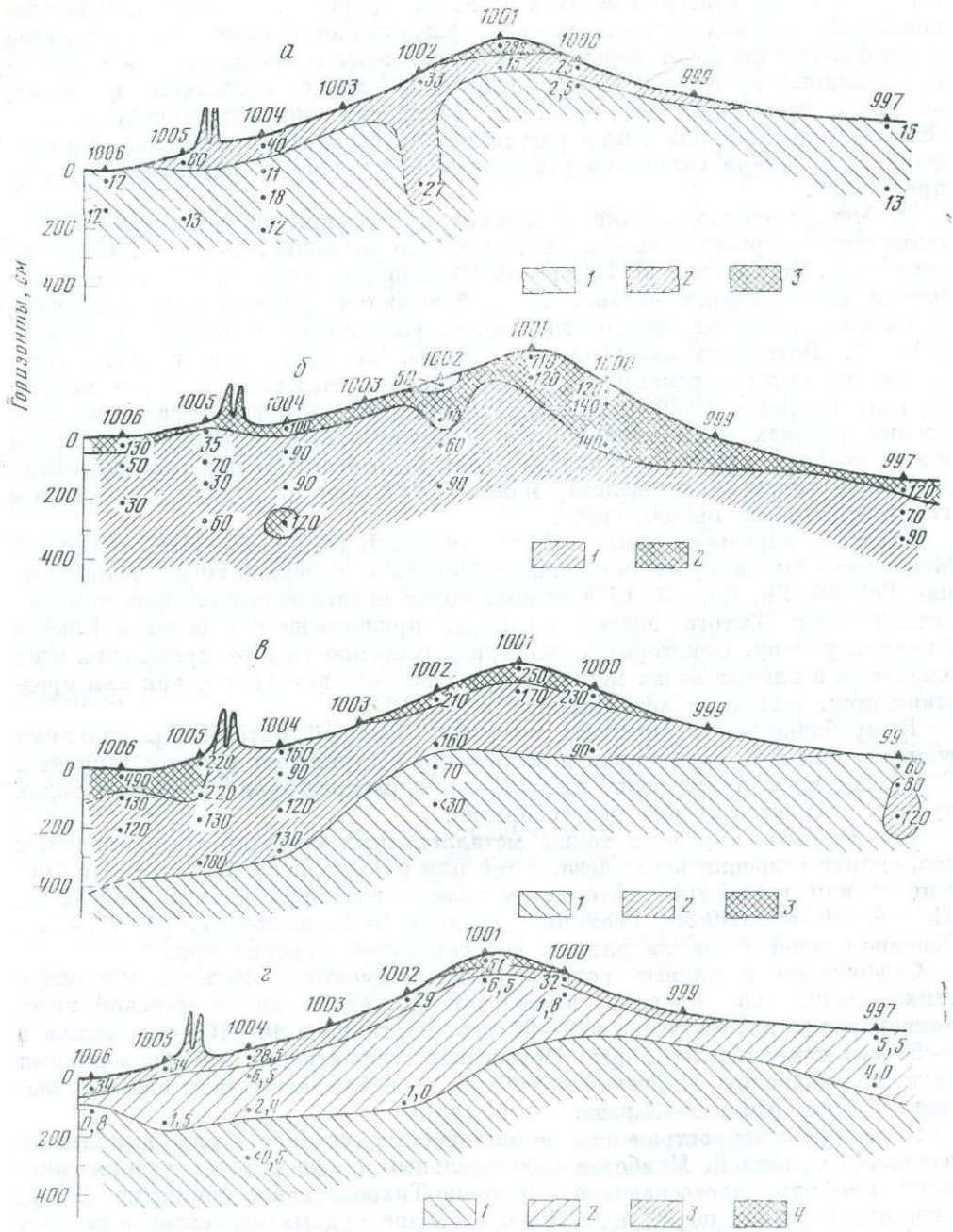


Рис. 12.11. Распределение (в *мкг/л*) в иловых водах по вертикали на профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие железа (*а*), марганца (*б*), цинка (*в*) и меди (*г*)

а: *1*) <25; *2*) 25—100; *3*) >100; *б*: *1*) 30—100; *2*) >100; *в*: *1*) <90; *2*) 90—200; *3*) > 200; *г*: *1*) <1; *2*) 1—25; *3*) 25—50; *4*) >50. Отмечены номера станций (треугольники) и концентрации (цифры у точек)

урочены только к осадкам ст. 1001 (рис. 12.11, *а* и *г*), для цинка область максимальных концентраций захватывает и соседние от ст. 1001—1000 и 1002. Высокое содержание цинка в иловых водах отмечено и на крайних станциях профиля в его западной части (ст. 1005 и 1006, рис. 12.11, *в*). Область повышенных концентраций марганца в иловых водах (>100 *мкг/л*) захватывает почти весь профиль, кроме ст. 1002 и 1005 к западу от ВТП (рис. 12. 11, *б*).

Повышение концентраций железа, цинка и меди в иловых водах поверхностного слоя осадков на гребне ВТП (с. 1001) хорошо прослеживается на рис. 12.12. В иловых водах ст. 1006 можно отметить резкое увеличение концентраций цинка и марганца, что может быть связано с выносом при гидротермальной деятельности, поскольку станция расположена вблизи от разлома Агассиц и тепловой поток здесь несколько повышен (1,16 *мккал/см²·сек*) по сравнению с соседними станциями.

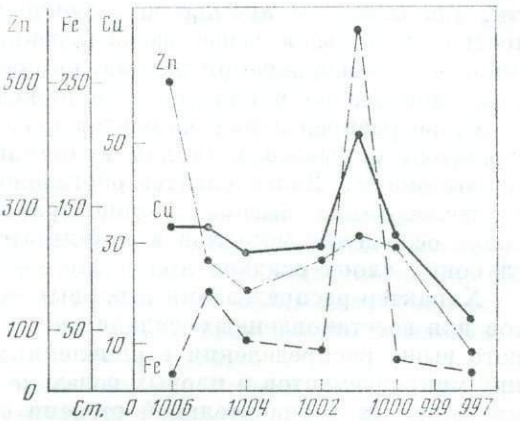


Рис. 12.12. Распределение Fe, Zn, Cu (в *мкг/л*) в иловых водах поверхностного слоя осадков на профиле через Восточно-Тихоокеанское поднятие

Концентрация никеля в большинстве проб иловых вод металлоносных осадков ниже (<1 *мкг/л*), чем в морской воде (2 *мкг/л*). На рассматриваемом профиле содержание никеля немного повышено, до 3 и 4,5 *мкг/л* в иловых водах ст. 1004 и 1006 в западной части профиля. Никель или в меньшей степени и избирательно выносится к поверхности дна или быстро осаждается из иловых вод в результате сорбции его осадком. В твердой фазе осадков по профилю никель содержится в количествах 0,01—0,1% (Лукашин, 1974).

Второй примечательной особенностью распределения рудных элементов в иловых водах профиля является четко выраженная приуроченность высоких концентраций железа, цинка и меди к иловым водам поверхностного слоя осадков и падение ее примерно в 10 раз в более глубоких слоях (рис. 12.11, *а*, *в*, *г*). Только для марганца высокие концентрации наблюдаются и в более глубоких горизонтах колонок в восточной части профиля (ст. 1000) (рис. 12.11,*б*). В распределении лития наблюдаются те же черты: повышение концентрации его в иловых водах металлоносных осадков в целом, приуроченность ее к поверхностному слою (до 0,30 *мг/л*) и аналогичная рудным элементам ориентация в распределении Li относительно оси ВТП, т. е. максимальная концентрация в иловой воде ст. 1001 (0,30 *мг/л*).

Вертикальная стратификация в распределении рассматриваемых элементов в иловых водах наблюдается в большей степени для металлоносных осадков. Она почти не выражена в иловых водах красных глин и биогенных илов. В иловых водах этих осадков наблюдается высокая концентрация железа по всей вертикали и только небольшое понижение или повышение ее в нижних слоях колонок. Накопление меди происходит в иловых водах более глубоких горизонтов. Так, в колонке ст. 984, представленной биогенным илом, максимальная концентрация меди в иловой воде (>21 *мкг/л*) наблюдалась на глубине 150 *см*.

Для сравнения распределения рудных элементов в иловых водах разных

типов осадков и в зависимости от местоположения относительно ВТП и других активных зон, в частности хребта Сала и Гомес,был выполнен меридиональный профиль по ~100° з.д. Распределение в иловых водах железа, марганца, цинка и меди на этом профиле показывает, что максимальное обогащение иловых вод этими элементами, так же как и на профиле через ВТП, приурочено к поверхностному слою осадков в местах, расположенных вблизи активных зон (ВТП и хребта Сало и Гомес).

В целом полученный материал позволяет отметить определенную приуроченность наиболее высоких концентраций рудных элементов в иловых водах к оси ВТП, хребту Сало и Гомес, т. е. к местам наибольшей активности, где отмечены аномально высокие тепловые потоки и есть основания предполагать вынос вещества из глубинных зон, а также локализацию максимальных концентраций железа, цинка и меди в иловых водах поверхностного слоя осадка и падение ее в нижележащих слоях.

Такое распределение элементов в иловых водах говорит в пользу представлений о выносе металлов поднимающимися по разломам из глубин гидротермами. Далее следует обогащение этими металлами придонных вод и наследование высоких концентраций иловыми водами. Затем происходит осаждение металлов в результате сорбции и соосаждения в более глубоких слоях осадков при длительном соприкосновении воды с осадком.

Характер распределения в иловых водах рассматриваемых микроэлементов для восстановленных осадков океанских окраин отличается от приведенного выше распределения в окисленных металлоносных осадках. Накопление микроэлементов в иловых водах на шельфах и склонах и последующая миграция их в значительной степени связаны с процессом минерализации органического вещества, которым обогащены окраинные осадки. В связи с этим наблюдается повышение концентраций по вертикали, которое в ряде случаев прерывается осаждением или сорбционным извлечением их из иловых вод.

Накопление в иловых водах, по сравнению с нормальной океанской водой, отдельных микроэлементов наблюдалось и в других окраинных районах океана. Так, например, по данным 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» в иловых водах Калифорнийского залива у берегов Мексики содержание Fe достигало 340 *мкг/л* (ст. 668). (Розанов и др., 1976). По данным 1-го рейса б/с «Гломар Челленджер» в иловых водах Мексиканского залива на глубине в осадках 3 и 6 *м* содержание Zn было 130—150 *мкг/л*, Mn ~20 *мкг/л*. На бóльших глубинах в осадках, около 100 и 150 *м* от дна, содержание Zn и особенно Mn в ряде случаев резко возрастало до 470—670 и 8700 *мкг/л* соответственно (Kaplan, Presley, 1969).

В настоящее время учеными накапливается материал по содержанию и распределению микроэлементов в иловых водах. Интерпретация уже накопленного и будущего материала, требующая глубокой и разнообразной сопутствующей информации в области геохимии и геофизики,— дело ближайшего будущего.

Глава 13

ГАЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ

Изучение состава газов донных осадков представляет одно из важных звеньев познания многих процессов и явлений, происходящих в литосфере и гидросфере. Становится очевидным вместе с тем, что изучение газов донных осадков, не будучи пока традиционным видом океанологических исследований, еще не сложилось в методическом отношении.

Имеющиеся сейчас незначительные фактические данные о составе газов, полученные на основе применения разных способов отбора проб донного грунта, их дегазации и химического анализа, оказываются трудно сопоставимыми. Не поддается сравнительной количественной оценке точность определений, выполненных разными исследователями. Использование газоадсорбционной хроматографии в судовых лабораториях позволит решить вопрос о возможности осуществления массовых высокоточных измерений микроконцентраций газовых компонентов. Тем не менее точность определения состава газов по-прежнему из-за несовершенства практикуемых способов получения анализируемого материала (отбор и доставка в лабораторию грунта, извлечение из него газов) остается все еще на недостаточном уровне.

Поэтому приводимые в настоящей главе данные с точки зрения абсолютных величин содержания газовых компонентов должны приниматься критически. Представленные особенности распределения микроконцентраций газов следует рассматривать не как окончательно установленные закономерности, а лишь намеченные тенденции изменения качественного и количественного состава газов. Совершенно не используется здесь достаточно большой массив данных, который по мнению авторов, кажется особенно сомнительным в связи с явными недостатками принятой методики. В частности, почти не привлечены материалы по углеводородным газам донных осадков Мирового океана, опубликованные в работах В. В. Вебера (1973), С. П. Левшуновой и К. Ф. Родионовой (1971) и некоторых других авторов, так как анализ газов по принятой ими методике производился через 3—17 месяцев после сбора образцов без каких-либо эффективных попыток предотвратить или существенно снизить биохемогенное изменение состава газов в процессе их хранения.

Отмеченное выше определяет важность разработки унифицированной методики газогеохимических исследований донных осадков. Решение этой задачи имеет первостепенное значение в дальнейшем развертывании подобных исследований и их становлении в качестве нового направления в океанологии.

13.1. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ГАЗОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

Точность определения качественного и количественного состава газов донных осадков зависит от ряда факторов, связанных со способом отбора, хранения грунтов, их дегазации и последующего анализа выделенных газов.

Отбор образцов донных осадков с целью изучения содержащихся в них газов в настоящее время производится грунтовыми трубками различных конструкций (ударными, вибрационными, поршневыми и т. д.), используемыми для других видов океанологических исследований. Образцы осадков, поднятые такими трубками, содержат меньше газа, чем in situ. Опытные трубки герметичного захвата донных осадков как в СССР, так и за рубежом

пока не полностью удовлетворяют требованиям гарантированной герметичности, возможности использования на любых глубинах, удобства и надежности в эксплуатации.

Так, один из предложенных американских герметичных грунтозаборников (патент № 3561546, кл. 175-5, 1973) представлет собой трубку с подвижным поршнем, расположенным во внутренней ее полости, и тонкостенным трубчатым гибким элементом, жестко соединенным с корпусом трубки вблизи нижнего отверстия. Поршень при спуске расположен в крайнем нижнем положении; по команде от груза-разведчика он удерживается на уровне поверхности осадка, а трубка внедряется в грунт. Осадки поступают во внутреннюю полость сквозь трубчатый гибкий элемент, который затем должен обеспечивать герметизацию взятого образца. Другая экспериментальная конструкция герметичного пробоотборника грунтов отечественной конструкции (разработка ВНИИ газа) является усложненной модификаций ударной трубки с уплотняющим устройством и компенсатором на ее верхнем конце. Оба грунтозаборника не содержат конструктивного элемента, гарантирующего сохранение в герметизированном виде образцов в течение всего времени с момента захвата до их доставки на борт судна.

Одним из обстоятельств, осложняющих применение герметичных грунтозаборных устройств, является необходимость по возможности быстрой дегазации осадков после их подъема на борт судна. При этом отобранные образцы не должны контактировать с воздухом, а выделившиеся из осадка за время подъема трубки газы должны быть полностью собраны для последующего анализа вместе с оставшейся внутри образцов частью газов.

Одна из первых попыток частично преодолеть эту трудность была предпринята К. Эмери и Д. Хоггеном (Emery, Hoggan, 1958). После подъема на борт обычной ударной прямоточной грунтовой трубки она помещалась в эластичный прозрачный контейнер из синтетического материала. Во внутреннюю полость этого контейнера-чехла (в затрубное пространство) закачивался гелий для вытеснения находящегося там воздуха. После гелиевой продувки контейнера производилось извлечение грунта из трубки. Этот способ помимо очевидного неудобства не решает вопрос об улавливании той, достаточно немалой, как можно предполагать, исходя из расчетов, части газов, выделившейся из образцов в результате изменения термобарической обстановки во время подъема (особенно с глубин 2 *км* и более).

Перспективный и новый путь решения задачи захвата герметизированных *in situ* образцов донных отложений предложен в Лаборатории нефтегазоносности акваторий морей Института океанологии АН СССР (ИОАН). Во время захвата образца донные осадки поступают во внутреннюю полость эластичного вкладыша из синтетического прозрачного материала, расположенного внутри корпуса ударной трубки. Завершающий момент захвата образца совпадает с пуском запорного механизма, принципиально новая конструкция которого обеспечивает надежную герметизацию взятой пробы данных осадков. Выделяющийся по мере подъема трубки газ, не создавая избыточного давления, занимает освобождающийся резерв объема эластичного вкладыша. Доставленные на борт образцы легко могут быть извлечены из трубки и переданы в герметизированном состоянии (во вкладыше) в аналитическую лабораторию. Первые образцы одно- и четырехсекционных герметичных грунтозаборников прошли испытания на Черном, Балтийском и Охотском морях и в Северной Атлантике.

Хранение образцов донного грунта представляет вторую причину, существенно влияющую на снижение качества имеющихся данных о составе газов донных осадков.

Уровень содержания различных газовых компонентов, а иногда даже сам факт присутствия того или иного индивидуального газа, как известно,

представляет некоторый геохимически сбалансированный (устойчивый или неустойчивый) результат природных процессов внутри осадка при конкретных параметрах обстановки, в которой находятся составляющие осадок части — минеральные и органические агрегаты и ассоциации живых организмов. Эти параметры определяют направленность взаимодействия составляющих осадок частей, зарождая или ускоряя одни процессы и, наоборот, замедляя и прекращая другие. Любое нарушение естественных условий приводит к необратимым сдвигам качественного и количественного газового состава, которые, как выяснилось, наступают достаточно быстро.

Проведенные на примере индивидуальных углеводородных газов эксперименты подтверждают это общее положение. В герметично закрытые стеклянные сосуды на длительное хранение помещались пробы одного и того же образца донного грунта. В течение хранения через равные промежутки времени дегазировалась одна из проб и определялся состав газов (Черткова, 1975). Приводимый на рис. 13.1 график зависимости содержания углеводородных газов (УВГ) и CO_2 от времени хранения свидетельствует о резком изменении концентрации всех компонентов и особенно при неполном вытеснении воздуха из сосуда уже спустя 10 дней после начала опыта. По мнению Л. В. Чертковой, срок хранения образцов до момента проведения анализа не должен превышать 2—3 суток, если произвести неполное вытеснение воздуха, и 7—10 суток — при заливке в сосуд с образцом насыщенного солевого раствора.

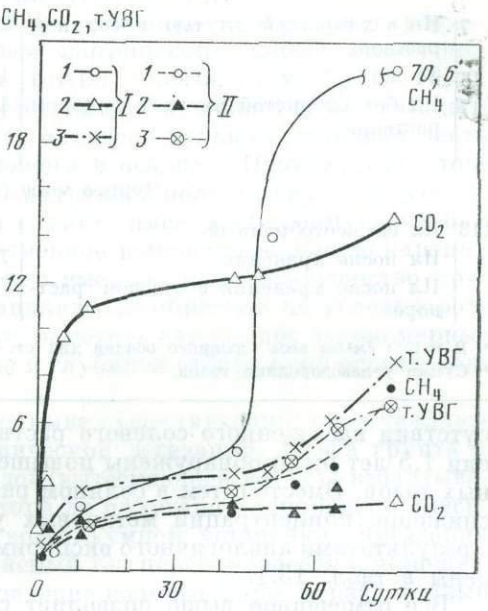


Рис. 13.1. Ферментация газов (в *мл/л*) в донных отложениях при длительном хранении (Черткова, 1975)

I — в илах в воздушной среде; *II* — в илах в солевом растворе; *1* — CH_4; *2* — CO_2; *3* — т. УВГ (тяжелая фракция)

Значительное новообразование УВГ и H_2 отмечено при хранении образцов в опытах В. В. Вебера (1973). Напомним, что по условиям этих опытов в герметичных сосудах, заполненных донными осадками, в различных количествах находился воздух. Несмотря на предпринятые частичные меры (хранение в затемненном помещении при температуре 4—6° С), предотвратить активное развитие биохимических процессов, как указывает автор, не удалось: они оказали заметное влияние на состав газа. Однако количественная сторона вопроса в связи с отсутствием измерений в момент консервации пробы осталась В. В. Вебером невыясненной.

Согласно принятой американскими исследователями методики хранения (Frank et al., 1970), подавление бактериальных процессов достигается добавлением в сосуд, где консервируется проба грунта, раствора хлористой ртути. В то же время в печати появились данные, что добавка этого реагента ведет к искажению спектра присутствующих газов, в частности среди углеводородных компонентов отмечено исчезновение непредельных углеводородов. В Лаборатории нефтегазоносности акваторий ИОАН были поставлены опыты по определению характера влияния хлористой ртути в период хранения образцов. В образце грунта, хранящемся в герметичном сосуде в при-

Таблица 13.1. Содержание углеводородных газов в зависимости от способа хранения проб

Номер станции	Объект исследования	Срок хранения	Содержание углеводородных газов *1				
			CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	$C_4 + C_5$
	Каспийское море						
7	Ил с хлористой ртутью в соляном растворе	2 месяца	420,4	1,87	1,21	Следы	—
15	То же	1,5 года	15,20	—	—	—	—
17	Ил без хлористой ртути в соляном растворе	1,5 года	309,8	11,98	10,29	10,69	88,38
	Черное море (Черткова, 1975)						
113	Ил свежеотобранный		0,13	0,0003 *2			
	Ил после хранения	77 суток	24,5	0,0009 *2			
	Ил после хранения в солевом растворе	77 суток	12,2	0,0006 *2			

*1 В $n \cdot 10^{-4}$ $см^3/кг$ веса влажного осадка для ст. 7, 15, 17 и в объемн.% для ст. 113.
*2 Сумма углеводородных газов.

сутствии насыщенного солевого раствора без хлористой ртути, по прошествии 1,5 лет были обнаружены повышенные концентрации всех углеводородных газов. Вместе с тем в соляном растворе с хлористой ртутью произошло снижение концентраций метановых углеводородов. Эти данные совместно с результатами аналогичного эксперимента Л. В. Чертковой (1975) представлены в табл. 13.1.

Все отмеченное выше позволяет сделать вывод о целесообразности немедленной дегазации проб по их поступлении на борт судна.

Способы дегазации. применяющиеся при изучении газов донных осадков, призваны обеспечить извлечение из образцов всей суммы газовых компонентов, присутствующих в свободном состоянии в растворенном виде и, возможно, в поровом пространстве твердой фазы осадков. От применения той или иной методики дегазации зависит степень извлечения газов, находящихся в осадке. Вот почему можно рассматривать способ дегазации как один из факторов, влияющих на информативность имеющихся сведений о грунтовых газах морей и океанов. К сожалению, пока еще отсутствуют достаточные для конкретных выводов сравнительные данные о полноте дегазации образцов при извлечении газов различными способами. Поэтому сделанные ниже критические замечания по способам дегазации носят предварительный характер, только в ряде случаев проясняя общую качественную сторону этого вопроса.

Среди имеющихся методов дегазации наиболее часто используются: 1) однократная вакуумная дегазация; 2) многократная ртутно-вакуумная дегазация; 3) комбинированный способ ртутно-вакуумной и механической дегазации; 4) метод «шприцевой» дегазации; 5) термовакуумная дегазация. Из перечисленных способов дегазации, с нашей точки зрения, наименее удачны первый и последний.

Однократная вакуумная дегазация не может обеспечить высокую степень вакуума и, следовательно, полноту извлечения газов, поскольку создаваемое разряжение снижается давлением водяных паров соляного раствора, применяемого в установке, и парциальным давлением выделившихся из образцов газов. Этим способом можно получить представление только о качественном составе газов.

Термовакуумная дегазация отличается от отмеченной выше нагревом образца грунта до 40—60° С и более. В результате нагрева хотя и происходят некоторое увеличение количества выделяющихся газов и ускорение этого процесса, но возникают условия, способствующие новообразованию отдельных компонентов. К сожалению, эти способы дегазации широко использовались и продолжают применяться в исследованиях углеводородных газов донных осадков с целью разработки геохимических индикаторов нефтегазоносности (ВНИИЯГГ, МГУ, Институт геологии АН АзССР).

Сравнительно недавно в связи с осуществлением программы глубоководного бурения начал практиковаться «шприцевой» способ извлечения газов, описанный Р. Д. Мак-Айвером (Initial reports. . . v. XIII, 1973). Автор исходит из того, что, в связи с отсутствием возможности герметического отбора образцов, изучением может быть охвачена только остаточная часть всего газа, первоначально присутствующего в осадках. Поэтому, с его точки зрения, извлечение газа шприцем из внутренней полости грунта, осуществляемое немедленно после поступления грунта, имеет ряд преимуществ или по крайней мере вряд ли вносит существенное изменение в общую картину состава газов. Не исключено, однако, что именно это несовершенство применявшейся методики по результатам анализа 125 образцов на углеводородные газы не позволяет Р. Д. Мак-Айверу наметить какие-либо закономерные соотношения между содержанием метана и глубиной отбора проб исследованных осадков.

Наиболее эффективным способом (из ныне существующих) представляется комбинирование вакуумной и механической дегазации. Проба грунта в специальном герметичном стакане с водой (вытесняющей воздух) взбалтывается при помощи механического вибратора до получения однородной смеси, а затем переводится в приемник ртутно-вакуумной установки. Дегазация одного образца длится 30 *мин*. Извлекаемый газ перекачивается с помощью ртутного насоса через фильтры, осаждающие водяные пары, в раздаточный отсек установки, состоящий из дозатора и заборного патрубка из вакуумного шланга общим объемом около 30 *см*^{3}. Важной отличительной особенностью этого дегазатора, как можно заметить, является восстановление высокой степени разряжения после каждой откачки очередной порции газа, а также возможность более точного определения завершающего момента дегазации по ртутному манометру. Кроме того, при отсутствии на борту судна условий проведения хроматографического анализа, а также для масс-спектрометрического изучения изотопии газов в стационарной лаборатории рассматриваемая дегазационная установка обеспечивает перевод пробы в предварительно вакуумированные стерильные ампулы для хранения выделенного газа. Ампулы с газом запаивались при низкой температуре, чтобы избежать потери горючих компонентов.

В Лаборатории нефтегазоносности акваторий ИОАН была сделана проверка способа хранения в ампулах углеводородных газов. Калибровочные смеси УВГ парафинового ряда с концентрациями индивидуальных компонентов в пределах 0,01—0,001 объемн. %, запаянные в ампулы, хранились в течение года. Хроматографический анализ газа (в 10^{-4} объемн. %) по прошествии отмеченного времени при хранении при комнатной температуре показал изменения концентраций всех компонентов в среднем на 15%, что можно расценивать при таких низких концентрациях как незначительные, тем более что величины концентраций сопоставимы с точностью самого анализа (10^{-4} объемн. %).

Газ	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}
До хранения	12	6	14	4,8	9,3
После хранения	9,2	3,4	11,9	3,6	9,3

С. П. Левшуновой в 1971 г. предложена методика вакуумной дегазации с применением слабого раствора соляной кислоты. Предполагается, что обработкой образца грунта раствором HCl достигается растворение карбонатного материала осадков, в результате чего происходит значительная дегазация образца за счет освобождения газа из закрытых пор карбонатных частиц. Более полной дегазации, возможно, способствует также элюирующее воздействие потока CO_2, образующегося при кислотной обработке карбонатов осадка. Отмечена существенная разница в качественном и количественном составе легких углеводородов, извлеченных из одних и тех же образцов при добавлении HCl. К сожалению, весь использованный в этих анализах материал представлял образцы, хранившиеся при свободном доступе воздуха в течение многих месяцев (Левшунова, Родионова, 1971). Поэтому сделанные выводы о первично бо́льших количествах зарегистрированных индивидуальных компонентов УВГ представляются спорными. Несмотря на это, данная методика дегазации заслуживает экспериментальной проверки.

Заканчивая рассмотрение способов дегазации, следует подчеркнуть их общую слабую разработанность. Все они не имеют достаточного экспериментального обоснования с точки зрения геохимии и молекулярной физико-химии.

Определение состава газов, как установлено практикой исследований последних лет, вполне может быть обеспечено в условиях судовой лаборатории газоадсорбционной хроматографией. З. И. Верховской с 1971 г. в ряде экспедиций ИОАН опробованы с точки зрения эффективности использования при изучении газов донных осадков три вида детекторов: катарометр, пламенно-ионизационный (ПИД) и аргоновый. Использовались различные модификации методик анализа: последовательного улавливания, избирательного разделения и концентрирования с применением разных колонок, фаз и газоносителей. Наилучшие возможности определения микроконцентраций УВГ выявлены на ПИД, содержание перманентных газов и УВГ с концентрациями более 0,05 объемн. % — на катарометре, а УВГ C_3—C_5 с концентрациями менее 10^{-6} объемн. % — на аргоновом детекторе.

Завершая краткое рассмотрение методики изучения газов донных осадков, представляется важным сформулировать основные требования в разработке единого, унифицированного способа морских газометрических исследований, для чего необходимо:

1) использовать приборы, обеспечивающие отбор герметичных образцов осадков с ненарушенной структурой;

2) свести до минимума (до 1—2 *час*) время хранения поднятых образцов;

3) исключить контакт образцов с воздухом на всех этапах работы;

4) стандартизировать способ дегазации образцов, добиваясь максимального извлечения всех газов;

5) проведение аналитических работ на борту судна.

Осуществление на практике этих требований позволит существенно повысить качество результатов исследований, сделать их сопоставимыми для различных районов, а сокращение длительности измерений откроет возможность оперативного получения данных непосредственно на борту судна.

13.2. ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

Газы, присутствующие в донных осадках, подобно газам водной толщи морей и океанов, с точки зрения своего происхождения представляют смесь компонентов, образовавшихся как внутри донного слоя осадков, так и далеко за его пределами в результате многих, порой совершенно не связанных друг с другом процессов. Сложносоставной характер газов донных осадков заключается не только в многообразии возможных сочетаний индивидуальных компонентов и их количественных соотношений. Сложность смеси

проявляется часто как результат накопления порций одного и того же газа из разных источников генерации. Именно поэтому, чтобы использовать информацию о качественном и количественном составе газовой фазы осадков для более углубленного понимания геолого-геохимических процессов, недостаточно выяснить их химическую характеристику, а нужно расшифровать, образно говоря, саму «родословную» газов.

Такая задача кажется особенно актуальной в сегодняшней ситуации, когда все шире начинают применяться специализированные газо-геохимические исследования, направленные на изучение какой-либо отдельной генетической разновидности газов (например, исследование потоков инертных газов из глубинных частей земной коры с целью диагностики эндогенных режимов тектоносферы или выявление потоков углеводородных газов из главных зон нефте- и газообразования в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности акваторий и т. д.). Четкое представление о сущности используемых понятий, кроме того, необходимо в данной главе для обсуждения приводимого фактического материала.

С генетической точки зрения газы донных осадков могут быть разделены прежде всего на два классификационных типа: *автохтонные и аллохтонные.* Общая черта автохтонных газов заключается в устойчивости пространства, в котором эти компоненты пребывают с начального момента обособления донного слоя в основании водной толщи или момента зарождения самих газов в грунтах. Для обозначения этой генетической категории газов нередко используется другое, как нам кажется, менее удачное название — сингенетичные газы (Черткова, 1973; Ткаченко, 1974). Напротив, вторая классификационная градация — аллохтонные газы — объединяет совокупность компонентов, перемещенных в пространство донного слоя из любого другого слоя земной коры или более глубоких недр. В качестве смыслового аналога понятия аллохтонные газы некоторыми исследователями употребляются термины «эпигенетичные или миграционные газы» (Зорькин, Багиров, 1974).

Среди автохтонных газов в зависимости от процесса, при котором они генерируются, можно различать два класса компонентов: седиментогенные и диагенетические. Первые из них относятся к газам, попавшим в донный осадок либо непосредственно в ходе его образования вместе с осаждением взвешенного минерального и органического материала, либо при «отторжении» придонной воды и ее трансформации в седиментационные и иловые воды, либо благодаря возможности образовывать твердую фазу в виде различных кристаллохимических образований.

Не менее распространены и диагенетические газы, в числе которых в зависимости от источника генерации могут быть выделены две группы компонентов: газы аэробной и анаэробной стадий преобразования органического вещества (ОВ).

Типу аллохтонных газов отвечают компоненты, попавшие в донный осадок в результате миграции из подстилающих слоев (классы катагенетических газов и газов метаморфизма осадочных пород) или более глубоких недр земной коры и мантии. Если идти по пути дальнейшего уточнения способа образования газов, соблюдая выбранный принцип, классификации, следовало бы в границах каждого из классов аллохтонных газов выделить ряд соподчиненных градаций. Однако для газов метаморфизма осадочных пород и газов глубоких частей земной коры и мантии пока не найдены надежные диагностические признаки, обосновывающие такую дробность классификации. Следует подчеркнуть, что при миграции газов к поверхности сквозь мощную толщу пород (осадков) возможно и определенное видоизменение, связанное с изменением термодинамических условий, с хроматографическим или диффузионно-кинетическим эффектом и изотопным фракционированием. Поскольку многие из этих вопросов пока не выяснены, а экспериментальные материалы

имеются в весьма ограниченном объеме, затрудняется, например, интерпретация таких «непосредственных» сведений, как состав газов из мест их свободного высачивания в атмосферу в зонах глубинных разломов или различных вулканических образований (лавовые озера, фумаролы и т. д.), а также данных о составах газов, рассеянных в минералах, кристаллах и внутренней структуре магматических (метаморфических) пород.

Представленная схема (табл. 13.2) классификации газов донных осадков является попыткой обобщить и систематизировать имеющиеся представления об их генетических особенностях. Ранее генезис газов донных осадков был рассмотрен наиболее полно в СССР В. А. Соколовым (1971). Использованы также материалы и выводы А. П. Виноградова (1964), Л. В. Чертковой (1973, 1975), Ю. П. Булашевича (1974), И. И. Волкова (1961а), Ф. А. Алексеева (1974), Ф. Г. Дадашева (1963), Ю. Ф. Макагона с соавторами (1973), Ш. Ф. Мехтиева с соавторами (1974), Е. А. Рогозиной с соавторами (1974), О. В. Шишкиной (1972), Дж. Френка с соавторами (Frank et al, 1974), У. Л. Орра (Orr, 1974) и других исследователей. Критическому рассмотрению противоречивых сведений и поиску диагностических признаков различных генетических категорий газов авторам помогли собственные данные по акваториям Каспия, Балтики, Охотскому и Баренцеву морям и Северной Атлантики. На современном уровне знаний далеко не все выделенные в схеме классификационные градации могут быть с достаточной полнотой охарактеризованы. Перечень некоторых признаков, кажущихся наиболее надежными, приведен в соответствующей графе табл. 13.2.

Седиментогенные газы. Выделение этого генетического класса газов и его разновидностей представляется наиболее обоснованным. Возможность попадания «в готовом виде» газа из водной толщи в донный осадок в процессе седиментогенеза обеспечивается первичными внутриагрегатными включениями газов и их сорбции на поверхности осаждающегося минерального и органического материала. Реальность подобного механизма может быть показана на примере распределения содержания аргона и азота на контакте придонного слоя воды и донных осадков в Северной Атлантике, исследованного во время 15-го рейса НИС «Академик Курчатов» (Геодекян и др., 1977). В результате этой работы было подтверждено ранее установленное для этой акватории американскими океанологами отчетливо выраженное характерное падение содержания аргона и азота в нижней части водной толщи, обусловленное их недонасыщением при быстром опускании приповерхностных вод, охлажденных на контакте с ледовым покровом. В то же время в пробах воды на уровне 1 *м* выше поверхности дна при захвате герметичным пробоотборником некоторого количества взвеси, поднятой со дна гидрологическим грузом, фиксировалось существенное перенасыщение воды этими газами: ΔAr + + 9,00%, ΔN_2 + 7,3% [1]. Параллельные пробы на тех же станциях, взявшие «чистую» воду в трех метрах от поверхности дна, показали значительное ее недонасыщение: ΔAr — 3,23%, ΔN_2 — 5,7%.

В поставке газообразных углеводородов и, возможно, некоторых других газов из водной толщи в слой донных осадков большое значение принадлежит органической взвеси, являющейся, как известно, активным сорбентом. Можно предполагать, что наряду с сорбцией значительную роль может играть и такая форма переноса, как включения газов в ячейках скелетных образований, костных остатков и т. д.

Водорастворимые седиментогенные газы в имеющейся литературе специально не рассматривались, хотя в отдельных публикациях можно найти

[1] Величины ΔAr и ΔN_2 определяются, по Г. Крейгу и Р. Уэйсу (Craig, Weiss, 1968), как процент отклонения количества газа, растворенного в 1 *л* воды при температуре образца, от равновесного содержания, вычисленного по таблицам для данной температуры и солености воды.

Таблица 13.2. Схема генетической классификации газов, присутствующих в донном грунте, и их некоторые диагностические признаки

Класс газов	Источник поступления или генерации газов	Диагностические признаки	
		типа	класса
Автохтонные газы. Послойное изменение содержания газов в разрезе донных осадков, коррелируемое с изменением литолого-фациальных особенностей, содержанием и типом ОВ; одинаковый порядок величин средних концентраций парафиновых и непредельных УВГ; CH_4/Σ т. УВГ $\geqslant$ $\geqslant n\cdot10^2 \div n\cdot10^3$; изотопия газов: $\delta^{13}C$ (в УВГ) от $-5{,}5$ до $-9{,}5\%$ (от PDB), $\delta^{34}S$ (в H_2S) $\geqslant +1{,}0\%$ (от содержания сульфидной серы магматических пород)			
Седиментационные	В составе взвеси	Содержание Ar и других тяжелых инертных газов больше, чем в придонной воде в $n\cdot10$ и более раз	Послойные вариации содержания
	В седиментационных водах	Содержание N_2, Ar и других тяжелых инертных газов на уровне придонного слоя воды	
	В твердой фазе: кристаллогидраты газов	Высокое содержание (10 *мл/кг* и более) CH_4, H_2S при наличии во внутренней структуре осадка пустот, трещин, каверн	Изотопный состав: $\delta^{13}C$ (в УВГ) от $-5{,}5\%$ до $-7{,}0\%$ (от PDB)
Диагенетические	Аэробная стадия	Среднее содержание CO_2 в $n\cdot10$ и более раз превышает концентрации в придонном слое воды и изменяется в зависимости от литофизических свойств осадка	Послойные вариации содержания перманентных газов, небольшие значения средних градиентов УВГ ($n\cdot10^{-3}$ *мл/кг* на 1 м и менее) при весьма низких концентрациях УВГ (*мл/кг*): $CH_4 < n\cdot10^{-4}$; C_2—$C_3 < n\cdot10^{-6}$; парафиновые УВГ > непредельных УВГ в $n\cdot10$—$n\cdot10^2$; изотопный состав: $\delta^{13}C$ (в УВГ) от $-7{,}0$ до $-9{,}5\%$ (от PDB)
	Анаэробная стадия	Тесная корреляционная связь ($r \geqslant 0{,}8$) между послойным изменением индивидуальных УВГ, H_2 (иногда NH_3); концентрации (*мл/кг*): $CH_4 \approx n\cdot10^{-2}$; т. УВГ $\approx$ $\approx n\cdot10^{-5}$	

Таблица 13.2. *(окончание)*

Класс газов	Источник поступления или генерации газов	Диагностические признаки	
		типа	класса
Аллохтонные газы. Устойчивое вертикальное увеличение градиентов содержаний индивидуальных газов вниз по разрезу; резкое преобладание (в $n\cdot10^2$ и более раз) парафиновых УВГ над непредельными; специфика изотопии газов: $\delta^{13}C$ (в УВГ) от 2,5 до 5,5% (от PDB); $\delta^{34}S$ (в H_2S) + 1,0% (от содержания сульфидной серы магматических пород)			
Катагенетические *	Главная или оптимальная зона нефтеобразования	CH_4/т.УВГ $\approx n \div n\cdot10$	Четко выраженное увеличение градиентов парафиновых УВГ вниз по разрезу ($n\cdot10 \div n\cdot10^{-2}$ *мл/кг* на 1 *м*) при их аномально повышенных (регионально) концентрациях; парафиновые УВГ $\gg$ непредельные УВГ (более $n\cdot10^{-2}$ раз)
Газы метаморфизма осадочных пород	Главная или оптимальная зона газообразования	CH_4/т.УВГ $\geqslant n\cdot10^2$	Увеличение градиентов УВГ вниз по разрезу; He, CO_2; CH_4/т. УВГ $\geqslant n\cdot10^2$, при низких (регионально) микросодержаниях парафиновых УВГ; отсутствие непредельных УВГ
Газы глубоких частей земной коры и мантии *			Увеличение содержания вниз по разрезу выражены по N_2 и H_2 при их повышенных (регионально) содержаниях; расширенный спектр тяжелых инертных газов, пониженное (регионально) содержание He

* Градации выделены не по экспериментальным показателям, а на основе прогнозных предпосылок.

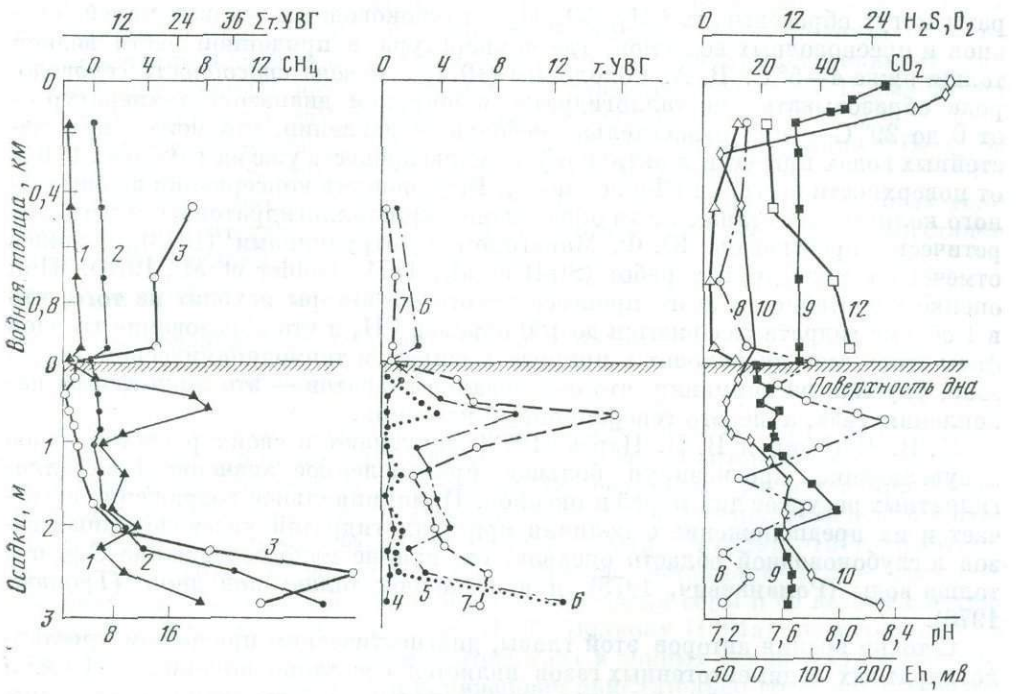


Рис. 13.2. Состав газов ($n \cdot 10^{-4}$ *мл/л*) донных осадков и водной толщи Черного моря (ст. 108, глубина 1110 *м* — по Старобинцу, Чертковой, 1975)

1 — сумма тяжелых углеводородов (Σт.УВГ); *2* — метан; *3* — коэффициент *k* (CH_4/Σт.УВГ); *4* — пропилен; *5* — пропан; *6* — этан; *7* — этилен; *8* — углекислый газ; *9* — Eh; *10* — pH; *11* — кислород; *12* — сероводород

их диагностические признаки. Пожалуй, наиболее убедительными представляются сведения о содержании азота в верхних слоях глубоководных осадков Тихого океана района Южной Калифорнии, сообщенные К. Эмери и Д. Хоггеном (Emery, Hoggan, 1958). На всех исследованных станциях отмечена стабильность содержания азота по всему разрезу, которое находится на уровне концентрации этого газа в придонной воде соответствующих частей акватории. Так, во впадине Санта-Барбара (глубина 0,5—0,6 *км*) измеренное содержание N_2 составило 12,4 *мл/л*, во впадине Санта-Моника (0,9 *км*) 12,7 *мл/л*, а во впадине Санта-Каталина (1,3 *км*) 13,0 *мл/л*. Судя по распределению содержания метана в придонном слое воды и верхней части грунтовой колонки, можно допустить, что этот газ поступал и в составе взвеси, и в результате миграции из более глубоких недр, как это уже интерпретировалось В. А. Соколовым (1971).

Другой пример, подтверждающий поступление в донные осадки газов в водорастворимом состоянии, можно почерпнуть в материалах по Черному морю Л. В. Чертковой (1975), рассматривающей динамику изменения содержания метана в зоне контакта водной толщи и донных осадков (рис. 13.2). На графике видно, что во всех точках измерений содержания CH_4 в воде и в интервале духметрового верхнего слоя осадков отмечены весьма близкие величины, отражающие седиментогенную природу этого газа в грунтах современного, древнечерноморского и отчасти новоэвксинского возраста.

Работами последних лет особенно широко обоснована кристаллогидратная форма накопления в донных осадках седиментогенных газов. Кристаллогид-

раты могут образовывать CH_4, CO_2, H_2 в глубоководных осадках морей, океанов и пресноводных водоемов, где температура в придонной части водной толщи ниже 4—5° С. В. А. Соколовым (1971) отмечена способность сероводорода образовывать кристаллогидраты в широком диапазоне температур — *от 0 до 29° С — при относительно небольшом давлении, что может при* застойных водах привести к активному течению процесса уже на глубинах 200 *м* от поверхности бассейна (Черное море). Возможность консервации значительного количества метана за счет образования кристаллогидратов в осадках теоретически предсказана Ю. Ф. Макагоном с сотрудниками (1973), а также отмечена в ряде других работ (Stoll et al., 1971; Holder et al., 1976). При оценке масштабности этого процесса некоторые авторы исходят из того, что в 1 объеме гидрата содержится до 180 объемов CH_4 и что образование твердой фазы этого газа происходит в природе в широком термодинамическом диапазоне, упуская из внимания, что образование гидратов — это лишь форма накопления газа, а не его генерационный источник.

Н. В. Черский и В. П. Царев (1973) допускают в своих расчетах явное преувеличение, прогнозируя большое промышленное значение кристаллогидратных ресурсов дна морей и океанов. Принципиальное возражение встречает и их предположение о наличии кристаллогидратов углеводородных газов в глубоководной области океанов, где крайне мало́ содержание $C_{орг}$ и в толще воды (Романкевич, 1975), и в осадочной толще под дном (Троцюк, 1976).

С точки зрения авторов этой главы, диагностическим признаком кристаллогидратных седиментогенных газов является сочетание высоких ($n \cdot 10$ *мл/л* и более) концентраций газа и наличие во внутренней структуре осадка специфических пустот и каверн. Первый же из двух упомянутых показателей в действительности значительно чаще связан с местами высачивания газов на дне.

Опыт работ в приарктических акваториях Норвежского моря, Северной Атлантике, Охотском море и на Каспии помог авторам прийти к выводу, что процессу образования кристаллогидратов CH_4, CO_2, и H_2S благоприятствует их высокое содержание в воде при пассивном гидрологическом режиме бассейна, но главным образом при поступлении мощного потока газов из глубоких осадочных недр.

Следует, однако, отметить, что на современном уровне знаний единственным показателем, точно определяющим седиментогенное происхождение газовых компонентов, является изотопный состав углерода и серы (см. табл. 13.2). Выявлению этого диагностического показателя способствовали данные изотопных измерений (Галимов, 1968; Алексеев, 1974; Алексеев и др., 1973; Orr, 1974; Kaplan et al., 1963; Frank et al., 1974).

Диагенетические газы. В качестве наиболее доверительных могут быть названы следующие признаки диагенетических газов: 1) локальные, послойно изменяющиеся микросодержания CO_2, CO, H_2S, УВГ, NH_3; 2) крайне легкий (из встречающихся в природе) изотопный состав углерода в УВГ.

Анализ имеющихся опубликованных материалов и данных измерений, полученных авторами, показывает отчетливое различие состава газов, образующихся в условиях аэробного и анаэробного диагенетического преобразования ОВ. В обоих случаях и особенно во втором процессы газообразования протекают при активном участии микроорганизмов. При аэробном течении газообразования характерным и преобладающим продуктом является CO_2, который образуется в результате изменений отдельных наименее устойчивых компонентов ОВ, таких, как углеводы, белки, а также благодаря сдвигу вправо реакции

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \longrightarrow 2H^+ + CO_3^{2-}.$$

Содержание CO_2 в верхнем окислительном слое осадков, как правило, находится в связи со значением окислительно-восстановительного потенциала и независимо от глубины бассейна концентрация углекислого газа в слое, залегающем непосредственно под поверхностью дна, в 10 раз больше концентрации этого газа в придонном слое воды.

Весьма характерен спектр газов анаэробного преобразования ОВ, включающий УВГ, H_2S, NH_3. Преобладают метан и сероводород.

Образование метана за счет бактериальных процессов в анаэробных условиях происходит главным образом в результате двух реакций: 1) восстановления углекислоты

$$CO_2 + 8H^+ \xrightarrow{\text{бактерии}} CH_4 + 2H_2O$$

и 2) бактериального брожения уксусной кислоты

$$CH_3COOH \xrightarrow{\text{бактерии}} CH_4 + CO_2.$$

В значительно меньшей степени источником может служить брожение метилового спирта или жирных кислот при участии бактерий.

Образование сероводорода в результате редукции сульфатов при активном участии микроорганизмов является достаточно хорошо выясненным и теоретически, и экспериментально (Волков, 1961а; Соколов, 1971; Конторович и др., 1974; Фербридж, 1971). Другие источники H_2S — разложение белковых соединений, гидрирование свободной серы и ее взаимодействие с продуктами распада ОВ, согласно И. И. Волкову (1961а), не играют столь существенной роли в образовании этого газа в донных осадках. Восстановление сульфатов сопровождается понижением окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и увеличением pH. Свободный CO_2 еще ранее (в конце стадии аэробного преобразования ОВ) иногда может связываться в $CaCO_3$, и в газовой фазе отмечается прогрессивное увеличение H_2S.

В случае планктоногенного ОВ в составе газа при резко восстановительной обстановке может формироваться аммиак. По данным Ю. И. Сорокина (1962 а, б), сульфатредуцирующие бактерии используют лишь лабильные низкомолекулярные компоненты органического вещества, тогда как сложные органические соединения без предварительного их разложения сопутствующей микрофлорой не доступны этим бактериям. На малых глубинах в прибрежной зоне морей, где в осадки поступает свежее планктоногенное органическое вещество, низкомолекулярных соединений в нем, по-видимому, больше, чем в глубоководных осадках, особенно богатых, как показано Е. А. Романкевичем (1975), устойчивыми компонентами ОВ (прежде всего гуминами). Поскольку в период формирования донных осадков содержание и генетический состав органического вещества, как правило, не остаются неизменными, в соответствии с этим меняются и газопродуцирующие особенности слоев в разрезе. Показательной в этом отношении является газонасыщенность верхней части грунтовых колонок Черного моря (см. рис. 13.2).

Катагенетические газы представлены в основном CO_2, H_2S и углеводородами, среди которых, по сравнению с ранее описанными генетическими классами, возрастает доля тяжелых гомологов метана — этана, пропана, бутана. В зависимости от соотношения скорости осадконакопления (погружения) и времени наступления стадии катагенеза в более глубоких горизонтах можно ожидать различное соотношение CH_4/Σт. УВГ в потоке углеводородных газов, что обусловлено значительно большей миграционной подвижностью метана по сравнению с другими УВГ. Однако независимо от этого характерным во всех случаях будет явно преобладающее присутствие предельных углеводородов. Проникновение газов в слой донных осадков обеспечивается благодаря тесно взаимосвязанному сочетанию эффузионных и инфильтрационных процессов.

Другим признаком катагенетических газов являются регионально выраженные аномалии повышенных микросодержаний всех индивидуальных УВГ, независимые от латеральных изменений литолого-фациального состава донных осадков и приуроченные к различным морфоструктурным элементам дна бассейна — шельфу, континентальному склону и т. д. Среди катагенетических газов, исходя из представлений о зональности процессов нефтегазообразования под дном акваторий, могут различаться газы главной или оптимальной зоны нефтеобразования и компоненты, связанные с главной (оптимальной) зоной газообразования. Возможные диагностические признаки этих генерационных источников, по имеющимся ограниченным экспериментальным данным, намечены пока очень приближенно, главным образом на материалах исследования состава газов донных осадков Охотского моря.

Газы метаморфизма осадочных пород с химической точки зрения представлены более широким спектром индивидуальных компонентов, среди которых наиболее часто встречаются CO_2, H_2S, H_2, N_2, He, Ar и очень небольшое количество УВГ, среди которых CH_4/Σт.УВГ $\approx n \cdot 10^3$ и более. Возможность поступления газов метаморфизма осадочных пород в донные осадки связана в подавляющем большинстве случаев с разломами земной коры. Особенно значительным источником эта генетическая категория газов становится там, где мощность осадочного покрова не превышает десятков или первых сотен метров, а также в зонах высокой активности неотектонических и современных движений земной коры.

Газы глубоких частей земной коры и мантии в донные осадки могут поступать по трансформным разломам и некоторым, особенно краевым, разломам рифтовых областей океана. Однако пока отсутствуют достаточные сведения о нижнекоровых газах, установленные по образцам, собранным в Мировом океане. Поэтому предварительное представление о главных особенностях их химического состава может быть составлено на основании косвенных данных — по газам, окклюдированным андезитами, габбро и диабазами и другими породами, наиболее характерными для базальтового слоя земной коры. По данным С. С. Икорского и А. И. Полякова (1973), в газах магматических пород рифтовых зон Восточной Африки преобладает H_2. В составе газов, присутствующих в порфиритах и диабазах Норильского района, помимо этого газа оказалось много азота и CO_2 (Фридман, 1964). По данным Г. И. Буачидзе, сообщенным В. А. Соколовым (1971), в диабазах района Боржоми газы состояли в основном из азота (70—80%); в одном образце отмечено высокое содержание CO_2 (46,3%), количество водорода составило 13—21%.

Сейчас не вызывает сомнения тот факт, что газы, образующиеся в подкоровой зоне, характеризуются определенными химическими и изотопными признаками. Вместе с тем установлено значительное разнообразие состава газов этой генетической группы, что обусловлено неоднородностью вещества мантии и различием процессов, происходящих в ее верхней части на контакте с земной корой (Соколов, 1971). Это обстоятельство и отсутствие достаточного объема данных непосредственных измерений не позволяют отдельно представить диагностические признаки мантийных газов. Анализ имеющихся опубликованных работ и материалы авторов по рифтовой зоне Северной Атлантики (район подводного хребта Колбенсей) дают возможность отметить пока одну самую общую для газов этой группы особенность: низкое содержание гелия при расширенном спектре тяжелых инертных газов и повышенное содержание водорода в краевых зонах рифтовых хребтов.

Анализ приведенных сведений о составе газов, формирующихся в процессе седиментогенеза и на стадии диагенетического преобразования осадков, позволяет выделить некоторые общие их характерные качества. Они могут рассматриваться как диагностические признаки всего автохтонного типа газов. Среди этих признаков наиболее выразительными и часто встречаю-

щимися являются следующие: 1) наличие тесной корреляционной связи содержания газов с фациальным составом и типом ОВ донных осадков, проявляющееся и латерально, и по разрезу донных осадков во взаимосвязанном изменении концентраций таких газообразных компонентов, как УВГ, CO_2, H_2S, NH_3, CO; 2) однопорядковый уровень содержания предельных и непредельных УВГ; 3) обогащенность метана легким изотопом ^{12}C, а сероводорода — ^{34}S.

В свою очередь газы аллохтонные (миграционные) определяются: 1) наличием устойчивых вертикальных градиентов увеличения средних содержаний индивидуальных газов и особенно гомологов метана вниз по разрезу; 2) отсутствием закономерных соотношений между содержанием и составом газов, с одной стороны, а с другой — литолого-фациальным типом донных осадков, содержанием и составом присутствующего в них ОВ, 3) значительным преобладанием (в 100 раз и более) предельных УВГ над непредельными, 4) спецификой изотопного состава газов: $\delta^{13}C$ (в УВГ) от 2,5 до 5,5% (от стандарта PDB), ^{34}S (в H_2S) $\leqslant$ 1,0% (от среднего содержания в сульфидной сере магматических пород и метеоритов).

Легко заметить, что перечисленные признаки позволяют осуществить генетическую диагностику газов при заметном преобладании автохтонных или аллохтонных компонентов и не содержат какого-либо количественного критерия, с помощью которого можно было бы охарактеризовать их долевое участие в общей смеси газов. Очень приближенно долевое участие газов двух различных генетических типов в некотором интервале может быть оценено по соотношению средней величины послойных изменений содержания, вызванных неоднородностями литолого-фациального состава осадка или химических параметров иловых вод, с одной стороны, а с другой — удельных градиентов концентраций:

$$K_{ав/ал} \approx \Delta c^{1-2} \cdot dH \cdot 100 / dc^{1-2}_{ср}, \qquad (1)$$

где $K_{ав/ал}$ — долевое соотношение автохтонных и аллохтонных компонентов (в %); Δc^{1-2} — средняя величина отклонения измеренных величин концентраций, меняющаяся в корреляционной связи с параметрами состава осадка и иловых вод; $dc^{1-2}_{ср}/dH$ — удельный градиент изменения средних значений концентраций газов в интервале H уровней 1—2 донных осадков.

13.3. НЕКОТОРЫЕ РЕГИОНАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ГАЗОВ ДОННЫХ ОСАДКОВ

В целом латеральные вариации состава газов донных осадков в Мировом океане значительны и отражают разнородность генерационных источников и вклад каждого из них в образующейся газовой смеси.

Две системы факторов контролируют сложную интеграцию газов в слое осадка: одна из них ответственна за состав сингенетических газов и газов, поступающих на дно из гидросферы; другая регулирует объем поступления газообразных компонентов из литосферы. Очевидно поэтому, на формирующийся состав газов оказывают влияние, с одной стороны, геоморфологическая и биогеохимическая обстановка бассейна осадконакопления, а с другой — условия и особенности литогенеза осадочных пород и характер эндогенных режимов литосферы.

В настоящее время лучше выяснено значение первой системы факторов во внутренних и окраинных морях, но по-прежнему мало известно о газах в донных осадках обширных пространств глубоководных впадин океанов.

Содержания газов по имеющимся наиболее информативным данным, полученным по различным акваториям мира, приводятся в табл. 13.3.

Таблица 13.3. Содержание газов в донных осадках

Район исследования	Глубина отбора от поверхности дна, м	Единицы измерения	Углеводородные газы					CO_2	H_2	NH_3	Ar	N_2	Автор
			CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_4H_{10}						
Каспийское море (глубоководная часть)	0,2—1,0	$n \cdot 10^{-4}$ мл/кг (для C_2—C_4)	12,6	3,97	4,18	4,62	1,32	57,38	0,03				Черткова, 1975
Черное море (профиль Босфор — Херсонес)	0,5—2,5		10,47	15,40	8,45	19,33	0,97	7,49	0,04				
Баренцево море	1,5—4,0	объемн.%											
плато			0,17	0,01	—	—	—	1,9				97,92	Данюшевская и др., 1973
шельфовый желоб			0,26	0,03	—	0,01	—	4,4				95,31	
глубоководная часть			0,51	0,03	—	—	—	1,1				98,36	
Калифорнийский район		мл/л											
впадина Санта-Моника	0,05—0,65		0,03	0,03	—	—	—	0,55	—	17,9	0,20	12,77	
	0,65—1,25		0,09	0,03	—	—	—	24,92		49,3	0,32	12,77	
	1,25—1,85		0,41	0,07	—	—	—	66,25		82,9	0,34	12,70	
впадина Санта-Каталина	0—0,2	»	0,01			—	—	0,55		5,0	0,27	13,0	
	0,2—0,8		0,01	—	—	—	—	1,82		5,6	0,30	13,0	
	0,8—1,4		0,03	—	—	—	—	7,40		6,7	0,35	13,0	
	1,4—2,0		0,10	—	—	—	—	11,63		9,4	0,38	13,0	
	0,1—0,7		1,18	0,0003	—	—	0,00115	2,37		34,2	0,26	12,4	
впадина Санта-Барбара	0,7—1,3		18,7	0,0004	0,0006	0,001	—	5,82		68,5	0,84	12,4	
	1,3—1,9		75,0	0,0023	0,0004	0,0006	0,0016	9,70		92,0	0,29	12,4	
	1,9—2,5		140,2	0,0075	0,0007	0,0009	0,0003	18,2		117,7	0,31	12,4	
	2,5—3,1		166,5	0,0025	—	0,0004	0,0002	21,7		147,8	0,28	12,4	
	3,1—3,7		241,0	0,0023	—		0,0003	19,52		197,0	0,35	12,4	
Норвежское море	2—4		58,3	9,0	14,9	5,6	Следы						
Исландское плато	2,82—2,85	$n \cdot 10^{-4}$ мл/кг (для УВГ)	28,93	0,456	—	0,786	0,748		0,077 *				Наши данные (1976)
	5,48—5,91		38,77	0,586	—	0,892	0,790		0,076 *				
	6,00		331,30	6,417	—	4,427	7,630		2,580 *				
Лофотенская котловина	0—2		29,4	5,3	7,6	2,7	Следы						

Таблица 13.3. *(окончание)*

Район исследования	Глубина отбора от поверхности дна, м	Единицы измерения	Углеводородные газы					CO_2	H_2	NH_3	Ar	N_2	Автор
			CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_4H_{10}						
Японское море	0,55—0,60	$n \cdot 10^{-4}$ мл/кг (для УВГ)	742,4	2,570	0,430	0,812	0,163						Наши данные (1977)
Охотское море		»											
центральная часть	0,30—0,35		9,24	0,062	0,254	0,092	—						
	1,75—1,82		11,47	0,068	0,187	0,101	—						
	3,23—3,25		15,26	0,098	0,270	0,110	—						
шельф Сахалина	0,45—0,50		127,36	0,619	0,638	0,246	0,169						
	1,20—1,23		541,2	1,857	0,995	0,310	0,492						
	1,93—1,98		2358,7	6,335	0,730	0,995	0,254						
впадина ТИНРО (в зоне разрыва)	0,23—0,30		2621,5	0,362	0,307	0,345	Следы						
	1,01—1,04		39627,2	1,358	0,689	0,806	Следы						
	1,77—1,80		5929,0	310,7	87,563	13,307	0,553						
северо-западная часть впадины ТИНРО	0,40—0,45		91,3	0,870	2,352	0,377	1,035						
	2,20—2,26		88,53	1,020	1,917	0,554	0,580						
	2,85—2,89		91,30	0,393	0,296	0,107	0,596						

Примечание. Прочерк означает, что компоненты не обнаружены, пустые места — определения не проводились. * $H_2 + He$.

Газогеохимическими исследованиями в Каспийском, Черном, Азовском, Охотском, Балтийском и некоторых других морях экспериментально подтверждена связь состава газов с основными элементами морфоструктуры дна, газовым режимом, скоростью накопления осадков, составом и типом ОВ. Такая связь обусловлена зональной изменчивостью количеств газов, накапливающихся в осадках автохтонных компонентов, и их достаточно высоким процентным содержанием в общем объеме газа, как показано в работах по отдельным водным бассейнам.

Согласно данным Л. В. Чертковой (1975), газы мелководной зоны Черного моря в основном относятся к автохтонным — они характеризуются очень высокими содержаниями непредельных УГВ и CH_4, а отношение CH_4/Σт. УВТ весьма высоко (до $n \cdot 10^5$). Напротив, в донных отложениях континентального склона большую роль играют аллохтонные газы, а в глубоководной зоне накапливаются примерно в равной мере и те, и другие. Смешанный автохтонно-аллохтонный состав газов отмечен Л. В. Чертковой и в Каспийском море.

Анализ приведенных в табл. 13.3 данных свидетельствует о том, что по ряду районов можно уверенно предсказать присутствие в газовой фазе осадков преобладающего объема аллохтонных компонентов. Например, такое заключение правомерно для района Темрюкской банки Азовского моря, для Калифорнийского побережья Тихого океана, впадины ТИНРО Охотского моря и т. д. Однако во многих случаях имеющиеся химические сведения о газах

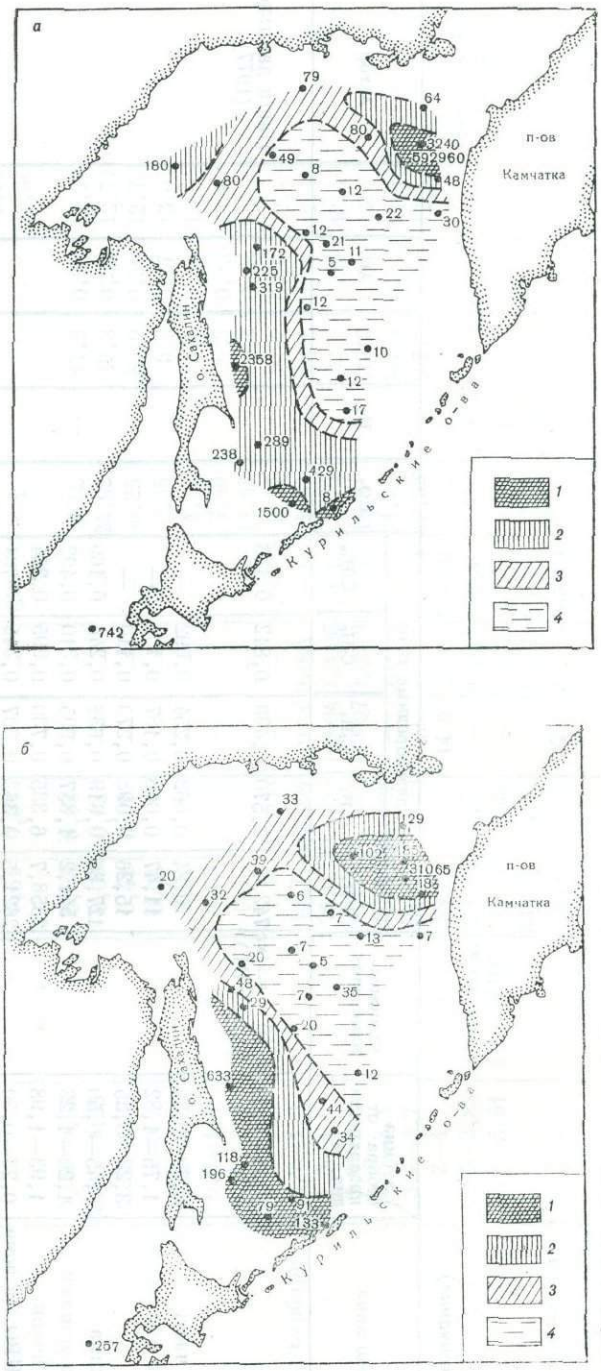
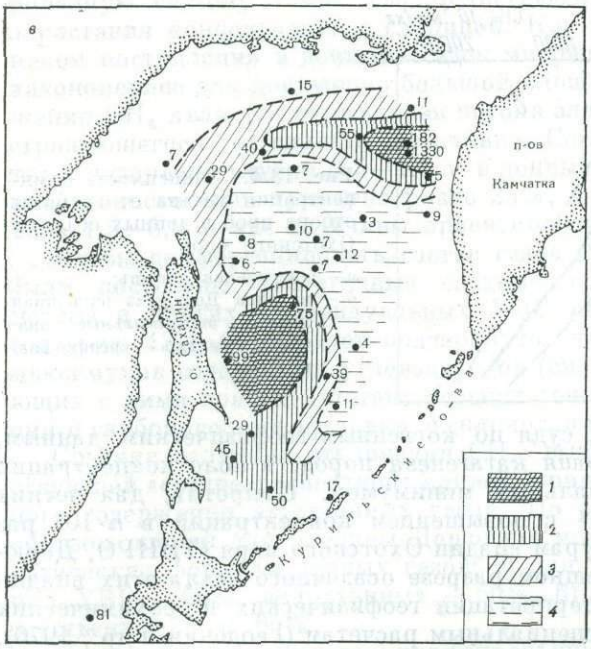


Рис. 13.3. Содержание углеводородных газов в донных осадках Охотского моря на горизонте 2 *м*

а — метан (10^{-4} *мл/кг*): 1) >1000; 2) 100—1000; 3) 50—100; 4) <50;
б — этан (10^{-6} *мл/кг*): 1) >90; 2) 90—60; 3) 60—30; 4)<30;
в — пропан (10^{-6} *мл/кг*); 1) >60; 2) 60—40; 3) 40—20; 4) <20



все же не в состоянии дать ту необходимую информацию, с помощью которой можно диагностировать их генезис. Это связано с ограниченностью измерявшегося спектра газов, крайне редким определением содержания изотопов углерода и сульфидной серы, а также недостатком информации по самим исследованным образцам донных осадков (pH, Eh, $C_{орг}$, минеральный и гранулометрический состав, состав иловых вод и т. д.).

Одна из возможностей преодолеть трудность генетической расшифровки донных газов заключается в применении комплексного подхода и постановке специализированных широких региональных исследований с охватом значительной площади водного бассейна. В подобном виде сравнительное изучение содержания газов можно ставить на основе корреляционного анализа поля выявленных концентраций с различными геохимическими и геофизическими полями. Общая схема такого направленного исследования рассматривается ниже на примере изучения охотоморского региона.

Исследования УВГ донных осадков в Охотском море проведены вдоль маршрута комплексной геофизической съемки, осуществленной по программе 13-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (Геодекян и др., 1976). На станциях газометрических измерений, более или менее равномерная сеть которых охватывала основные морфоструктурные зоны моря, проводились исследования литологии и гранулометрии осадков, определялись содержание $C_{орг}$ и аморфного кремнезема. Кроме того, на некоторых станциях осуществлено изучение коренных пород, измерение теплового потока, а также велась регистрация сейсмических сигналов при отработке профилей ГСЗ. Эти данные были взаимоувязаны с материалами предшествующих исследований этого региона (Безруков, 1955, Шишкина, 1972, и др.).

В донных осадках Охотского моря зарегистрированы следующие пределы содержания УВГ: метана от 59,296 до 1,94 *мл/кг*; этана — $(310{,}65 \div 0{,}041) \cdot 10^{-4}$ *мл/кг*; этилена — $(87{,}563 \div 0{,}0013) \cdot 10^{-4}$ *мл/кг*; пропана — $(13{,}3 \div 0{,}027) \cdot 10^{-4}$ *мл/кг*. Содержание других более тяжелых гомологов — *н*-бутана и изобутана, установленных в единичных станциях, составило соответственно от 0,346 до $0{,}156 \cdot 10^{-4}$ *мл/кг* и от 0,493 до $0{,}216 \cdot 10^{-4}$ *мл/кг*. Из приведенных выше экстремальных значений видно, что диапазон изменения зарегистрированных в донных осадках Охотского моря концентраций УВГ чрезвычайно велик и составляет по метану 5, этану и этилену 4, а по пропану 3 порядка.

Несмотря на столь большой диапазон изменения величин содержания УВГ в донных осадках существует закономерно меняющееся по площади поле цифровых значений, обнаруживающее хорошо заметную связь с региональным геотектоническим планом охотоморского региона (рис. 13.3). Так, в области поднятий центральной части моря, где средняя мощность осадоч-

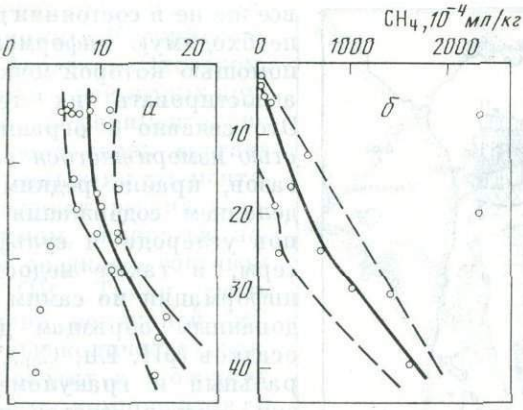


Рис. 13.4. Зависимость концентрации метана от глубины отбора проб в донных осадках Охотского моря

а — центральная область;
б — впадина Дерюгина (сплошная линия — экстремальные значения, пунктир — средние значения)

ного покрова равна 0,6 *км* и, судя по косвенным геофизическим данным, в ее разрезе отсутствуют условия катагенеза пород, в поле концентраций УВГ ясно выделяется региональным минимумом. Напротив, два четких региональных максимума УВГ с повышением концентраций в $n \cdot 10^3$ раз соответствуют крупным структурам впадин Охотского моря (ТИНРО, Дерюгина и Южно-Охотской). В мощном разрезе осадочного чехла этих впадин на основании комплексной интерпретации геофизических и геохимических материалов, а также согласно специальным расчетам (Геодекян и др., 1976), обосновывается присутствие оптимальных зон нефте- и газообразования.

Экстремально высокое содержание УВГ, особенно метана (59,3 *мл/кг*), отмечено в одной из станций центральной части впадины ТИНРО, где по сейсмическим наблюдениям устанавливается зона разрывных нарушений. В осадках соседней станции, также расположенной в центральной части впадины, но за пределами зоны разрыва, концентрации УВГ существенно ниже (см. табл. 13.3).

Сопоставление особенностей распределения ОВ с зональностью содержания УВГ показывает наличие большого сходства. Области впадин в структуре осадочного чехла, морфологически хорошо выраженные в рельефе дна, оказываются одновременно и областями повышенной скорости современного накопления ОВ и активизации диагенетических (анаэробных) процессов, что находит соответствующее выражение в возрастании содержания $C_{орг}$, в сероводородном заражении осадков (Остроумов, Шилов, 1958), а также в некоторых особенностях химии иловых вод (Шишкина, 1972). Во многом сходная зональность дифференциации процессов по площади морского бассейна отмечается и по ряду геохимических параметров водной толщи (включая и газовый режим моря). Таким образом, частям моря, где в газовой фазе осадков фиксируются отчетливые признаки аллохтонных компонентов, соподчинены зоны интенсификации продуцирования автохтонных УВГ. Напротив, центральная область характеризуется относительно низкими значениями показателей, благоприятствующих генерации автохтонных газов.

Изменение содержания индивидуальных УВГ в вертикальном разрезе колонок грунта в центральной области Охотского моря с минимальным газосодержанием характеризуется (рис. 13.4, *а*) весьма незначительными градиентами увеличения концентраций метана вниз по разрезу (среднее для интервала 0,5—3,0 *м* составляет $3 \cdot 10^{-4}$ *мл/кг·м*), а в областях упомянутых впадин во всех станциях отмечается значительное (в $n \cdot 10$ *мл/кг·м*) прогрессивное нарастание его содержания (рис. 13.4, *б*).

Для центральной области (см. рис. 13.4, *а*) в подавляющем большинстве измерений (22 из 25) величины концентраций образуют хорошо ориенти-

рованную систему точек, свидетельствующую о закономерном характере нарастания концентраций с глубиной. Как отмечалось, это является признаком поступления в донный осадок миграционных газов. Очевидно, столь закономерное для достаточно большой площади дна моря увеличение содержания CH_4 является отражением потока аллохтонных компонентов, распространяющегося от единого источника. Согласно формуле (1), подсчитано, что в интервале глубин 0,5—1,5 *м* в донных газах содержание компонентов аллохтонного типа примерно равно 25%, а автохтонного — 75%. В интервале 1,5—3,0 *м* эти величины ориентировочно составляют 70 и 30%.

Чтобы дифференцировать состав газов в осадках охотоморских впадин, *были построены аналогичные сводные графики изменения содержания* метана и других индивидуальных УВГ по разрезам грунтовых колонок (см. рис. 13.4, *б*). Следует подчеркнуть, что в ареалах отмеченных выше *максимумов содержания углеводородов (см. рис. 13.3) и примерно совпадающих* с ними границ катагенетических генерационных зон оказались станции и глубоководных котловин, и склонов, и внешних краевых частей шельфа.

Средняя величина отклонения CH_4, вычисленная послойно, от соответствующей «среднеградиентной» кривой, принята в качестве меры относительного содержания автохтонных газов. По результатам выполненной таким образом оценки для впадины Дерюгина можно представить следующие генетические формулы донных газов: а) для интервала 0,2—2,0 *м* автохтонных УВГ — 50%, аллохтонных — 50%, б) для интервала 2,0—4,0 *м* соответственно 35 и 65%.

Принимая во внимание принципиальную аналогию в строении нижней части земной коры области впадины Дерюгина (максимум УВГ) и ранее рассмотренной центральной области, можно считать, что значительное увеличение вниз по разрезу грунтовых колонок содержания аллохтонных компонентов связано с мощным потоком газов катагенетического происхождения.

Выявление долевого участия катагенетических газов в суммарном количестве газообразных углеводородов представляет одну из важных прикладных задач газометрических исследований акваторий. Сравнивая по этому показателю крупные структурные элементы дна, можно сделать прогноз мощности основного источника природных углеводородов, расположенного в осадочных недрах.

Глава 14

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ БАКТЕРИЙ В ОСАДКАХ ОКЕАНА

История микробиологических исследований донных осадков океана начинается с двух публикаций, появившихся в последнем десятилетии XIX в. В изданной в 1894 г. книге Б. Фишера «Die Bacterien des Meeres» опубликованы данные, полученные в атлантической экспедиции 1885—1886 гг. на корабле «Мольтке». В исследованных Фишером пробах глубоководных илов бактерий обнаружить не удалось. Диаметрально противоположные данные были получены Х. Русселем (Russel, 1892) при изучении илов Неаполитанского залива. Руссел не только обнаружил развитие колоний микроорганизмов на плотных питательных средах, засеянных илами с глубин до 1100 *м*, но и обратил внимание на значительно более высокую численность бактерий в илах по сравнению с морской водой и на разницу в содержании микроорганизмов в глинистых и песчанистых илах.

На эти же годы приходится начало углубленного изучения Черного моря, предпринятого по инициативе Н. И. Андрусова (1890а, 1890б, 1892). В ходе этих работ было обнаружено сероводородное заражение глубинных вод этого моря и получены первые доказательства микробиологического генезиса черноморского сероводорода (Зелинский, Брусиловский, 1893). Результаты русских черноморских экспедиций, впервые показавших размах геохимической деятельности микроорганизмов в море, оказали огромное влияние на дальнейшее развитие морской микробиологии, одной из основных задач которой на долгие годы стало выявление роли различных микроорганизмов в круговороте веществ в морях и океанах.

Первым этапом выяснения роли микроорганизмов в превращениях органических и минеральных компонентов донных осадков явились работы по изучению распространения различных физиологических групп микроорганизмов в илах морей различных географических областей. Ведущая роль в этих исследованиях принадлежит Б. Л. Исаченко, первая экспедиция которого в Баренцево море состоялась в 1906 г. (Исаченко, 1914). Затем последовал цикл работ Б. Л. Исаченко по микрофлоре южных морей СССР (1911—1926), а начиная с 1930 по 1946 г. сотрудники Б. Л. Исаченко выполнили уникальные исследования микрофлоры Карского, Восточно-Сибирского и Чукотского морей и Моря Лаптевых, причем во всех этих исследованиях анализировалась микрофлора донных отложений путем посева ее на элективные питательные среды.

С именем Б. Л. Исаченко связаны и первые работы по применению методов прямого счета при изучении донных осадков (Исаченко, 1933).

С начала 1930-х годов к этим исследованиям активно подключились американские микробиологи (Thorp, 1931, Waksman, 1934, Zo Bell, Feltham, 1938). Заслуженной известностью пользуются работы К. Зо Белла, в нестареющей монографии которого не только суммированы все материалы по микрофлоре донных осадков морей и океанов до 1945 г., но и впервые рассмотрено влияние на геохимическую деятельность морской микрофлоры таких специфических для глубоководных осадков факторов, как низкие температуры и высокое давление (Zo Bell, 1946).

В Советском Союзе начиная с 1950-х годов основное внимание было сконцентрировано на изучении гетеротрофных бактерий водной толщи

океана (Крисс, 1959) и лишь с начала 1960-х годов стали появляться работы, по-новому раскрывающие геохимическую деятельность микрофлоры донных отложений. Усилиями в первую очередь Ю. И. Сорокина для изучения геохимической деятельности микрофлоры морских и океанских осадков стали широко применяться радиоактивные изотопы (Сорокин, 1962а, 1970а, Sorokin, 1972). При правильном сочетании микробиологических и радиоизотопных методов появляется заманчивая и вполне реальная возможность количественно оценить геохимическую активность определенных групп микроорганизмов в краткосрочных экспериментах с изолированными образцами донных осадков в условиях, максимально приближенных к естественным.

Наконец, с 60-х годов для изучения геохимической деятельности микрофлоры морских осадков стали широко использоваться новые геохимические методы и в первую очередь метод изучения природных вариаций соотношения стабильных изотопов биогенных элементов (S, C, O_2, N_2). Наиболее яркие примеры использования этого метода для доказательства огромной роли микроорганизмов в круговороте углерода и серы в морских осадках содержатся в обзорных работах И. Каплана с сотрудниками (Claypool, Kaplan, 1974; Goldhaber, Kaplan, 1974; Kaplan, 1975).

Необходимо, однако, помнить, что на соотношение стабильных изотопов влияют не только современные микробиологические процессы, но и те процессы, которые происходили раньше, поэтому наиболее достоверные результаты этот метод дает тогда, когда он применяется в тесном сочетании с микробиологическими и радиоизотопными методами. Некоторые примеры такого комплексного использования методов различных наук (микробиологии, минералогии, радиационной и аналитической химии и изотопной геохимии) опубликованы в книге «Биогеохимия диагенеза осадков океана» (1976). Часть результатов этих работ рассматривается ниже.

14.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ

В настоящее время для изучения геохимической активности микроорганизмов применяется богатый арсенал методических подходов, основанных как на изучении численности и распространения микроорганизмов, так и на характеристике их активности непосредственно в образцах осадков морей и океанов.

В рамках настоящей работы кажется неуместным давать подробные прописи применяемых разными авторами методик, однако для критического осмысливания результатов многочисленных публикаций представляется необходимым рассмотреть хотя бы основные принципы, на которых базируются те или иные методы, и указать на типичные ошибки, возникающие при их применении.

Микробиологические методы изучения численности и распространения микроорганизмов в донных отложениях, применяемые при исследовании микрофлоры донных отложений, делятся на две большие группы: методы прямого микроскопирования и методы косвенного анализа распространения микроорганизмов путем посева на специфические питательные среды.

Наиболее распространены два метода прямой микроскопии: микроскопия определенного объема болтушки ила на предметном стекле (метод Виноградского) или же фильтрация той же болтушки ила (после осаждения крупных частиц) через мембранный ультрафильтр с последующей окраской микрофлоры и ее подсчетом под микроскопом (Кузнецов, Романенко, 1963).

Благодаря подбору специфических красителей этими методами удается определить общее число клеток микроорганизмов, присутствующих в анализируемом иле, что имеет огромное значение для общей характеристики

микробной заселенности и особенно для подсчета валовой микробной биомассы, например, при выявлении запасов пищи для донных животных.

Применяя прямые методы, опытный микроскопист может получить представление и о распространении некоторых морфологических групп микроорганизмов — палочковидных и кокковидных форм, дрожжеподобных клеток, многих видов серобактерий, нитчатых железобактерий и т. д.

В последние годы для прямой микроскопии иловых осадков начали применять электронный микроскоп (Никитин, Кузнецов, 1967). Все методы прямой микроскопии характеризуются двумя основными недостатками. Они не позволяют надежно различать живые и мертвые клетки микроорганизмов и почти ничего не говорят о геохимических возможностях микрофлоры илов. На оба эти вопроса может быть получен ответ при изучении распространения и численности различных физиологических групп микроорганизмов путем посева изучаемого природного материала на специфические питательные среды.

Попадая в благоприятную для своего развития питательную среду даже единичные жизнеспособные клетки микроорганизмов начинают интенсивно размножаться, в результате чего они либо дают легко различимые скопления (макро- и микроколонии на плотных средах; пленку, осадок или помутнение на жидких средах), либо заметно изменяют химический состав среды, например потребляют сахара́, образуют кислоты, специфические газы, пигменты и т. п.

*На хорошо подобранной питательной среде отдельные группы микро*организмов получают заметное преимущество перед другими компонентами микробного ценоза и отвечают на это интенсивным развитием.

На отдельных примерах неудачного отождествления результатов посевов на лабораторные среды с развитием микроорганизмов в естественных условиях мы еще будем останавливаться ниже, а сейчас приведем лишь табл. 14.1, основанную на данных К. Зо Белла, которая показывает, что конечный результат посева на питательную среду может зависеть не только от более или менее удачного выбора питательной среды (мясо-пептонный бульон — МПБ), но и от условий инкубации засеянной среды.

Заканчивая краткий обзор возможностей и недостатков метода учета жизнеспособной микрофлоры путем посева на специфические питательные среды, необходимо подчеркнуть, что этот метод продолжает оставаться главным инструментом анализа качественного разнообразия микрофлоры и ее распространения в различных экосистемах. Он служит также отправной точкой для получения чистых культур микроорганизмов, необходимых для детального исследования их физиолого-биохимических свойств.

Таблица 14.1. Численность сапрофитных бактерий (*кл/г* сырого ила) в донных осадках Филиппинской впадины (ст. 413—424) и морей Индонезии (ст. 463, 492), выявленных на МПБ, при различных условиях инкубации (Zo Bell, 1952a, 1952b)

Номер станции	Глубина, м	2,5° С		30° С		Номер станции	Глубина, м	2,5° С		30° С	
		1000 *атм*	1 *атм*	1000 *атм*	1 *атм*			1000 *атм*	1 *атм*	1000 *атм*	1 *атм*
413	10 387	10^5	10^4	10^3	10^2	422	2 010	0	10^6	0	10^4
418	10 462	10^6	10^3	10^3	10^2	424	10 395	10^6	10^4	10^4	10^3
419	10 417	10^5	10^3	10^3	10^3	463	7 200	10^{6*}	10^4	10^{3*}	10^2
420	10 418	10^5	10^4	10^5	10^3	492	7 400	10^{6*}	10^4	10^{4*}	10^3
421	1 023	0	10^5	0	10^4						

* Давление 700 *атм*.

Таблица 14.2. Радиоизотопные методы анализа геохимической активности микрофлоры донных отложений

Процесс	Исходное меченое соединение	Меченые продукты микробного метаболизма	Автор
Микробиологическое образование сероводорода из сульфатов	$Na_2{}^{35}SO_4$ $Na_2{}^{35}SO_4$	$H_2{}^{35}S$, $Fe^{35}S$ $H_2{}^{35}S$, $Fe^{35}S$, $^{35}S^0$, $Fe^{35}S_2$	М. В. Иванов, 1956 М. В. Иванов и др., 1976
Микробиологическое образование метана	$^{14}CO_2$	$^{14}CH_4$	С. С. Беляев, М. В. Иванов, 1975
	$^{14}CH_3COOH$	$^{14}CH_4$	С. С. Беляев и др., 1975; M. Ivanov et al., 1976
Микробиологическая фиксация углекислоты	$^{14}CO_2$	Биомасса микроорганизмов	Ю. И. Сорокин, 1964; В. И. Романенко, 1964
Синтез микробной биомассы	Глюкоза * Гидролизат водорослей *	То же »	T. Parsons, J. Strikland, 1961; R. Vaccaro, H. Jannash, 1966 Ю. И. Сорокин, 1970б

* Мечено ^{14}C.

Для изучения же количественных аспектов активности микробиологических процессов в природных экосистемах и, в частности, для выявления их роли в процессах диагенеза все более широкое применение получают методы, основанные на использовании радиоактивных и стабильных изотопов.

Радиоизотопные методы анализа геохимической активности микроорганизмов, реально применявшиеся к настоящему времени для исследования геохимической активности микроорганизмов донных отложений морей и океанов (табл. 14.2), основаны на одном главном принципе. Меченное радиоактивным изотопом соединение вводится непосредственно в образец ила, затем образец инкубируется в условиях, максимально имитирующих природные условия, и по окончании краткосрочной инкубации производится анализ перераспределения метки в продуктах жизнедеятельности микроорганизмов.

Основным преимуществом радиоизотопных методов является возможность количественного определения интенсивности того или иного микробиологического процесса в условиях, максимально приближающихся к естественным условиям обитания микроорганизмов в природных экосистемах. Расчет интенсивности процесса в единицу времени можно сделать, зная исходное содержание в образце метаболизируемого микроорганизмами субстрата, суммарную радиоактивность добавленного соединения и радиоактивность продуктов микробиологического процесса.

Нам представляется, что при применении высокочувствительного радиоизотопного метода особое внимание необходимо обращать на максимальную имитацию экологических условий, существующих в точке отбора анализируемого образца.

К сожалению, не во всех работах с радиоактивными изотопами этому обстоятельству уделяется необходимое внимание. В частности, во многих экспериментах Ю. И. Сорокина (1962б, 1970б) анализируемый ил произвольно разбавлялся придонной водой, а в ряде экспериментов в такую «болтушку» ила вводились дополнительные химические вещества (например, сульфид натрия). Такие манипуляции могут существенно изменить концентрацию микроорганизмов и потребляемых и образуемых ими химических

соединений, одни из которых могут стимулировать, а другие — подавлять жизнедеятельность микроорганизмов в естественном илу. Кроме того, очень часто нарушаются температурные условия инкубации проб илов с добавками радиоактивных соединений и считается возможным применять для пересчетов температурный коэффициент Q_{10}, взятый из химической практики.

Микробиологам известно, однако, что психрофильная микрофлора, приспособившаяся к развитию при низких температурах, может вообще не вырасти при повышенной температуре или ее развитие будет происходить более замедленно, чем при низкой температуре, характерной для глубоководных осадков (Zo Bell, 1946, 1952а, 1952б). Поэтому, проводя эксперименты с определением активности микробиологических процессов в иловых отложениях, следует по возможности избегать любых изменений в анализируемом образце и стремиться контролировать достоверность получаемых величин независимыми методами.

Использование стабильных изотопов для доказательства геохимической активности микроорганизмов в иловых отложениях основано на том, что в процессе микробного метаболизма происходит более или менее заметное разделение (фракционирование) стабильных изотопов биогенных элементов (табл. 14.3).

Как правило, химические соединения, образовавшиеся при участии *микроорганизмов, имеют большее содержание легких изотопов, чем исходные* вещества. Если же процесс происходит в более или менее замкнутой системе, например в иловых водах, то можно наблюдать и соответствующее

Таблица 14.3. Изменение изотопного состава (изотопный эффект) в продуктах метаболизма микроорганизмов по сравнению с использованными субстратами (Зякун, Иванов, 1975)

Биологический процесс и его брутто-формула	Изучаемый объект	Фракционирующие изотопы	Продукт метаболизма	Изотопный эффект, ‰	Автор
Фотосинтез растений $CO_2 + H_2O \rightarrow (CH_2O) + O_2$	Высшие растения	^{12}C, ^{13}C	Биомасса растений	$-25 \div -30$ *1 $-12 \div -15$ *2	E. Tregunna et al., 1970; T. Whelan et al., 1973
Фотосинтез пурпурных серобактерий $CO_2 + H_2S \rightarrow (CH_2O) + S$	Ectothiorodospira shaposhnikovii	^{12}C, ^{13}C	То же	$-8 \div -40$	Г. И. Готовца и др., 1973
Метанообразующие бактерии $CH_3OH \rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2O$	Накопительная культура	^{12}C, ^{13}C	Метан	до -94	W. Rosenfeld, Silverman, 1959
CO-окисляющие микроорганизмы $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + (CH_2O)$	Carboxydoflava Z-1107	^{12}C, ^{13}C	Биомасса бактерий CO CO_2	$-16 \div -17$ $+5$ $-1 \div -2$	Данные А. М. Зякуна
Сульфатредуцирующие бактерии $SO_4^{2-} + C_{орг} \rightarrow S^{2-} + CO_2$	Desulfovibrio desulfuricans	^{32}S, ^{31}S	S^{2-}	до -43	I. Kaplan, Rittenberg, 1964
Пурпурные серобактерии $CO_2 + H_2S \rightarrow (CH_2O) + S^0$	Ect. shaposhnikovii	^{32}S, ^{31}S	S^0	до $+5$	М. А. Иванов и др., 1976
Неспецифическое восстановление селена $SeO_3 \rightarrow Se^0$	Candida tropicalis-303	^{76}Se, ^{82}Se	Se^0	до -20	Данные А. М. Зякуна

*1 Растения с рибулезодифосфаткарбоксилазой.
*2 Растения с фосфоэнолпируваткарбоксилазой.

утяжеление изотопного состава того соединения, которое вовлекалось в микробный метаболизм. Поэтому наиболее убедительные и однозначно трактуемые доказательства геохимической активности микроорганизмов этим методом получаются в том случае, когда исследуется изотопный состав как новообразованных микробами соединений, так и веществ, которые послужили исходными субстратами микробного метаболизма. Очень важно также, чтобы продукты жизнедеятельности микроорганизмов оставались на месте их образования, так как при их миграции и особенно при вовлечении в смежные реакции биологического круговорота их изотопный состав может существенно измениться.

Несмотря на слабую изученность тонких механизмов, ответственных за фракционирование стабильных изотопов живой клеткой, и ряд побочных искажений изотопного состава, происходящих при диффузии, миграции и окислении микробных метаболитов, метод определения изотопного состава природных соединений микробного происхождения нашел широкое применение в биогеохимических исследованиях и уже сегодня дал ряд принципиально новых сведений об участии микроорганизмов в процессах круговорота веществ и в образовании ряда минералов и полезных ископаемых в донных отложениях морей и океанов.

14.2. ЧИСЛЕННОСТЬ МИКРООРГАНИЗМОВ, УЧИТЫВАЕМЫХ ПРЯМЫМ СЧЕТОМ, В ДОННЫХ ОСАДКАХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Первые работы по прямому микроскопическому учету суммарного количества микроорганизмов были выполнены Б. Л. Исаченко (1933) во время экспедиционных исследований 1922—1925 гг. на Азовском и Черном морях. Поскольку при этих исследованиях были обнаружены огромные количества микроорганизмов, намного превышающие те цифры, которые получаются при посевах на питательные среды, метод прямого счета стал довольно широко использоваться при проведении морских микробиологических исследований.

Результаты анализов грунтов различных морей приведены в табл. 14.4, заимствованной из монографии А. Е. Крисса (1959). Если исключить явно заниженные данные по Чукотскому и Японскому морям, то можно считать, что наиболее характерными цифрами являются сотни миллионов клеток на 1 *г* или на 1 *см*^{3} поверхностных илов. Как будет видно из дальнейшего изложения, эти данные по крайней мере в 100 раз превышают цифры, получаемые при анализе численности микроорганизмов путем посева на питательные среды.

Детальные исследования общей численности микрофлоры в различных грунтах Тихого океана были выполнены Ю. И. Сорокиным (1963, 1970а, 1970б, 1971) во время 34-го и 43-го рейсов НИС «Витязь».

Глубоководные илы Тихого океана характеризуются относительно низкими величинами численности микроорганизмов (табл. 14.5), причем наименьшее количество микроорганизмов обнаружено в глубоководных красных глинах.

Закономерное нарастание численности микроорганизмов наблюдается при приближении к материкам и островам (рис. 14.1), а максимальные количества (более $2 \cdot 10^9$ *кл/г* сырого ила) были обнаружены в иловых отложениях лагуны атолла Фаннинг (Сорокин, 1970б).

В качестве ведущего фактора, определяющего численность микрофлоры в донных осадках океана, Ю. И. Сорокин рассматривает величину первичной продукции в изучаемом районе океана, а бедность микробного населения глубоководных осадков объясняет тем, что основная масса органического вещества, образуемого фитопланктоном в эфотической зоне, успевает разло-

Таблица 14.4. Численность бактерий (в 10^6 *кл/г* ила), учтенных прямым микроскопированием образцов иловых отложений в поверхностных горизонтах различных водоемов

Водоем	Число клеток	Автор
Азовское море	40—907	Б. Л. Исаченко, 1933
Черное море	86—559	Б. Л. Исаченко, 1933
	1522—2962	А. Е. Крисс, 1959
Каспийское море, северная часть и авандельта Волги	50—8000	Л. К. Осницкая и В. А. Ламбина, 1959
Каспийское море, южная и центральная части	128—897	К. И. Колесник, 1938
Балтийское море, Финский залив	1437—3484	Н. Б. Нечаева, 1933
Баренцево море	83—569	В. С. Буткевич, 1932
Карское море	86—3046	Б. Л. Исаченко, 1937
Море Лаптевых	1762—11757	Б. Л. Исаченко, 1937
Чукотское море	1,3—7,8	А. Е. Крисс, 1945
Берингово море	4,2—27	Л. А. Розенберг, 1954
Японское море	2—6	Б. Л. Исаченко, 1937
Атлантический океан, залив Мен	202—234	S. Waksman, 1934
Осадки шельфа и эстуарий Австралии	1,6—1248	F. Wood, 1951

житься в водной толще. В работах Ю. И. Сорокина совершенно не рассматривается возможность поступления аллохтонного органического вещества и его влияние на микробиологические процессы на континентальных и островных склонах.

Между тем стройная концепция зависимости численности микрофлоры грунтов от глубины точки отбора пробы иловых осадков, выдвинутая Ю. И. Сорокиным, *приходит в противоречие с его же* данными по содержанию микрофлоры в глубоководных илах на склоне у берегов Японии (Сорокин, 1970б),

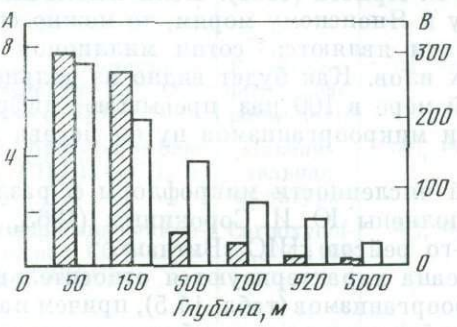


Рис. 14.1. Изменение численности сапрофитов (шкала *A*, в 10^5 *кл/г* сырого ила, темные столбики) и общего числа бактерий (шкала *B*, в 10^6 *кл/г* сырого ила, светлые столбики) по разрезу от банки Мэтиса (о. Тонга) в открытый океан (Сорокин, 1970)

где на глубине 4060 *м* общая численность микроорганизмов составляла $103 \cdot 10^6$ *кл/г*, а численность сапрофитов достигала $2{,}9 \cdot 10^6$ *кл/г*, т. е. была сопоставима с цифрами, полученными в лагуне атолла Фаннинг.

Нам представляется, что вопрос об источниках органического вещества для микрофлоры донных отложений океана и особенно для глубоководных осадков желобов и впадин, располагающихся вблизи континентов и островных архипелагов, изучен еще недостаточно детально и в этом направлении необходимы дополнительные исследования.

Достаточно детально исследовано распределение микроорганизмов в донных отложениях внутренних морей Советского Союза. Из последних

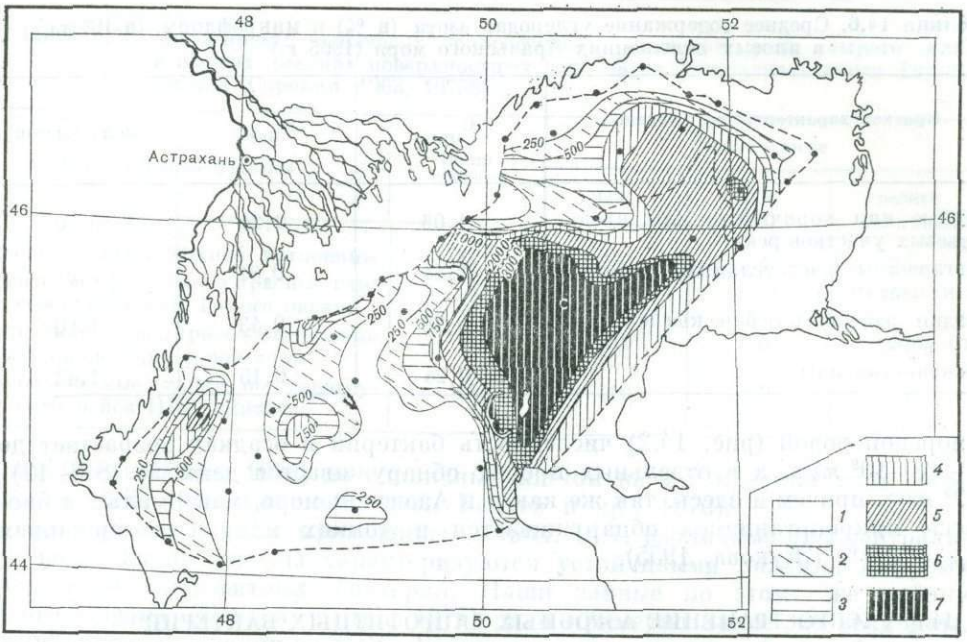


Рис. 14.2. Распределение бактерий, учитываемых методом прямого счета (в 10^6 *кл/г*) в грунтах Северного Каспия (Осницкая, Ламбина, 1959)

1) 0—250; *2*) 250—500; *3*) 500—750; *4*) 750—1000; *5*) 1000—2000; *6*) 2000—3000; *7*) >3000

работ в этом направлении можно отметить исследования М. И. Новожиловой (1973) по Аральскому морю. По ее данным (табл. 14.6), максимальная численность микроорганизмов обнаружена в илах предустьевых участков Сырдарьи и Амударьи и в заливах, наиболее обогащенных органическими веществами; значительно меньшее количество микроорганизмов найдено в прибрежных песчанистых грунтах и в центральной части моря.

Четкая зависимость численности микроорганизмов в грунтах от речного стока показана на примере авандельты Волги в северном Каспии (Жукова, 1955; Осницкая, Ламбина, 1959). Иловые осадки этого района содержат $(50 \div 250) \cdot 10^6$ *кл/г* ила. Однако на участках смешения волжских вод

Таблица 14.5. Численность бактерий (в 10^6 *кл/см*^{3} ила), учитываемых методом прямого счета в глубоководных осадках Тихого океана (глубина 4600 — 5800 *м*)

Исследованные осадки	Число станций	Число клеток		
		макс.	мин.	среднее
Пелитовые радиоляриево-диатомовые илы Приэкваториальной зоны	4	84	22	50,5
Серовато-коричневые пелитовые илы и красные глины северной части Тихого океана	6	37	4	19,3
Красные глины южной части Тихого океана	14	43	7	18,3
Осадки центральной части (34-й рейс НИС «Витязь»)	14	247	16	66,1

Таблица 14.6. Среднее содержание углерода, азота (в %) и микрофлоры (в 10^9 *кл/г*) в иловых отложениях Аральского моря (1965 г.)

Краткая характеристика образцов	$C_{орг}$	$N_{орг}$	Число клеток
Черные или коричневые илы предустьевых участков рек	1,06	0,24	3,20
Обогащенные растительными остатками илы заливов	2,44	0,31	2,82
Осадки западного побережья и открытого моря	0,78	0,43	1,60
Песчанистые илы	0,24	0,15	1,42

с морской водой (рис. 14.2) численность бактерий в осадках возрастает до $(2 \div 3) \cdot 10^9$ *кл/г*, а в отдельных пробах обнаруживается даже до $(8 \div 12) \cdot 10^9$ *кл/г*, причем и здесь, так же как и в Азовском море, максимальная биомасса микроорганизмов обнаруживается в тонких илах с содержанием $C_{орг} = 2{,}4\%$ (Жукова, 1955).

14.3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ АЭРОБНЫХ САПРОФИТНЫХ БАКТЕРИЙ [1]

Группа аэробных сапрофитных бактерий играет важную роль в минерализации органического вещества в различных экосистемах, поэтому изучение геохимической деятельности этих бактерий представляет несомненный интерес для понимания процессов круговорота углерода, азота, серы и фосфора в донных осадках морей и океанов. Распространению аэробных сапрофитов в морских и океанских илах посвящена обширная литература, сравнительный анализ которой, однако, весьма затруднителен из-за того, что разные авторы применяли для учета этих бактерий весьма разнообразные жидкие и агаризованные питательные среды. Кроме того, несмотря на разнообразие сред, все они достаточно несовершенны, перегружены органическим веществом и поэтому позволяют учитывать далеко не все группы сапрофитных бактерий, распространенных в иловых осадках.

Следует учитывать также, что на мясо-пептонном бульоне, а также на мясо- и рыбо-пептонном агаре (МПА и РПА), наиболее часто применяемых для учета сапрофитов, легко вырастает банальная микрофлора, попадающая в посевы из воздуха или загрязняющая аппаратуру, применяемую для отбора проб.

Последняя проблема при отборе проб иловых отложений возникает достаточно остро в том случае, если отбор производился трубками малого диаметра (порядка 3—5 *см*), когда возникает реальная угроза попадания посторонней для илов микрофлоры со стенок трубок. При работе же с геологическими трубками большого диаметра (15—18 *см*) даже при посеве на МПА или РПА 1 *г* ила из нижних горизонтов колонок рост сапрофитов часто отсутствует, что говорит о достаточно надежной стерильности отбора проб (Сорокин, 1963, 1970а; Беляев и др., 1976).

Распространение сапрофитных бактерий в поверхностных горизонтах иловых отложений океана. Диапазон колебаний численности сапрофитов в поверхностных горизонтах иловых осадков морей и океанов очень широк — от $16 \cdot 10^6$ *кл/г* в мелководных, хорошо прогреваемых осадках Багамской

[1] В разных работах эта группа микроорганизмов, учитываемых на богатых питательных средах называется по-разному: сапрофитные, гетеротрофные, а также гнилостные бактерии.

Таблица 14.7. Численность аэробных сапрофитных бактерий (*кл/г* сырого ила) в иловых осадках поверхностных горизонтов центральной части Тихого океана (Сорокин, 1963, 1970б)

Исследованные образцы	Число станций	Число клеток		
		макс.	мин.	среднее
Красные глины Южной котловины	14	280	4	73
Пелитоаморфные илы и красные глины северной части Тихого океана	6	460	5	168
Пелитовые радиоляриево-диатомовые илы приэкваториальной зоны	4	310	90	200
Глубоководные осадки по маршруту 34-го рейса НИС «Витязь»	15	490	0	74

банки (Bavendamm, 1932) до единичных клеток на 1 *г* красных глин (Morita, Zo Bell, 1955; Сорокин, 1963; Беляев и др., 1976).

Как видно из данных, приведенных в табл. 14.7, различные илы центральной части Тихого океана характеризуются устойчивыми низкими цифрами содержания сапрофитных бактерий. Наши данные по этому же району Тихого океана (Беляев и др., 1976) дали примерно такие же величины, а результаты экспедиции на НИС «Горизонт», во время которой учет бактерий проводился на МПБ (Morita, Zo Bell, 1955), дали несколько более высокие цифры, от 10 до 10 000 *кл/г* ила.

Заметное повышение численности сапрофитных бактерий в илах открытого океана наблюдается обычно в двух случаях: при приближении к островам и архипелагам и на возвышенных частях подводного рельефа. Первая закономерность может быть проиллюстрирована данными Ю. А. Сорокина (см. рис. 14.1) и нашими данными, полученными у берегов Гавайского архипелага и у атолла Фунафути (рис. 14.3).

Увеличение численности сапрофитов в однородных осадках открытого, океана, располагающихся на различных глубинах от поверхности воды, было продемонстрировано Ю. И. Сорокиным (1970б) на полигоне в районе подводной возвышенности Маркус-Неккер в Тихом океане (табл. 14.8) и в совершенно иных экологических условиях Исландского моря (рис. 14.4), в илах на склонах Исландско-Фарерского гребня (Bansemir, 1969).

Таблица 14.8. Численность сапрофитных бактерий в илах района ст. 6002 НИС «Витязь» (Сорокин, 1970б)

Глубина, *м*	Число бактерий, *кл/г*	Глубина, *м*	Число бактерий, *кл/г*
4660	5	1800	890
3100	435	1750	780
1920	360		

Закономерное увеличение численности сапрофитных бактерий в илах по мере приближения к берегу было обнаружено еще в самой первой работе Х. Руссела по Неаполитанскому заливу (Russel, 1892). В качестве типичной картины такого нарастания численности сапрофитов можно привести наши данные по двум разрезам от типичных для Тихого океана красных глин к побережью Мексики (табл. 14.9).

Более или менее закономерное изменение численности сапрофитов по разрезу шельф—ложе океана нарушается в том случае, если вдоль кон-

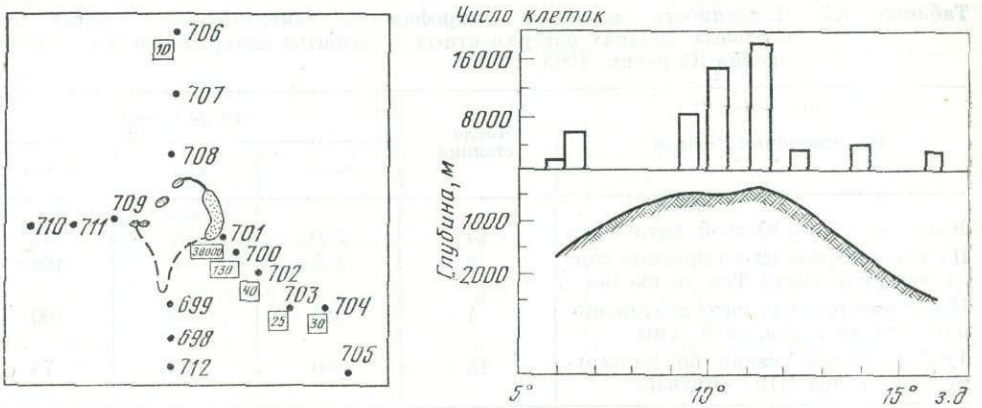


Рис. 14.3. Расположение станций (698—712) у атолла Фунафути (о-ва Гилберта) и количество клеток сапрофитов в 1 г донных осадков поверхностных горизонтов (цифры в рамках) (Беляев и др., 1976)

Рис. 14.4. Численность сапрофитных бактерий (в *кл/г* сырого ила) в поверхностном слое осадков на склонах Исландско-Фарерского гребня (Bansemir, 1969)

тинента или островного архипелага тянутся глубоководные желоба или впадины.

Нарастание численности сапрофитов в глубоководных осадках материкового склона может быть проиллюстрировано данными И. Н. Мицкевич и А. Е. Крисса (1971) по грунтам Перуано-Чилийского (Атакамского) желоба Тихого океана (табл. 14.10).

Резкое возрастание численности сапрофитов в осадках материкового склона Японии обнаружил также Ю. И. Сорокин (1970б), а эксперименты Х. Секи и К. Зо Белла с тремя образцами илов из этого же желоба, отобранных с глубины 9247—9628 *м*, показали, что микрофлора в глубоководных илах вполне жизнеспособна и активно фиксирует меченную $^{14}CO_2$ (Seky, Zo Bell, 1967).

Весьма высокие количества сапрофитов были обнаружены К. Зо Беллом на глубинах более 10 *км* в Филиппинской впадине и во впадинах морей Индонезии на глубинах 7200—7400 *м* (см. табл. 14.1). Обобщая результаты глубоководных исследований, К. Зо Белл указывал, что жизнеспособные бактерии были обнаружены более чем в 100 образцах ила с глубин более 7 *км* (Zo Bell, 1968). Наконец, нарастание численности сапрофитов в зависимости от глубины отбора проб грунта обнаружил К. Зо Белл (Zo Bell, 1938) в осадках склона Северо-Американского континента, осложненного многочисленными глубоководными впадинами:

Координаты станций	32°51′2 с. ш. 117°28′3 з. д.	33°25′9 с. ш. 118°06′5 з. д.	33°44′2 с. ш. 118°46′1 з. д
Глубина, *м*	780	505	1322
Число бактерий, *кл/г* ила	930 000	31 000 000	8 800 000

Простейшим способом объяснения большей или меньшей численности сапрофитных бактерий в различных океанских илах являются попытки связать ее с продуктивностью того или иного района океана и глубиной океанского дна. Чем ниже первичная продукция и чем больше мощность водной толщи, тем меньше органического вещества будет поступать в иловые осадки и тем ниже должна быть численность сапрофитов (Сорокин, 1962а, 1970б). Однако тот факт, что данные по глубоководным и суперглубоководным осадкам впадин и желобов не укладываются в эту гипотезу, заставляет думать,

Таблица 14.9. Численность аэробных сапрофитных бактерий (*кл/г* сырого ила) в илах поверхностных горизонтов переходной и прибрежной зон Тихого океана

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Характеристика образца	Число клеток
			Разрез к Мансанильо		
655	3530	0—5	+600	Темно-коричневая глина с железо-марганцевыми конкрециями	130
657	3130	0—5	+480	Коричневато-серая глина с зеленоватым оттенком и с линзами, обогащенными карбонатом	35 000
661	1910	0—5	+500	Зеленовато-серая алеврито-песчаная глина	46 000
659	1140	0—5	+130	Зеленовато-серый однородный глинистый ил	60 000
			Разрез к Масатлану		
674	3470	0—5	+600	Темно-шоколадная глина	95
673	3280	0—8	+600	То же	35
672	2900	0—8	+480	Верхняя часть охристо-коричневая, нижняя — серая, алевритовая	1500
671	2450	0—8	+150	Серовато-зеленая глина с черными разводами	2600
670	1450	0—8	+110	Темно-коричневая песчанистая глина с фораминиферами	43 000
669	1000	0—8	+10	Красновато-коричневый глинистый ил	36 000
668	140	0—8	—80	Серовато-зеленый глинистый ил	160 000
			Центр Калифорнийского залива		
662	2400	0—2	+530	Красно-коричневая глина	33 000
		5—7	±80	Зеленовато-серая и голубоватая глины	32 000

Таблица 14.10. Численность сапрофитных бактерий (*кл/г* ила) в грунтах на разрезе от побережья Южной Америки в открытый океан (Мицкевич, Крисс, 1971)

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, *м*	Число клеток		Место отбора проб	Номер станции	Глубина, *м*	Число клеток	
			на МПБ	на РПА				на МПБ	на РПА
Прибрежная зона	15	15	—	40 000	Материковый склон Атакамского желоба	292	4200	10^4	2700
	8	25	—	3600					
	6	51	—	2600		293	5200	10^5	110 000
Материковый склон Атакамского желоба	287	206	10^5	1500	Дно желоба	278	5920	10^6	120 000
					Океанский склон	295	5100	10^6	56 000
	289	590	10^4	1500					
					Ложе океана	227	4160	10^3	100
	290	1760	10^4	900		233	4580	10^3	250
	291	3040	10^4	200		236	4690	10^3	250

Таблица 14.11. Численность сапрофитных бактерий (*кл/г* ила) в иловых отложениях различных горизонтов Тихого океана (Zo Bell, 1946)

Горизонт ила, *см*	Ст. XIV-37, глубина 3120 *м*	Ст. XIV-45, глубина 3570 *м*	Ст. XIV-53, глубина 1415 *м*	Горизонт ила, *см*	Ст. XIV-37, глубина 3120 *м*	Ст. XIV-45, глубина 3570 *м*	Ст. XIV-53, глубина 1415 *м*
0—1	38 000 000	7 500 000	840 000	29—30	180	600	370
1—2	940 000	250 000	102 000	39—40	330	200	190
4—5	88 000	160 000	63 000	59—60	350	300	210
9—10	36 000	23 000	19 000	79—80	130	100	140
14—15	2 400	8 700	1 500	99—100	290	150	140
19—20	400	2 100	2 200				

что немаловажную роль в снабжении микрофлоры илов органическим веществом может играть и терригенный снос. Вполне возможно, что краевые желоба и впадины, расположенные в непосредственной близости от континентов и архипелагов, являются аккумуляторами мелких терригенных частиц, в состав которых входят и органические остатки, за счет разложения которых происходит интенсивное развитие сапрофитной микрофлоры.

Закономерности распределения сапрофитной микрофлоры в толще иловых отложений. Вопрос о глубине распространения жизнеспособных и геохимически активных микроорганизмов в толще донных отложений имеет большое принципиальное значение для биогеохимической гипотезы раннего диагенеза, и поэтому все микробиологи, занимавшиеся исследованием распространения микрофлоры в донных осадках морей и океанов, уделяли существенное внимание экспериментальному изучению этого вопроса (Буткевич, 1932; Исаченко, 1933; Zo Bell, Anderson, 1936; Zo Bell, Feltham, 1942; Zo Bell, 1946; Крисс, 1959).

Типичные результаты работы по определению численности сапрофитов, по разрезу донных осадков Тихого океана, заимствованные из работы К. Зо Белла (Zo Bell, 1946), приведены в табл. 14.11. Как видно из этих данных и результатов других работ, цитированных выше, при углублении в толщу ила происходит закономерное и довольно резкое уменьшение численности бактериальных клеток, фиксируемое как методами посева на питательные среды для сапрофитов (Zo Bell, 1946), так и методами прямого учета микроорганизмов (Буткевич, 1932; Крисс, 1959). По данным К. Зо Белла, жизнеспособные клетки сапрофитных бактерий обнаруживались в колонках океанских илов до глубины порядка 5 *м* от границы раздела вода—ил (Zo Bell, 1946; Morita, Zo Bell, 1955).

Попытку пересмотреть вопрос о мощности микробиологически активной зоны иловых осадков предпринял Ю. И. Сорокин на основании своих результатов по черноморскому рейсу НИС «Витязь» (Сорокин, 1962а, 1962б) и по результатам 34-го и 43-го рейсов НИС «Витязь» в центральную часть Тихого океана (Сорокин, 1963, 1970а, 1970б; Sorokin, 1972). Эти работы Ю. И. Сорокина отличались от предыдущих исследований морских и океанских грунтов двумя важными особенностями: во-первых, он отбирал материал для посевов из геологических труб большого диаметра (15—18 *см*), что создавало хорошие условия для стерильного отбора проб; во-вторых, при этих исследованиях определялась не только численность бактерий методом посева, но и велось определение активности бактериального усвоения $^{14}CO_2$ в пробах илов с различных горизонтов иловой колонки.

Результаты исследования черноморских илов приведены в табл. 14.12. Прежде всего обращает на себя внимание интересная закономерность в рас-

Таблица 14.12. Число бактерий и величина бактериальной фиксации CO_2 в осадках Черного моря (Сорокин, 1962а)

Номер станции	Глубина, *м*,	Горизонт ила, *см*	Общее число бактерий, 10^6 *кл/г* сырого ила	Сапрофиты на МПА, *кл/г* сырого ила		Радиоактивность бактерий, *имп/мин*	Фиксация $^{14}CO_2$, *мгС/л* ила в сутки
				аэробные	анаэробные		
4772	130	0—2	4910	130 000	28 000	1400	0,69
4745а	230	0—2	3760	980 000	90 000	2710	1,72
4745б	300	0—2	2960	450 000	20 000	1800	0,84
4745	1600	0—2	1070	10 000	25 000	170	0,084
		20	280	1 200	50	—	—
		40	130	0	0	—	—
		60	110	0	0	—	—
		150	150	0	0	—	—
		250	220	0	0	—	—
		450	170	0	0	—	—
		600	120	0	0	—	—
4754	1700	0—3	—	72 000	60 000	67	0,003
		40	—	0	200	0	0
		115	—	0	0	0	0
		430	—	0	0	—	—
		620	—	0	0	0	0
4751	2000	0	830	7 100	5 000	160	0,013
		65	—	0	0	0	0
		120	—	0	0	0	0
		165	—	800	0	0	0
		590	—	0	0	0	0
4752	2150	0	980	6 000	5 000	120	0,072
		20	210	1 000	0	—	—
		44	140	0	0	—	—
		140	190	0	0	—	—
		172	120	0	0	—	—
		180	110	0	0	—	—

пределении бактерий, учитываемых методом прямого счета: максимальные цифры получены для мелководных осадков, средние — для илов на континентальном склоне (ст. 4754 и 4745) и минимальные — в грунтах глубоководной части Черного моря. По мере углубления в толщу ила глубоководных осадков (ст. 4752 и 4745) происходит заметное снижение количества бактериальных клеток, однако даже на глубине 600 *см* их количество достаточно велико (ст. 4745).

Распределение сапрофитов, учтенных по методике, примененной Ю. И. Сорокиным, подчиняется тем же закономерностям, однако в большинстве проб, отобранных из иловых колонок глубже 40 *см*, развитие сапрофитов обнаружить не удалось. В методической части этого раздела мы уже обращали внимание на плохую сопоставимость результатов посевов, сделанных разными авторами. В конкретном случае с черноморскими илами, проанализированными Ю. И. Сорокиным (1962а), можно указать по крайней мере на две причины методического характера, объясняющие занижение данных по учету сапрофитов. Во-первых, МПА для их учета почему-то готовился на дистиллиро-

ванной воде с добавкой всего 50 *мл* морской воды на 1 *л* среды (Сорокин, 1962а), во-вторых, срок инкубации чашек и пробирок с посевами на выявление анаэробных форм сапрофитов составлял всего 10 дней.

Обе эти причины могли привести к недоучету истинного количества сапрофитов в толще илов, так как известно, что на искусственных питательных средах морские бактерии развиваются очень медленно и их оптимальный рост наблюдается не на средах с дистиллированной водой, а на средах, целиком приготовленных на морской воде.

Анализ результатов экспериментов с меченой углекислотой (см. табл. 14.12) показывает, что при выбранной Ю. И. Сорокиным концентрации меченой углекислоты чувствительность определения интенсивности бактериальной фиксации CO_2 составляет величины порядка 0,001—0,008 *мг С/л* ила в сутки. Более низкие величины интенсивности фиксации CO_2 в изученных илах при такой методике остаются неучтенными. Все эти методические замечания, в равной степени относящиеся и к экспериментам Ю. И. Сорокина (1962а, 1962б) с учетом численности и активности сульфатредуцирующих бактерий черноморских осадков (см. следующий раздел), не позволяют нам поддержать его основной вывод о том, что в диагенезе глубоководных осадков Черного моря «...бактерии не играют сколько-нибудь существенной роли» (Сорокин, 1962а, с. 903).

Ряд исследований тихоокеанских илов, проведенных Ю. И. Сорокиным по аналогичной методике (Сорокин, 1963, 1970б; Sorokin, 1972), привел его к выводу, что в глубоководных илах микробиологическая активность наблюдается лишь в самых верхних горизонтах иловых отложений, а на островных склонах мощность микробиологически активного горизонта илов увеличивается до 30 *см* (Sorokin, 1972). Многочисленные находки живой микрофлоры в более глубоких горизонтах иловых отложений, сделанные другими исследователями, Ю. И. Сорокин (1963) объясняет загрязнением проб ила при отборе его геологическими трубами малого диаметра.

Это замечание нельзя сбрасывать со счетов, однако в последние годы большинство морских микробиологов перешло на отбор проб для микробиологических анализов из труб большого диаметра и полученные ими данные не подтверждают результатов работ Ю. И. Сорокина, ограничивающего зону распространения сапрофитных бактерий только верхними сантиметрами осадков океана. Так, по данным Гункеля (Gunkel, 1966), полученным во время экспедиции НИС «Метеор» в Индийском океане, сапрофитные бактерии были обнаружены во всех образцах ила до глубины 110 *см* от поверхности ила на ст. 155 с глубиной отбора 2530 *м*, причем их содержание изменялось от 12 000 в верхнем горизонте до 400 клеток на 1 *г* в нижнем.

В осадках южной части Персидского залива, отобранных в той же экспедиции, Рейнхаймер (Rheinheimer, 1974) обнаружил сапрофитные бактерии на глубине до 150 *см* от поверхности иловых отложений. Пробы илов во время этой экспедиции отбирались с помощью геологической трубки большого диаметра.

В таблице 14.13 приведены данные авторов по материалам 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев», во время которого мы анализировали монолиты ила диаметром 18 *см*. Из приведенных данных видно, что в изученных пробах сапрофитные бактерии были встречены до глубины ~3 *м*, хотя их численность по мере углубления в толщу ила резко снижалась.

Заканчивая этот раздел, необходимо подчеркнуть, что решение вопроса о глубине распространения сапрофитной микрофлоры в толще иловых отложений составляет лишь часть проблемы исследования роли микроорганизмов в процессах диагенеза. Для изучения геохимической активности микроорганизмов в иловых отложениях гораздо важнее знать интенсивность тех или иных процессов, вызываемых специфическими группами микроорганиз-

Таблица 14.13. Численность аэробных сапрофитных бактерий (*кл/г* сырого ила) в толще донных осадков Тихого океана (Беляев и др., 1976)

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Краткая характеристика образца	Число клеток
628	2990	0—5	Глинистые осадки с примесью пеплового материала (пригавайский островной склон)	3 000
		10—16		10
		52—54		5
655	3530	0—5	Красные глины восточной части приэкваториальной зоны	130
		10—20		4
		82—86		6
668	140	0—8	Зеленовато-серый глинистый ил на шельфе у Масатлана (Мексика)	160 000
		10—20		27 000
		65		20
669	1000	0—8	Красновато-коричневая глина	36 500
		10—18	Зеленовато-серый глинистый ил с ракушкой и запахом сероводорода	280
		37	То же	6
		280	»	2

мов. Такая информация может быть получена либо путем экспериментов с радиоактивными изотопами, либо путем детального изучения геохимии иловых осадков с одновременным исследованием распространения специфических групп микроорганизмов.

14.4. ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИХ БАКТЕРИЙ

Специализированная физиологическая группа сульфатредуцирующих бактерий [2] включает представителей двух родов: различные виды неспорообразующих микроорганизмов объединяются в род *Desulfovibrio*, а спорообразующие сульфатредукторы относятся к роду *Desulfotomaculum*. В основе энергетического обмена сульфатредуцирующих бактерий лежит анаэробная окислительно-восстановительная реакция, при которой происходит окисление низкомолекулярных органических веществ до CO_2 за счет сопряженного восстановления иона сульфата до сероводорода. Многие культуры сульфатредуцирующих бактерий способны развиваться на счет реакции восстановления сульфатов водородом в присутствии следовых количеств некоторых органических веществ.

Распространение сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках. Генезис сероводорода интересовал морских геохимиков издавна, прежде всего в связи с вопросом о природе этого соединения в черных и «голубых» морских и океанских илах. До выделения чистых культур сульфатредуцирующих бактерий из пресноводных (Beijerink, 1895) и морских водоемов (Van Delden, 1904) сероводород рассматривался либо как продукт химических реакций, либо как результат жизнедеятельности гнилостных бактерий, отщепляющих H_2S от серусодержащих аминокислот, входящих в состав белковых веществ растительного и животного происхождения.

[2] В литературе часто применяются и другие названия этих микроорганизмов, наиболее употребительны термины сульфатвосстанавливающие и десульфурирующие бактерии.

Исследованиями Б. Л. Исаченко было обнаружено широкое распространение сульфатредуцирующих бактерий в донных осадках морей Северного Ледовитого океана (Исаченко, 1914, 1937) и в осадках Черного и Азовского морей (Issatschenko, 1929). К настоящему времени сульфатредуцирующие бактерии обнаружены в самых различных типах морских и океанских осадков от песчано-глинистых илов литорали Баренцева моря (Рубан, 1955) и сероводородных илов эстуариев рек Японии (Kimata et al., 1955) до глубоководных осадков впадин Индийского океана и Филиппинской впадины (Zo Bell, Morita, 1957), причем глубоководные сульфатредуцирующие бактерии хорошо развивались в экспериментах под давлением до 1000 *атм* (Zo Bell, 1968).

Численность сульфатредуцирующих бактерий в поверхностных горизонтах иловых отложений достигает десятков тысяч клеток на 1 *г* ила (Zo Bell, 1938, 1946), а, по данным Ю. И. Сорокина (1962б), в мелководных илах Черного моря доходит даже до 310 тыс. *кл/г* сырого ила.

Значительно менее детально изучено распространение сульфатредуцирующих бактерий в толще иловых отложений, причем данные различных исследователей, занимавшихся этим вопросом, сильно расходятся. Американские исследователи обнаружили эти бактерии в большинстве проб иловых отложений вплоть до глубины 550 *см* от поверхности ила (Sisler, Zo Bell, 1950; Emery, Rittenberg, 1952). В то же время, по данным А. Е. Крисса (1959), при посеве большинства проб из колонок осадков Охотского моря сульфатредуцирующие бактерии обнаружены не были, что позволило А. Е. Криссу высказать мнение о вулканогенном происхождении сероводорода в исследованных им осадках.

Как будет видно из последующих геохимических материалов, вывод о вулканогенном генезисе восстановленных соединений серы в океанских осадках не соответствует большинству имеющихся в литературе данных, причину же отрицательных результатов поисков сульфатредуцирующих бактерий в осадках Охотского моря можно легко объяснить несовершенством методики их обнаружения, примененной А. Е. Криссом. Для анализа были применены жидкие питательные среды без добавок дрожжевого автолизата и веществ, снижающих окислительно-восстановительный потенциал. Такие условия крайне неблагоприятны для выявления анаэробных сульфатредуцирующих бактерий.

Новые данные по распространению сульфатредуцирующих бактерий, полученные нами при изучении осадков Тихого и Индийского океанов, и данные Ю. И. Сорокина (1962б) по осадкам Черного моря целесообразно рассмотреть в следующем разделе, поскольку в этих исследованиях наряду с определением численности бактерий проводилось и изучение их активности в иловых отложениях с применением радиоизотопного метода.

Интенсивность процесса сульфатредукции в морских и океанских илах. Первые анализы интенсивности микробиологического образования сероводорода из сульфатов в морских грунтах с применением радиоактивного сульфата были сделаны нами осенью 1958 г. на литорали Баренцева моря в районе расположения Мурманского морского биологического института (Иванов, Рыжова, 1960). Краткосрочные эксперименты с грунтами литорали проводились при естественной температуре (2—3° С) и, несмотря на это, в сероводородных грунтах интенсивность процесса достигала 24 *мг* H_2S на 1 *кг* сырого грунта в сутки.

Детальное изучение интенсивности сульфатредукции и распространения сульфатредуцирующих бактерий в Черном море провел Ю. И. Сорокин (1962а, 1962б). В табл. 14.14 приведены его данные для поверхностных горизонтов илов различных участков моря, из которых видно, что максимальная численность бактерий и интенсивность процесса сульфатредукции (1—

Таблица 14.14. Распространение сульфатредуцирующих бактерий (число клеток на 1 *г* сырого ила) и интенсивность сульфатредукции (*мг* H_2S/*кг* ила в сутки) в верхних горизонтах илов Черного моря (Сорокин, 1962а, 1962б)

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, *м*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции
Континентальный склон против устья Дуная	4772	180	6 000	1,45
	4773	250	4 500	0,97
Континентальный склон против Батуми	4745а	230	310 000	1,89
	4745б	300	50 000	2,31
	4745	1700	800	0,89
Склон против Босфора	4754	1700	12 000	0,29
Центры халистатических областей	4750	2000	—	0,027
	4753	2000	—	0,085
Область стыка циклонических течений	4740	2000	3 660	0,24
	4751	2000	1 000	0,355
	4752	2150	6 000	0,116

Таблица 14.15. Распределение сульфатредуцирующих бактерий (*кл/г* сырого ила) и интенсивность сульфатредукции (*мг* H_2S/*кг* ила в сутки) в толще илов Черного моря (Сорокин, 1962б)

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции	Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции
4751	2000	0	1000	0,355	4740	2000	0	3660	0,25
		4—6	25	0,01			4—5	490	0,12
		65	2	0			10	10	0
		120	0	0			20	0	0
		165	0	0			80	0	0
		590	0	0					

2 *мг* H_2S/*кг* ила в сутки) приурочена к краевым участкам моря. Минимальные цифры (0,027—0,085 *мг* H_2S/*кг* ила в сутки) обнаружены в восточной и западной частях Центральной котловины, а промежуточные цифры характерны для илов, формирующихся в центральной зоне на стыке восточной и западной систем циклонических течений.

Анализируя вертикальное распределение численности бактерий и интенсивности сульфатредукции, Ю. И. Сорокин обнаружил резкое снижение обеих величин по мере углубления в толщу ила (табл. 14.15). Справедливо полагая, что при краткосрочной экспозиции, примененной в его исследованиях (3—9 суток), интенсивность процесса сульфатредукции в толще илов может быть не определена из-за недостаточной концентрации радиоактивного сульфата, он провел один эксперимент с более длительным сроком экспозиции (табл. 14.16). Оказалось, что при удлинении срока экспозиции до 90 и 270 дней меченый сероводород обнаруживается не только на горизонтах 0 и 500 *см*, как это было при 8-суточной экспозиции ила, но еще и на горизонтах 20, 150 и 700 *см* от поверхности ила.

Таблица 14.16. Радиоактивность (*имп/мин*) сероводорода, образовавшегося при различных сроках экспозиции илов колонки № 4745*

Экспозиция, сутки	Горизонт ила, *см*							
	0	20	40	60	150	250	500	700
8	18 200	0	0	0	0	0	610	0
90	45 032	46 000	0	0	5440	0	522	33 860
270	81 872	19 540	0	0	10 640	0	4960	0

* Цифры по радиоактивности пересчитаны на начало эксперимента с учетом поправки на радиоактивный распад.

Казалось бы вывод ясен: при 8-суточной экспозиции регистрируется наиболее активный процесс в верхних горизонтах ила, а более медленная редукция в нижних горизонтах учитывается только при более продолжительной инкубации образца ила с меченым сульфатом. Однако Ю. И. Сорокин не заметил своих же данных и пришел к выводу, что в толще осадков Черного моря сульфатредуцирующие бактерии не принимают участия в процессах диагенеза. Видимо, основным доводом в пользу такого вывода послужило отсутствие сульфатредуцирующих бактерий в толще илов (см. табл. 14.15). Анализируя эти данные, необходимо, однако, иметь в виду, что среда для учета численности сульфатредуцирующих бактерий, примененная Ю. И. Сорокиным (1962а) при работах на Черном море, не может рассматриваться как оптимальная: в ней отсутствовал дрожжевой автолизат и, кроме того, она готовилась на дистиллированной воде с небольшой добавкой (50 *мл*) черноморской воды.

Начиная свои исследования по распространению и геохимической активности сульфатредуцирующих бактерий в толще океанских осадков, мы стремились максимально учесть опыт предыдущих работ и по возможности избежать ошибок, о которых речь шла выше.

Все посевы делались на агаризованной среде Постгейта, приготовленной на океанской воде с обязательной добавкой 1 *г/л* дрожжевого экстракта в качестве источника витаминов и с использованием веществ, создающих в среде низкий окислительно-восстановительный потенциал (аскорбиновая кислота, сульфид натрия или тиогликолиевая кислота). Пробы илов для посевов и экспериментов с меченым сульфатом отбирались стерильными стеклянными трубками диаметром 1,5—2,5 *см* из центральных частей геологических иловых колонок диаметром 18 *см*.

Для увеличения чувствительности радиоизотопного метода мы пользовались высокоактивными растворами $Na_2^{35}SO_4$, для того чтобы активность сульфата в день подсчета составляла 0,5—1,0 *мккюри* на навеску ила 20—30 *г*. Кроме того, в ряде случаев экспозиция илов с добавленным сульфатом, проводилась в течение 6—8 месяцев (Иванов и др., 1976).

В течение всего этого времени пробы илов с добавленным радиоактивным сульфатом выдерживались при температурах, близких к температуре в точке отбора образца.

Работая с океанскими илами, в которых, как известно (Волков, 1976; Волков и др., 1972, 1976), основная часть восстановленных соединений серы находится в форме пирита, мы попытались учесть возможность быстрого перехода меченой серы из H_2S в более стойкие продукты диагенеза — пирит и органическую серу. Для этого мы изменили первоначально описанную процедуру химической обработки образцов ила, которая предусматривала только отгонку свободного H_2S и серы кислоторастворимых сульфидов путем обра-

Таблица 14.17. Численность бактерий (*кл/г* ила) и интенсивность сульфатредукции (*мкг* H_2S/*кг* ила в сутки) в илах Калифорнийского залива (Чеботарев, Иванов, 1976)

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Число клеток: среда с лактатом	Число клеток: среда с ацетатом	Интенсивность сульфатредукции	Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Число клеток: среда с лактатом	Число клеток: среда с ацетатом	Интенсивность сульфатредукции
662	2400	5—7	80	н. р.	2	—	665	3250	0—8	—50	10	10	—
		50—60	100	40	10	0,57			40—45	—180	1000	100	112,70
		85—95	80	н. р.	н. р.	0,37			95—100	—220	100	60	12,50
		205—210	130	н. р.	н. р.	0,88			320—325	—270	10	20	1,70
663	1760	10—15	—200	2	2	24,60	666	120	0—8	—180	100	200	—
		50—55	—	5	2	4,06			35—45	—200	10	10	4,67
		165—170	—240	13	2	0,79			130—140	—210	10	н. р.	0,30
		220—225	—	1	н. р.	0,71			230—240	—260	н. р.	2	0,16
664	1170	0—8	—100	3	н. р.	—	667	2860	0—8	—80	10	200	—
		60—70	—190	10	2	0,75			10—15	—250	10	2	15,50
		150—155	—250	2	2	0,09			35—45	—220	100	200	16,60
		260—265	—250	10	2	0,07			130—140	—240	2	2	0,36
		335—340	—250	1	н. р.	0,01			220—230	—270	10	20	0,02

Примечание. Здесь и далее: н. р. — нет роста; прочерк означает, что анализ не проводился.

ботки ила разбавленной кислотой в токе инертного газа (Иванов, 1956, 1964; Сорокин, 1962б).

По новой методике мы обрабатывали ил в соответствии с прописями анализов всех серусодержащих компонентов ила (Остроумов, 1953а; Волков, 1959), собирали отдельные фракции серусодержащих веществ (сероводород + кислоторастворимые сульфиды; элементная сера; пиритная сера; органическая сера) и каждую из них просчитывали под счетчиком радиоактивности. Сумма радиоактивности всех восстановленных форм серы позволяла рассчитать общую продуктивность процесса сульфатредукции за время эксперимента; активность отдельных фракций позволяла судить о скорости диагенетических преобразований меченого сероводорода, образованного микроорганизмами из сульфатов (Иванов и др., 1976).

В 1973 г. во время 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» мы имели возможность проанализировать геохимическую деятельность сульфатредуцирующих бактерий в толще иловых отложений Калифорнийского залива, шельфа и континентального склона Америки в приэкваториальной части Тихого океана и в илах пригавайского района. В 22-м рейсе НИС «Академик Курчатов» (1976 г.) эксперименты были проведены в Индийском океане у побережья Африки, в Оманском и Персидском заливах.

Наиболее подробно были исследованы иловые отложения Калифорнийского залива. В табл. 14.17 приведены результаты определения интенсивности процесса сульфатредукции по фракции $H_2S + HS^-$, выполненные непосредственно на борту судна. Длительность инкубации образцов ила с сульфатом 2—3 недели. Самые верхние горизонты илов, отбиравшиеся на посев из дночерпательных проб, на интенсивность сульфатредукции не исследовались.

Из приведенных в табл. 14.17 данных видно, что при посеве на оптимальную для сульфатредуцирующих бактерий среду они обнаруживаются в по-

Таблица 14.18. Численность сульфатредуцирующих бактерий (*кл/г* ила) и интенсивность сульфатредукции (*мкг* H_2S/*кг* ила в сутки) в иловых отложениях шельфа и материкового склона Тихого океана

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции
Разрез к порту Мансанильо					
657	3150	0—5	+480	2	—
		10—20	+380	6	—
		45—50	+50	н. р.	0,27
		105—110	+110	»	0,14
		300—310	+120	»	0,25
661	1910	0—5	+500	»	—
		30—40	+150	»	0,40
659	1140	0—5	+130	»	—
		30—35	+140	10	0,37
Разрез к мысу Масатлан					
673	3280	0—8	+600	н. р.	—
		190—200	—50	»	0,05
		305—315	—70	»	0,02
672	2900	0—8	+480	»	—
		10—18	—50	10	—
		45—55	—50	н. р.	0,44
		145—155	—80	»	0,16
		375—385	—40	»	0,15
		565—575	—150	»	0,19
Разрез к мысу Масатлан					
671	2450	0—8	+150	10	—
		20—30	—40	н. р.	0,09
		85—95	—130	»	0,14
		210—220	—180	»	0,05
		405—415	—150	»	0,31
670	1450	0—8	+110	2	—
		35—45	—200	10	0,70
		65—75	—310	н. р.	0,15
		135—145	—350	»	0,12
		180—190	—	1	0,01
669	1000	0—5	+10	н. р.	—
		10—20	—200	20	—
		30—40	—260	3	0,67
		85—95	—250	1	0,17
		275—285	—300	1	0,07
668	140	0—8	—80	15	—
		10—20	—250	3	27,8
		60—70	—260	1	0,22
		220—230	—270	10	0,03
		335—345	—290	1	0,08

давляющем большинстве опробованных илов по крайней мере до глубины 320 (ст. 665) и 335 (ст. 664) *см* от поверхности иловых отложений. Далее мы видим, что совсем не во всех обследованных илах максимальные количества сульфатредуцирующих бактерий обнаруживаются в самых верхних горизонтах иловых отложений (см. ст. 662, 664, 665, 667). И, наконец, последний вывод — во всех обследованных илах обнаружен активный процесс сульфатредукции на всю мощность обследованных иловых отложений, хотя его интенсивность, как правило, снижается по мере углубления в толщу ила и в нижних горизонтах ст. 664 и 667 исчисляется сотыми долями микрограмма на 1 *кг* сырого ила в сутки.

Результаты исследования распространения сульфатредуцирующих бактерий и интенсивности процесса сульфатредукции в илах шельфа и континентального склона по двум разрезам от пелагических илов к Мексиканскому побережью приведены в табл. 14.18.

Сопоставляя данные табл. 14.17 и 14.18, мы видим, что лишь на шельфе в осадках ст. 668 распространение сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность процесса напоминают картину, наблюдавшуюся в осадках Калифорнийского залива. По мере удаления от американского континента в сторону открытого океана как частота встречаемости бактерий, так и интенсивность процесса сульфатредукции заметно снижаются, тем не менее во всех проанализированных образцах восстановленных и слабовосстановленных илов (с величинами Eh ниже +150 *мв*) удалось зарегистрировать новообразование

Таблица 14.19. Численность сульфатредуцирующих бактерий (*кл/г* ила) и интенсивность сульфатредукции (*мкг* H_2S/*кг* ила в сутки) в иловых осадках Тихого океана у Гавайских о-вов

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции	Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции
637	550	0—5	+470	300	—	681	4730	0—5	+550	»	—
		12—15	+50	15	—			110—120	—10	»	0,16
		34—38	+20	2	0,42			160—170	—230	»	0,15
		70—75	+50	—	0,59			228—233	—	»	0,22
		90—95	+60	н. р.	0,55			277—288	—140	5	0,15
								355—365	—130	н. р.	0,09

радиоактивного сероводорода и подсчитать интенсивность процесса сульфатредукции.

Для доказательства активности сульфатредуцирующих бактерий в толще иловых отложений особое значение имеют данные по крайним колонкам профилей, где процесс сульфатредукции был зарегистрирован на значительной глубине под толщей окисленных илов — ст. 657, горизонт 45—50 *см* и ст. 673, горизонт 190—200 *см* и глубже.

Как видно из приведенных в табл. 14.18 данных, максимальная глубина, на которой были обнаружены жизнеспособные сульфатредуцирующие бактерии при посеве 1 *г* ила, составляет 335 *см* (ст. 668), а максимальная глубина, на которой зарегистрирован процесс сульфатредукции с применением меченого сульфата — 565 *см* (ст. 672). К сожалению, в ходе экспедиционных исследований 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» более длинных колонок восстановленных осадков не было получено, поэтому вопрос о фактической нижней границе развития процесса сульфатредукции остается открытым.

В том же рейсе нам удалось определить интенсивность сульфатредукции в двух колонках восстановленных илов в пригавайском районе (табл. 14.19). *Особый интерес представляют данные по осадкам Пригавайского желоба* (ст. 681, глубина 4730 *м*), где восстановленные илы с активным процессом микробиологической редукции сульфатов были встречены почти под метровой толщей окисленных илов.

Для доказательств распространения активного процесса микробиологического восстановления сульфатов в глубину иловой толщи можно привести данные по осадкам Индийского океана, полученные сотрудниками Лаборатории биогеохимии Института биохимии и физиологии микроорганизмов АН СССР (ИБФМ) С. С. Беляевым и А. А. Нестеровым при активной помощи *сотрудников ИОАН СССР Н. Н. Жабиной и И. И. Волкова* (табл. 14.20). Из приведенных данных видно, что сульфатредуцирующие бактерии и активный процесс восстановления сульфатов в изученных илах обнаружены до глубины порядка 150—200 *см*.

Таким образом, новые данные по распространению сульфатредуцирующих бактерий в толще иловых осадков Тихого и Индийского океанов и результаты экспериментов с радиоактивной серой достаточно убедительно свидетельствуют о том, что зона микробиологически активных иловых осадков океана не ограничивается верхними сантиметрами осадков, а простирается *на глубину по крайней мере первых метров этих отложений*, хотя активность этих процессов по мере углубления в толщу ила обычно заметно снижается. Об этом же свидетельствуют и геохимические данные, часть которых приводится далее.

Таблица 14.20. Интенсивность сульфатредукции (*мг* S/*кг* ила в сутки) в прибрежных осадках Индийского океана (по материалам 22-го рейса НИС «Академик Курчатов», 1976 г.)

Номер станции	Глубина, *м*	Координаты	Горизонт ила, *см*	Число клеток	Интенсивность сульфатредукции	
					суммарная	$FeS_2 + S^0$
1919	590	04°12′1 ю. ш. 39°55′0 в. д.	10—30	250	0,1144	0,0103
1960	520	23°25′6 с. ш. 67°15′1 в. д.	0—10	6000	0,1885	0,0261
			45—55	250	0,2883	0,0504
			190—200	25	0,0714	0,0177
1961	1040	23°05′0 с. ш. 65°59′5 в. д.	0—5	—	0,1359	0,0260
			40—60	—	0,1659	0,0457
			150—160	—	0,0749	0,0088
1963	1820	22°37′7 с. ш. 66°14′4 в. д.	1—5	—	0,0181	0,0042
1965	43	Напротив порта Эль Кувейт	0—5	—	0,1226	0,1042

Интенсивность диагенетического преобразования сероводорода микробного происхождения в осадках океана. Микробиологическое восстановление сульфатов иловых вод до сероводорода является лишь начальным звеном сложных биогеохимических реакций, происходящих при диагенезе океанских и морских осадков в анаэробных условиях. Результаты химических анализов показывают, что в грунтах с активной сульфатредукцией заметное содержание свободного сероводорода представляет скорее исключение, чем правило. В то же время в этих грунтах всегда обнаруживаются кислоторастворимые сульфиды, свободная и связанная с органическими веществами сера и пирит, на долю которого обычно приходится основная часть серы осадка (Остроумов, Фомина, 1959, 1960; Остроумов, Волков, 1970; Волков и др., 1972; Kaplan et al., 1963). Эти результаты, а также тот факт ,что изотопный состав восстановленных серных соединений иловых отложений близок к изотопному составу сероводорода, позволяет говорить, что различные сульфиды илов, а также элементная и органически связанная сера образуются из сероводорода (Виноградов и др., 1962; Kaplan, et al., 1963).

Интенсивность диагенетических реакций преобразования сероводорода в различные сернистые соединения обычно вычисляется по их содержанию в пробах иловых отложений с учетом абсолютного возраста илов или скорости их накопления (Kaplan et al., 1963; Berner, 1972).

Мы попытались (Иванов и др., 1976) разработать прямой метод определения скорости диагенетических превращений микробного сероводорода в осадках, используя методику радиоактивных изотопов. Для этого в монолитах ила с добавленным радиоактивным сульфатом в конце опыта анализировалось распределение метки в различных формах серы: моносульфидной, пиритной, элементной и органической. Некоторые результаты этих исследований по илам Калифорнийского залива (ст. 665) и материкового склона у Масатлана (ст. 668, 669) приведены в табл. 14.21. Из данных таблицы прежде всего видно, что практически во всех экспериментах, за исключением верхнего горизонта ст. 665, основное количество радиоактивной серы обнаруживается в конечных продуктах диагенеза — в пирите или в органической сере. Эти результаты показывают, что процессы диагенеза серных соединений

Таблица 14.21. Интенсивность образования различных форм серы (*мг* S/*кг* сырого ила в месяц) в осадках Калифорнийского залива и материкового склона Тихого океана

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Длительный опыт *1					Кратковременный опыт *2
			$H_2S + FeS$	$S_{эл}$	$S_{пир}$	$S_{орг}$	$S_{общ}$	
665	1170	40	0,052	1,720	1,249	0,063	3,084	3,360
		95	0,023	0,780	0,710	0,069	1,582	0,360
		320	0,005	0,113	0,179	0,015	0,311	0,051
668	140	15—30	0,046	0,390	0,952	0,283	1,671	0,834
		220	0	0,082	0,170	0,027	0,312	0,007
		340	0,001	0,010	0,054	0,015	0,081	0,002
669	1000	37	0,001	0	0,138	0,335	0,474	0,020
		90	0,004	0	0,204	0,013	0,221	0,005

*1 Продолжительность 7 месяцев.

*2 Интенсивность сульфатредукции в краткосрочном эксперименте (2—3 недели) учитывалась по фракции моносульфида (см. табл. 14.17 и 14.18).

в осадках с активным процессом сульфатредукции происходят весьма активно и образуемый микробами в ходе опыта радиоактивный сероводород быстро вступает во вторичные реакции с образованием элементной, пиритной и органически связанной серы.

Поскольку доля связанных форм восстановленной серы очень велика, становится понятным, что при учете интенсивности сульфатредукции только по радиоактивности форм серы, разлагаемых соляной кислотой (Сорокин, 1962б), могут быть получены весьма сильно искаженные результаты. Истинная величина интенсивности сульфатредукции в иловых осадках может быть получена только при анализе радиоактивности всех форм восстановленной серы.

С целью оценки достоверности данных по интенсивности процесса сульфатредукции, полученных с применением меченых атомов, мы провели сопоставление экспериментально полученных и расчетных данных для осадков ст. 666 и 663 (Калифорнийский залив). Исходными величинами для расчетных данных по ст. 666 (табл. 14.22) явились результаты анализа суммы восстановленных соединений серы (Волков и др., 1976) и радиоуглеродное определение возраста осадков этой станции из образца с глубины 130—140 *см*, выполненное В. И. Виноградовым (Геологический ин-т АН СССР). На основании этих данных можно рассчитать возраст осадков на всех горизонтах иловой колонки и получить расчетную скорость сульфатредукции для каждого горизонта.

Для верхнего горизонта иловых отложений (10—60 *см*) экспериментальная величина и расчетные цифры различаются не более чем вдвое (см. табл. 14.22). При расчете интенсивности сульфатредукции в интервале 140—150 *см* мы учли, что ниже горизонта 90—100 *см* произошло уменьшение интенсивности процесса сульфатредукции, заметное по изменению характера кривой общего содержания восстановленной серы, поэтому расчетная величина для этого отрезка вычислена нами как частное от деления разницы ΣS_{H_2S} на горизонте 140—150 *см* и ΣS_{H_2S} на горизонте 90—100 *см* на разницу в возрасте этих двух интервалов (1000 лет). Как видно из данных табл. 14.22, экспериментальная и расчетная величины сульфатредукции для горизонта 130—150 *см* практически совпадают.

Таблица 14.22. Сопоставление экспериментальных и расчетных величин интенсивности процесса сульфатредукции в осадках (*мг* S/*кг* сухого ила в год)

Номер станции	Горизонт ила, *см*	ΣS_{H_2S}, %	Возраст осадка, лет	Интенсивность сульфатредукции	
				расчет	эксперимент
666	10—20	0,415	300	13,8	—
	20—30	0,637	500	12,7	—
	30—40	—	700	—	17,6
	50—60	0,930	1100	8,5	—
	130—140	—	2700	—	2,4
	140—150	1,606	2900	3,0	—
663	10—13	0,236	45	52,4	—
	20—30	0,629	100	62,9	23,3
	70—80	0,656	270	24,3	—

Подобный же расчет выполнен нами для верхнего горизонта иловых отложений ст. 663, расположенной во впадине Гуаймос Калифорнийского залива (см. табл. 14.22). Данные для расчета возрастов осадков во впадине Гуаймос (273 *см* за 1000 лет) заимствованы из работы Т. Ван Анделя (Van Andel, 1964).

На основании данных, приведенных в табл. 14.22, нам представляется, что предложенная методика определения интенсивности процесса сульфатредукции и скорости процесса диагенетических преобразований серных соединений в осадках позволяет достаточно объективно оценивать количественную сторону этих процессов в природных условиях.

Геохимические доказательства активности процесса сульфатредукции в толще иловых отложений. В процессе жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов как на лабораторных питательных средах, так и в естественных экосистемах происходит ряд специфических геохимических реакций, которые в низкотемпературных условиях в отсутствие этих микроорганизмов происходить не могут. Это прежде всего уменьшение содержания растворенного сульфат-иона и накопление восстановленных форм серы, из которых для осадков океана наиболее характерен пирит.

Вторым геохимическим показателем процесса сульфатредукции в иловых осадках является изменение изотопного состава (величины $\delta^{34}S$) серных соединений. Поскольку сульфатредуцирующие бактерии более интенсивно восстанавливают изотопно легкий сульфат, продукты их метаболизма обогащаются изотопом ^{32}S, а в остаточном сульфате накапливается тяжелый изотоп ^{34}S. В типичном случае чем медленнее происходит процесс сульфатредукции, тем больше обогащаются изотопом ^{32}S восстановленные продукты жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. При более или менее полном исчерпании сульфата из системы остаточный сульфат сильно обогащается изотопом ^{34}S, и при его полном использовании восстановленные формы могут унаследовать изотопный состав исходного сульфата морской воды ($\delta^{34}S = 20‰$).

Говоря о геохимической деятельности сульфатредуцирующих бактерий, не следует забывать, что эти организмы являются гетеротрофными и, следовательно, принимают активное участие не только в круговороте серы, но и в круговороте углерода. Для восстановления одной молекулы сульфата этим микроорганизмам необходимо окислить два атома углерода, входящего в состав органического вещества, поэтому, располагая количественными данны-

ми об интенсивности сульфатредукции, мы одновременно получаем представление и о минерализующей активности сульфатредуцирующих бактерий.

Иными словами, в местах активной жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий происходит энергичное анаэробное потребление органического вещества и интенсивное накопление биогенной углекислоты и ее производных — бикарбоната и карбоната (рис. 14.5). В определенных кислотно-щелочных условиях и при относительном избытке иона кальция процесс сульфатредукции может приводить к карбонатообразованию (Иванов, 1964).

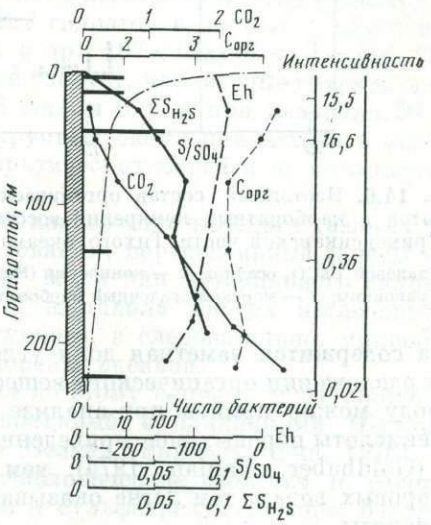


Рис. 14.5. Изменение численности сульфатредуцирующих бактерий (черные столбики — число клеток на 1 *г* сырого ила), интенсивности сульфатредукции (в *мкг/кг* сухого ила в сутки), величины Eh (в *мв*) и содержания органического углерода ($C_{орг}$), CO_2 карбонатов, суммы восстановленных соединений серы (ΣS_{H_2S}) и сульфатной серы (в % на сухой вес осадка) по разрезу иловых отложений Калифорнийского залива (ст. 667, глубина 2860 *м*)

Если же учесть, что в состав этих карбонатов входит изотопно легкая по углероду углекислота метаболизированного бактериями органического вещества и что в процессе сульфатредукции может происходить дополнительное фракционирование изотопов углерода (Kaplan, Rittenberg, 1971; Леин, Иванов, 1975, 1976), то становится понятным, что такие косвенные биогенные карбонаты характеризуются легким изотопным составом углерода.

В рамках настоящей монографии было бы нецелесообразно приводить большой фактический материал, иллюстрирующий геохимические последствия процесса микробной сульфатредукции. Тем не менее некоторые типичные примеры представляют безусловный интерес.

Как видно из приведенных в табл. 14.23 данных, по разрезу восстановленных осадков различных водоемов наблюдается закономерное уменьшение содержания сульфатов, увеличение количества восстановленной серы и вполне определенные закономерности в изменении изотопного состава серных соединений. По мере исчерпания запаса сульфатов иловой воды изотопный состав остаточного сульфата заметно утяжеляется. Восстановленные формы серы во всех образцах характеризуются более легким изотопным составом, чем сульфаты, хотя по мере потребления сульфатов и их утяжеления новые порции сероводорода, образуемого в толще ила, также утяжеляются. В результате суммарный изотопный состав сульфидов нижних горизонтов иловых отложений часто бывает более тяжелым, чем изотопный состав восстановленных форм серы в верхних горизонтах той же иловой колонки.

Из рисунка 14.5 видно, что нарастание содержания восстановленной серы в толще иловых отложений сопровождается отчетливым увеличением содержания минеральных форм углерода. Результаты анализа изотопного состава углерода карбонатов восстановленных осадков Калифорнийского залива, приведенные на рис. 14.6, однозначно доказывают, что в составе этого карбо-

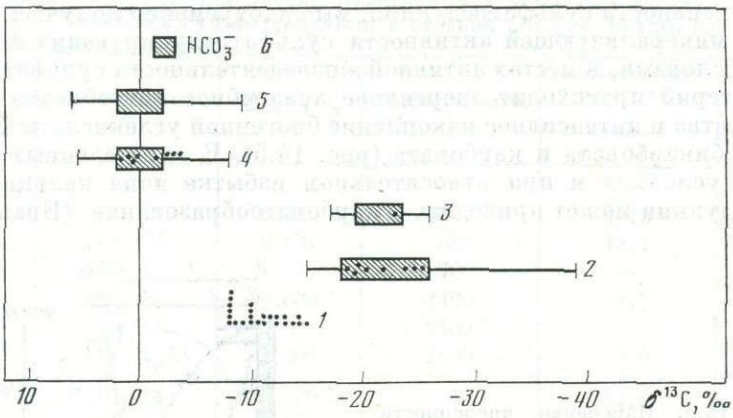


Рис. 14.6. Изотопный состав органического углерода, углерода тонкорассеянных карбонатов и карбонатных конкреций восстановленных осадков Калифорнийского залива и Примексиканской части Тихого океана (А. Ю. Леин, 1975)

1 — валовой $CaCO_3$ осадков; *2* — конкреции $(Mg,Ca)CO_3$; *3* — органическое вещество морских осадков; *4* — раковины; *5* — морской осадочный карбонат; *6* — морская вода

ната содержится заметная доля углекислоты, образовавшейся при анаэробном разложении органического вещества иловых отложений. К аналогичному выводу можно прийти при анализе данных по изотопному составу углерода углекислоты пóровых вод, приведенных в работе М. Гольдхабера и И. Каплана (Goldhaber, Kaplan, 1974): чем выше была общая концентрация CO_2 в поровых водах, тем легче оказывался изотопный состав углерода этой углекислоты.

Таблица 14.23. Распределение окисленных и восстановленных форм серы и их изотопный состав в различных восстановленных осадках по вертикали

Горизонт ила, *см*	Сульфаты иловых вод		Восстановленная сера осадка	
	мг/л	$\delta^{34}S$, ‰	%	$\delta^{34}S$, ‰
Балтийское море (Hartman, Nielsen, 1969)				
0—1,5	1901	+20,0	0,38	—20,2
3—5	1455	+29,3	1,05	—23,4
8—10	1112	+39,7	1,48	—23,3
16—19	711	+51,0	1,45	—22,4
18—31	357	+60,7	1,38	—19,3
Черное море, ст. 4752-2 (Виноградов и др., 1962)				
0—5	2400	+21,0	1,37	—27,4
10—25	2700	+25,0	1,45	—24,9
33—48	1500	+31,4	1,25	—25,3
Калифорнийский залив, ст. 665 (Леин и др., 1976)				
35—50	2520	+25,7	0,408	—23,8
120—135	1827	+35,6	0,469	—10,8
310	1086	+43,2	0,872	—5,5

14.5. МИКРОБНОЕ ГАЗООБРАЗОВАНИЕ

Газообразные продукты микробного метаболизма (углекислота, азот, метан, водород) образуются в том или ином количестве при различных микробиологических процессах. До недавнего времени априорно считалось, что в донных осадках водоемов эти газы не могут накапливаться в сколько-нибудь заметных количествах, так как происходит переход в наддонную воду и рассеивание образованных в иле газов.

В последние годы этот вопрос интенсивно пересматривается в связи с проблемой возможного образования газовых гидратов в донных осадках морей и океанов (Жижченко, 1974; Трофимук и др., 1975; Claypool, Kaplan, 1974). Из теории образования газовых гидратов следует, что твердые гидраты метана могут образовываться при давлении 26 *атм* и 0° С и при давлении 50 *атм* и 5° С. Следовательно, формирование крупных скоплений метана в виде его газовых гидратов возможно на шельфе арктических морей и на континентальном склоне всего океана.

Заманчивая перспектива нахождения нового типа крупных газовых залежей в зонах современного гидратообразования, перспективные запасы которого для шельфа оцениваются в $3{,}5 \cdot 10^{21}$ *м*^{3}, а для материкового склона — в $103 \cdot 10^{21}$ *м*^{3} (Трофимук и др., 1975), заставила многих исследователей обратиться к процессам низкотемпературного, а следовательно, микробного метанообразования в донных осадках морей и океанов.

К сожалению, фактический материал по этому вопросу чрезвычайно скуден и исчерпывается буквально несколькими публикациями (Буткевич, 1938; Zo Bell, 1947; Новожилова, 1973; Беляев, Финкельштейн, 1976).

Метанобразующие бактерии, их физиологические свойства и распространение в донных осадках. Так же как и сульфатредуцирующие бактерии, метанобразующие микроорганизмы относятся к строго анаэробным организмам, развивающимся только в условиях низкого окислительно-восстановительного потенциала. Чистые культуры метанобразователей выделяются с большим трудом, поэтому их физиологические особенности изучены пока еще недостаточно полно. Известно, однако, что метан может образовываться двумя разными путями: отщеплением метильных групп от молекул уксусной кислоты и восстановлением углекислоты водородом:

$$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2 \text{ (ферментация ацетата)},$$

$$CO_2 + 8H \rightarrow CH_4 + 2H_2O \text{ (восстановление } CO_2\text{)}.$$

Процесс метанообразования может происходить также за счет использования формиата, метанола и этанола, причем в последнем случае метанообразование идет в несколько этапов при участии по крайней мере двух разных видов бактерий:

$$2CH_3CH_2OH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 8H$$
$$8H + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$2CH_3COOH \rightarrow CH_4 + 2CO_2$$
$$2CH_3CH_2OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2$$

В смешанных популяциях микроорганизмов заметные количества метана образуются на питательных средах, содержащих различные органические вещества (табл. 14.24).

За счет каких субстратов происходит метанообразование в естественных условиях обитания микроорганизмов, достоверно неизвестно, хотя многие микробиологи склонны думать, что основное количество метана образуется по пути ферментации ацетата (Smith et al., 1968; Заварзин, 1972).

Что касается фактических данных по распространению метанобразующих бактерий в донных осадках морей и океанов, то они ограничиваются

Таблица 14.24. Состав газа, образующегося смешанными культурами бактерий на средах с целлюлозой и пептоном или глицерином (Davis, 1967)

Место отбора проб	Глубина, м	Состав газа, объемн.%			Место отбора проб	Глубина, м	Состав газа, объемн.%		
		CH_4	CO_2	H_2			CH_4	CO_2	H_2
Морские илы					Илы солоноватоводных водоемов				
Бухта Сан-Диего	0,6	62,2	36,3	1,5	Берег Сан-Диего	—	66,0	31,1	2,9
Желоб Сан-Диего	1155	90,1	6,4	3,5		—	62,2	34,3	3,5
Бухта Сан-Диего, керн ила		71,1	26,6	1,7	Дель Миро	—	65,2	31,6	3,2

краткими упоминаниями о их наличии в илах Каспийского (Буткевич, 1938) и Азовского морей (Новожилова, 1973), бухты Сан-Диего и в осадках у побережья Кубы (Zo Bell, 1947). Более или менее детальное изучение распространения метано- и газообразующих анаэробных бактерий было проведено сотрудниками ИБФМ АН СССР в 1973 г. во время 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» в Тихий океан (Беляев, Финкельштейн, 1976).

Посевы образцов ила из колонок большого диаметра проводились на агаризованные среды с добавкой 1% кальциевых солей уксусной и молочной кислот и на минеральную среду с водородом. Во всех случаях большое внимание уделялось тщательному удалению следов кислорода, для чего расплавленную среду перед ее разливом в пробирки продували углекислотой и добавляли в нее раствор Na_2S для снижения исходной величины Eh.

О развитии микроорганизмов на твердых средах судили по появлению колоний и разрывов агарового столбика в результате образования газа, причем состав газа во всех посевах анализировался на хроматографах «Цвет-4-67» и «Пай-104», поскольку предварительные эксперименты с илами показали, что далеко не во всех случаях газ, образующийся при развитии микроорганизмов на применяемых средах, является метаном.

На жидкой среде с водородом основным показателем роста являлось изменение газового давления в пенициллиновых флаконах, в которых выращивались микроорганизмы, и изменение состава газа, анализировавшегося в конце эксперимента длительностью до 4 месяцев.

В окисленных осадках приэкваториальной зоны Тихого океана, представленных красными глинами, анаэробные бактерии не были обнаружены ни в одной пробе из четырех проанализированных колонок. Как видно из данных, приведенных в табл. 14.25 и 14.26, в восстановленных осадках островного склона у Гавайских о-вов, материкового склона у побережья Мексики и особенно в осадках Калифорнийского залива, по всему исследованному разрезу осадков обнаружены многочисленные газообразующие бактерии.

Результаты анализа газа, образовавшегося при развитии бактерий на питательных средах с ацетатом и лактатом (табл. 14.27), показывают, что в ряде исследованных колонок (ст. 664, 666, 667, 668) обнаружены активные метанобразующие бактерии. Интересно подчеркнуть, что на обеих шельфовых станциях (666 и 668) метанобразующие бактерии найдены на обеих использованных средах (табл. 14.28).

Как следует из данных, приведенных в табл. 14.28, наиболее благоприятной средой для выявления метанобразующих бактерий является минеральная среда с водородом. В этой же таблице приведены результаты определения интенсивности метанообразования в осадках с применением радиоактивного бикарбоната и ацетата, меченного по метильной группе (Беляев и др., 1975).

Таблица 14.25. Численность анаэробных и газообразующих бактерий (*кл/г* сырого ила) в илах пригавайского (ст. 637 и 681) и примексиканского районов Тихого океана

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Среда с ацетатом		Среда с лактатом	
				I	II	I	II
637	550	0—5	+470	—	—	2500	250
		12—15	+60	20	6	400	2
		34—35	+20	6	2	5	0
		90—95	+60	6	0	0	0
681	4730	117—122	—10	20	0	100	10
		168—173	—105	20	0	20	0
		210—220	—80	6	0	10	0
		385—390	—130	6	0	0	0
668	140	0—8	—80	—	—	2500	250
		15—20	—250	600	25	300	130
		65—70	—250	600	25	100	0
669	1000	0—5	+10	200	25	600	250
		10—18	—200	20	2	250	100
		37—40	—260	60	0	60	2
		90—92	—265	60	2	20	0
670	1450	0—8	+30	25	25	2500	600
		40—45	—205	60	0	20	0
		70—75	—310	20	0	0	0
		140—145	—350	20	2	0	0
657	3150	0—5	+480	2	0	2000	0
		10—20	+380	20	0	300	0
		45—50	+50	2	0	400	0
		105—110	+100	2	0	0	0

Примечание. Здесь и в табл. 14.26: I — общее количество бактерий, II — число газообразующих бактерий из общего количества.

Полученные результаты позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, они доказывают, что в исследованных колонках осадков не только присутствует метанобразующая микрофлора, но и происходит реальный процесс метанообразования. Во-вторых, видно, что основное количество метана (не менее 80%) образуется за счет реакции восстановления углекислоты водородом. На долю метана, образованного из ацетата, приходится от 1 до 16% от его общей продукции. Этот вывод хорошо согласуется с результатами анализов численности микрофлоры на средах с ацетатом и углекислотой и водородом (см. табл. 14.28).

Геохимические доказательства роли бактерий в процессах газообразования в современных осадках. Геохимические данные, привлекаемые для выяснения роли микроорганизмов в генезисе газов донных отложений, могут быть разделены на две группы. С одной стороны, это результаты прямых анализов содержания газов в придонных водах и в толще иловых отложений, с другой,— результаты анализа изотопного состава метана, углекислоты и других углеродсодержащих компонентов иловых отложений.

В связи с возможным накоплением крупных залежей метана газо-гидратного типа в последние годы проведено довольно много анализов газового состава разнообразных иловых отложений (Черткова, 1973; Жижченко, 1974

Таблица 14.26. Численность анаэробных и газообразующих бактерий (*кл/г* сырого ила) в илах Калифорнийского залива

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Eh, *мв*	Среда с ацетатом		Среда с лактатом	
				I	II	I	II
666	120	0—8	—180	250	25	1 000	250
		35—40	—160	20	2	400	2
		130—140	—210	2	2	10	0
		230—240	—260	2	2	6	2
664	1170	0—5	—100	60	10	400	250
		60—70	—205	20	2	30	25
		150—155	—240	60	2	10	0
		260—263	—250	20	0	0	0
		335—340	—250	20	10	0	0
663	1760	10—15	—200	250	250	5 000	250
		50—55	—210	20	2	300	250
		165—170	—230	20	0	100	10
		220—225	—230	60	2	10	2
662	2400	5—7	+80	250	25	3 000	250
		35—38	+105	20	10	30	2
		80—85	+80	20	2	20	0
		205—210	+85	20	0	0	0
667	2860	0—8	—80	600	250	250	250
		10—18	—250	2000	250	3 000	250
		35—40	—200	600	25	700	2
		95—97	—240	600	60	1 000	2
		200—205	—280	20	2	300	0
665	3260	0—8	+50	600	250	20 000	250
		40—45	—180	250	25	6 000	250
		95—100	—220	6	2	5 000	1300
		320—325	—270	2	2	5 000	2

Reeburgh, Heggie, 1974; Whelan, 1974; McIver, 1974; Hammond, 1974). И хотя нельзя не согласиться с критическими замечаниями Б. П. Жижченко (1974) о том, что во многих случаях из-за отсутствия специальных приборов для отбора газоносных глубоководных отложений исследователи имели дело с разгазированными пробами, анализ полученных данных позволяет сделать ряд интересных выводов.

В таблице 14.29 приведены некоторые результаты анализов содержания метана в осадках солоноватоводных водоемов, из которых видно, что в большинстве исследованных экосистем фактическое содержание метана соответствует теоретически рассчитанному по растворимости при определенной температуре, солености и давлении, обусловленном глубиной отбора пробы. Это совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о том, что в изученных системах происходит интенсивное образование метана за счет разложения органического вещества.

Огромный интерес представляют также данные об изменении концентрации метана по разрезу иловых отложений. На рис. 14.7 представлены данные К. Эмери и Д. Хоггана для осадков впадины Санта-Барбара (Emery, Hoggan,

Таблица 14.27. Состав газа (объемн.%), образующегося при развитии анаэробных бактерий на агаризованных средах с лактатом и ацетатом (посев 1 *г* ила, срок инкубации 3 месяца, осадки Калифорнийского залива)

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт ила, *см*	Среда с ацетатом				Среда с лактатом			
			CH_4	H_2	CO_2	N_2	CH_4	H_2	CO_2	N_2
662 (впадина Фаралон)	2400	5—7	0	27,9	68,9	3,2	0	64,1	25,6	10,3
663 (впадина Гуаймос)	1760	10—15	0	29,4	29,4	41,2	—	—	—	—
		50—55	0	58,0	34,0	8,0	—	—	—	—
		220—235	0	57,0	9,5	33,5	—	—	—	—
664	1170	0—5	12,3	9,3	34,5	43,2	0	26,1	23,4	50,5
665 (впадина Фаралон)	3250	0—8	—	—	—	—	0	41,7	54,4	3,9
		320—325	—	—	—	—	0	10,1	44,0	45,9
666 (восточный шельф)	120	0—8	56,9	0,2	24,6	18,3	80,7	0	13,0	6,3
		35—40	—	—	—	—	13,0	0	16,6	70,3
667 (впадина Пескадеро)	2860	0—8	54,7	0	10,9	34,4	—	—	—	—
668 (шельф у Масатлана)	140	0—8	—	—	—	—	47,1	0	47,8	5,1
		15—20	74,4	0	25,6	0	54,9	0	24,9	20,2

Таблица 14.28. Численность метанобразующих бактерий (*кл/г* ила) и интенсивность метанообразования (*мг* CH_4/*кг* сырого ила в сутки) в илах примексиканского района (ст. 657 и 670) и Калифорнийского залива

Номер станции	Горизонт ила, *см*	Число клеток		Содержание углерода HCO_3^-, *мг/кг*	Содержание CH_3COOH, *мг/кг*	Интенсивность метанообразования	
		среда с $CO_2 + H_2$	среда с ацетатом			восстановление CO_2 ($n \cdot 10^{-6}$)	брожение CH_3COOH ($n \cdot 10^{-8}$)
657	45—50	60	0	28,5	3,2	2,82	1,5
	105—110	0	0	29,8	1,0	0	1,65
670	70—75	25	0	16,5	2,4	0,96	2,41
664	150—155	60	2	52,3	2,0	1,66	4,89
663	50—55	250	2	26,2	14,0	1,66	26,7
	165—170	60	0	20,8	5,2	1,75	7,70
662	35—38	250	10	20,0	10,0	1,93	28,2
	80—85	60	2	19,4	—	1,87	—
667	35—40	60	25	31,7	2,0	1,87	4,00
	95—97	60	60	51,1	4,7	3,89	8,30
665	40—45	130	25	59,7	13,0	3,31	32,3
	95—100	60	2	87,4	2,4	2,82	5,40

Таблица 14.29. Экспериментальное и расчетное количество метана (*ммоль/кг*) в осадках солоноватоводных водоемов (Claypool, Kaplan, 1974)

Место отбора проб	Глубина, *м*	*t*, °C	Cl, ‰	Метан		Автор
				эксперимент	расчет	
Береговые марши Южной Луизианы	0,3	20	6	1,1	1,3	T. Whelan, 1974
	0,3	20	12	0,01	1,2	
Чесапик-бей	15,2	15	10	4,3	4,3	W. Reeburgh, 1969
	30	15	10	6,5	6,5	
Впадина Санта-Барбара	585	5	19	10,4	10,0	K. Emery, D. Hoggen, 1958

1958), из которых видно, что по мере углубления в толщу илов происходит заметное нарастание концентрации метана.

Распределение метана в более глубоких горизонтах современных осадков исследовано в образцах, полученных по программе глубоководного бурения с борта б/с «Гломар Челленджер». По данным Д. Хаммонда (Hammond, 1974), в осадках впадины Кариако содержание метана доходит до 300 *ммоль/л* поровой воды, а по данным Р. Мак-Ивера (McIver, 1974), обобщившего результаты газовых анализов при глубоководном бурении ряда скважин в Алеутской впадине (глубины 4552—4923 *м*), в Беринговом море (глубины 2110—3854 *м*), Аравийском заливе (глубина 3546 *м*) и Красном море (глубина 825 *м*), содержание метана колеблется от десятых долей до десятков объемных процентов, причем заметные количества метана были встречены на глубине 400—760 *м* от поверхности иловых отложений.

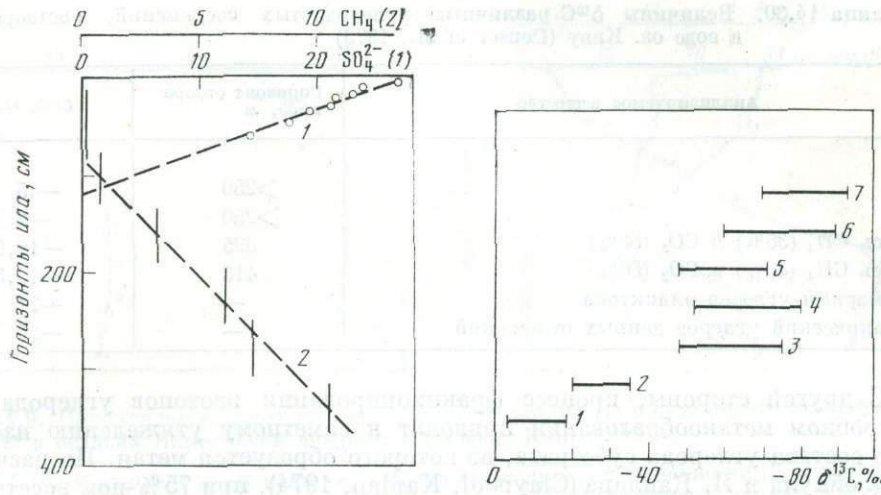


Рис. 14. 7. Изменение концентрации растворенного сульфата (*1*) и метана(*2*) (в *ммоль/кг*) по разрезу осадков впадины Санта-Барбара (Emery, Hoggen, 1958)

Рис. 14.8. Изотопный состав углерода метана различного происхождения

Метан изверженных пород (*1*), вулканических и термальных газов (*2*), плиоценовых и четвертичных отложений (*3*, *4*), болотного газа (*5*); осадков глубоководного бурения «Гломар Челленджер» (*6*); метан, образующийся при бактериальном метанообразовании на ацетате (*7*); *1—5* — Галимов (1973); *6* — Claypool, Kaplan (1974); *7* — Nakai (1961)

Все эти данные, хотя и подогревают интерес к поискам метана в морских и океанских осадках, ничего не говорят, однако, о его генезисе. Метан этот может быть сформирован при анаэробном микробиологическом разложении органического вещества осадков, но может иметь и миграционную природу. При слабой изученности глубины распространения активных микробиологических процессов в толще современных осадков и категорических, хотя и малообоснованных высказываниях некоторых микробиологов о приуроченности микробиологических процессов лишь к самым верхним горизонтам иловых отложений наибольшей популярностью пользовалась одно время миграционная гипотеза происхождения метана в морских осадках. В разных вариантах этой гипотезы в качестве резервуаров, из которых метан поступал в иловые осадки, рассматривались либо нефте-газовые ловушки в верхней части осадочных пород, либо термокаталитическая зона, либо вулканические очаги.

Достаточно убедительные доказательства того или иного генезиса метана стали накапливаться лишь в последние годы главным образом в связи с изучением изотопного состава углерода метана. На рис. 14.8 приведены характерные пределы колебания величин $\delta^{13}C$ метана различного происхождения. Как видно из этих данных, наиболее легкий изотопный состав характерен для метана микробиологического происхождения, что объясняется процессом фракционирования изотопов углерода, происходящим при его микробном образовании (Rosenfeld, Silverman, 1959).

Можно считать достаточно твердо установленным, что легкий и ультралегкий изотопный состав метана всегда является доказательством биогенного образования этого газа. Из этого не следует, однако, что сравнительно тяжелый метан ($\delta^{13}C$ 25—40‰) всегда абиогенного происхождения. Например, при полном анаэробном преобразовании органического углерода в метан он унаследует изотопный состав исходного органического вещества, так же как это происходит с сероводородом при полной редукции сульфата в замкнутой системе (см. выше).

Таблица 14.30. Величины $\delta^{13}C$ различных углеродистых соединений, растворенных в воде оз. Киву (Deuser et al., 1973)

Анализируемое вещество	Горизонт отбора проб, м	$\delta^{13}C$, ‰
CH_4	>250	—45
CO_2	>250	—2
Смесь CH_4 (35%) и CO_2 (65%)	395	—16,5
Смесь CH_4 (40%) и CO_2 (60%)	415	—19,3
Суммарный углерод планктона	—	—21
Органический углерод донных отложений	—	—25

С другой стороны, процесс фракционирования изотопов углерода при микробном метанообразовании приводит к заметному утяжелению изотопного состава углерода субстрата, из которого образуется метан. По расчетам Г. Клейпула и И. Каплана (Claypool, Kaplan, 1974), при 75%-ном восстановлении углекислоты закрытой системы до метана изотопный состав остаточной CO_2 утяжелится примерно на 100‰. Непонимание взаимозависимости величин $\delta^{13}C$ субстрата и продукта микробиологического метанообразования привело, как нам кажется, к неправильной трактовке генезиса CO_2 глубинных вод оз. Киву, данной в работе В. Дойсера с соавторами (Deuser et al., 1973). Основываясь на сравнительно тяжелом изотопном составе CO_2 в озерной воде (табл. 14.30), исследователи посчитали эту углекислоту вулканической, хотя, по их же данным, по суммарному изотопному составу главных продуктов анаэробного разложения органического вещества — метана и углекислоты — видно, что оба эти соединения образовались при одном и том же процессе из органического углерода, который был окислен до углекислоты, а затем значительная доля этой углекислоты восстановлена до метана.

Пример с оз. Киву показывает, что для уверенной интерпретации биогенного и абиогенного генезиса метана необходимо знать изотопный состав всех углеродистых компонентов в среде метанообразования. Важно также отчетливо представлять себе, что биогенный по изотопному составу метан может образовываться как непосредственно в иловых осадках, так и в верхних горизонтах уже литифицированных пород. Поэтому для доказательства активного процесса метанообразования в осадках более важно иметь доказательства наличия в них изотопно-тяжелой углекислоты, чем изотопно-легкого метана, поскольку иные механизмы утяжеления изотопного состава CO_2, кроме метанообразования, на сегодняшний день не известны.

Определения величин $\delta^{13}C$ метана в верхних горизонтах иловых отложений морей и океанов еще малочисленнее, чем анализы его общего содержания. Можно сослаться лишь на анализы В. С. Лебедева по черноморским илам (табл. 14.31) и на данные Г. Клайпула и И. Каплана (Claypool, Кар-

Таблица 14.31. Изотопный состав ($\delta^{13}C$) углекислого газа и метана из донных осадков Черного моря (Алексеев, Лебедев, 1975)

Номер станции	Глубина, м	Горизонт ила, см	Состав газа, объемн.%		$\delta^{13}C$, ‰	
			CO_2	CH_4	CO_2	CH_4
113б	8	115—162	5,0	3,4	—16,5	—63,7
144а	15	144—209	—	2,4	—12,3	—60,0
109	440	160—200	—	2,0	9,0	—62,4

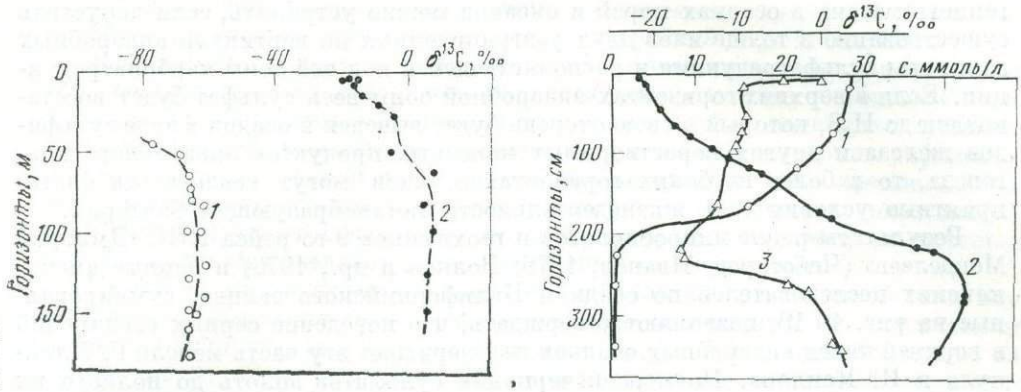


Рис. 14.9. Параллельное изменение величины $\delta^{13}C$ метана (*1*) и суммарного углекислого газа (*2*) в осадках Кариакской впадины (Claypool, Kaplan, 1974)

Рис. 14.10. Изменение содержания сульфатов (*1*), титруемой щелочности (*2*) и величины $\delta^{13}C$ (‰) растворенной углекислоты (*3*) в осадках Калифорнийского залива (Claypool, Kaplan, 1974)

lan, 1974), проанализировавших метан ($\delta^{13}C = -76‰$), отобранный из илов впадины Южный Гуаймос Калифорнийского залива с глубины 220 *см* от поверхности иловых осадков. Если вспомнить, что в осадках этой же впадины С. С. Беляевым обнаружены активные метанообразующие бактерии (см. табл. 14.28, стр. 344) и показано наличие процесса метанообразования с соединениями, меченными ^{14}C, то можно сказать, что процесс современного микробиологического метанообразования для осадков этой впадины доказав с исчерпывающей полнотой.

Большой фактический материал, доказывающий важность современного микробиологического метанообразования изотопно-геохимическими данными, собран при глубоководном бурении с борта б/с «Гломар Челленджер». Особенно интересно, что на многих станциях в осадках проанализирован изотопный состав и метана, и CO_2. Данные, приведенные на рис. 14.9, показывают, что в изученных осадках кривые изменения изотопного состава CH_4 и CO_2 идут практически параллельно. Кроме того, видно, что в толще осадков происходит весьма заметное утяжеление изотопного состава углекислоты, растворенной в пóровых водах. Оба эти обстоятельства служат серьезными доводами в пользу современного микробиологического образования метана за счет восстановления углекислоты в системе, близкой к закрытой, хотя для полного доказательства такого механизма явно не хватает микробиологических анализов и экспериментов с радиоактивной меткой в условиях, близких к естественным.

Таким образом, результаты геохимических и изотопно-геохимических исследований последних лет поставили под сомнение широко распространенную ранее точку зрения о том, что в осадках сульфатных водоемов активный процесс метанообразования маловероятен. Считалось, что в таких осадках в конкурентной борьбе сульфатредуцирующих и метанобразующих бактерий за низкомолекулярные продукты анаэробного разложения органических веществ и водород сульфатредуцирующие бактерии имеют преимущество (Заварзин, 1972). Кроме того, можно было думать, что сероводород — продукт метаболизма сульфатредуцирующих бактерий — может ингибировать жизнедеятельность метанобразующих бактерий.

По мнению Г. Клайпула и И. Каплана (Claypoll, Kaplan, 1974), противоречие между воззрениями на своеобразный антагонизм микробиологических процессов сульфатредукции и метанообразования и данными о наличии био-

генного метана в осадках морей и океанов можно устранить, если допустить существование в толще илов двух разграниченных по вертикали анаэробных зон: зоны сульфатредукции и располагающейся под ней зоны карбонатредукции. Если в верхних горизонтах анаэробной зоны весь сульфат будет восстановлен до H_2S, который в свою очередь будет выведен в осадок в виде сульфидов железа и других нерастворимых конечных продуктов анаэробного диагенеза, то в более глубоких горизонтах осадков могут создаваться благоприятные условия для жизнедеятельности метанобразующих бактерий.

Результаты работ микробиологов и геохимиков 9-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (Чеботарев, Иванов, 1976; Волков и др., 1976) и данные американских исследователей по осадкам Калифорнийского залива, суммированные на рис. 14.10, позволяют утверждать, что поведение серных соединений в верхней части анаэробных осадков подтверждает эту часть модели Г. Клайпула и И. Каплана. По мере исчерпания сульфатов вплоть до полного их исчезновения в толще илов происходит накопление восстановленной серы в нерастворимых ее формах (пирит, органически связанная сера и элементная сера) и наблюдается снижение активности сульфатредуцирующих бактерий.

До определенной глубины наблюдается также возрастание титруемой щелочности в по́ровом растворе (см. рис. 14.10), обусловленное накоплением минеральных форм углерода, являющихся продуктами анаэробного микробиологического разложения органического вещества. Об органическом происхождении CO_2 иловых вод однозначно свидетельствует легкий и прогрессивно облегчающийся с глубиной изотопный состав этой углекислоты.

Однако, как видно из приводимых на рис. 14.10 данных М. Гольдхабера, на глубине более 2 *м* от поверхности осадка после полного исчерпания сульфата наблюдаются интересные изменения в содержании и изотопном составе растворенных минеральных форм углерода: величина титруемой щелочности несколько снижается, а изотопный состав CO_2 заметно утяжеляется. Оба эти факта могут рассматриваться как весомые косвенные доказательства микробиологического восстановления углекислоты до метана в нижней половине исследованных илов. Прямым доказательством серьезности рассматриваемой модели служит обнаружение в этих же илах на глубине 2,2 *м* от их поверхности изотопно-легкого метана с величиной $\delta^{13}C = -76‰$ (Claypool, Kaplan, 1974). При наших работах по изучению распространения метанобразующих бактерий и их активности в илах Калифорнийского залива (см. выше) нам ни разу не удалось получить проб ила из бессульфатной зоны иловых отложений. Тем не менее наши данные (см. табл. 14.28) свидетельствуют о широком распространении метанобразующих бактерий в илах Калифорнийского залива и позволяют утверждать, что обнаруженная нами микрофлора активно продуцирует метан за счет восстановления углерода CO_2.

14.6. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Рассмотренные в настоящей главе материалы прежде всего свидетельствуют о широком и повсеместном распространении микроорганизмов различных физиологических групп в иловых осадках морей и океанов. Необходимо подчеркнуть, что если для поверхностных горизонтов илов этот вопрос уже давно ни у кого не вызывал сомнения, то по поводу распространения микроорганизмов в толще иловых осадков океана мнения исследователей и по сегодняшний день очень различны: одна группа считает, что микробиологически активные горизонты ограничены верхними сантиметрами или самое большее десятками сантиметров, другие допускают возможность активной микробной деятельности во всей толще нелитифицированного осадка.

Нам представляется, что приведенные выше фактические данные о распространении и геохимической активности сульфатредуцирующих и метан-

образующих бактерий расширили границу экспериментально доказанной жизнедеятельности микроорганизмов в илах по крайней мере до глубины 5—6 *м* от поверхности. Геохимические данные об изменении концентрации сульфатов, содержании газов и закономерности распределения стабильных изотопов углерода и серы в биогенных минералах и газах позволяют предполагать, что микробиологические процессы идут и в более глубоких горизонтах донных осадков. Однако для строгого доказательства этого предположения необходимы новые комплексные микробиолого-геохимические исследования всей толщи морских и океанских осадков, которые в современных рифтовых зонах, впадинах и желобах достигают мощности в сотни метров.

Проблема определения мощности микробиологически активной зоны иловых осадков имеет не только теоретическую значимость, но представляет и прямой практический интерес в связи с проблемой оценки биогенных залежей метана. Заметное понижение численности и геохимической активности микроорганизмов в поверхностных и подповерхностных горизонтах илов по разрезам от материков к пелагиали океана не является новостью, однако причины этого явления и особенно причины нарушения типичной картины распределения микрофлоры по таким разрезам изучены крайне слабо.

Наиболее распространенное объяснение этой закономерности основано на предположении, что все органическое вещество, попадающее в осадки и определяющее в конечном счете уровень развития микробиологических процессов в илах, образуется в водной толще за счет фотосинтеза. Нам представляется, что в этой гипотезе недооценено влияние аллохтонного органического вещества, а также возможность существенного перераспределения органического вещества любого происхождения за счет его горизонтального переноса как в водной толще, так и в верхних горизонтах илов, особенно на участках с изрезанным рельефом. Во всяком случае, «аномально» высокая численность микрофлоры поверхностных горизонтов илов глубоководных впадин и желобов не укладывается в гипотезу обратно пропорциональной зависимости количества микроорганизмов от мощности водной толщи и требует специального анализа. Проанализированные материалы касались главным образом трех групп микроорганизмов: сапрофитов, сульфатредуцирующих и газообразующих бактерий. Такая селективность подбора обсуждаемых материалов лишь отчасти отражает специфику научных интересов автора главы. Приходится с сожалением констатировать, что даже по распространению других, в том числе важнейших для понимания процессов круговорота веществ, групп бактерий фактический материал еще более фрагментарный. В тех случаях, когда научные интересы микробиологов распространяются на объекты океана, они, как правило, используют воды и илы только как среду для выделения интересующих их организмов, никак не заботясь о том, что́ же последние делают в самом океане. Многие геохимики, наслышанные о безграничных возможностях живой и особенно микробной клетки, но плохо представляющие сложнейшую и очень подвижную систему взаимоотношений организма и среды, вынуждены самостоятельно интерпретировать результаты лабораторных экспериментов микробиологов применительно к своим объектам, восполняя недостаток микробиологической информации произвольными допущениями и аналогиями. Настало время объединить усилия представителей обеих заинтересованных специальностей на начальных этапах исследования иловых осадков, т. е. у дночерпателя и иловой колонки непосредственно на борту экспедиционного корабля. Деловой контакт и совместная, согласованная во всех деталях работа не только позволит основательно разобраться в интереснейших деталях биогеохимических процессов в осадках океана, он будет способствовать разработке новых методических подходов к изучению активности микроорганизмов в биосфере, подходов, без которых микробиолог никогда не сможет стать полезным партнером химика, океанолога или геолога.

Глава 15

ДИАГЕНЕЗ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ

Карбонатные осадки в океанах встречаются на разных глубинах — от литоральной зоны и мелководного шельфа (ракушечники, раковинные пески, отложения коралловых рифов и продуктов их разрушения) до абиссальных глубин ложа океана (фораминиферовые и кокколито-форидовые илы главным образом в низких и средних широтах).

По своему происхождению это преимущественно органогенные осадки и осадки органогенно-обломочные — продукты разрушения раковин, скелетов, коралловых и водорослевых построек. Хемогенные осадки имеют второстепенное значение, их объем и абсолютные массы незначительны.

В настоящее время выделяют следующие фации карбонатных осадков.

1. Фации пляжей открытого моря: ракушечники и раковинные пески.

2. *Фации пляжей заливов и лагун: ракушечники, раковинные пески* и алевриты.

3. Фации подводного берегового склона и мелководного шельфа: пески с ракушкой, ракушечники, раковинные пески и алевриты, водорослевые пески, оолитовые пески.

4. Фации мелководного шельфа тропической зоны: биогермы кораллово-водорослевых рифов и атоллов, кораллово-водорослевые брекчии и галечники пляжей с океанской стороны рифов и атоллов, коралловые и кораллово-водорослево-фораминиферовые пески пляжей лагун атоллов и рифов, алеврито-пелитовые и пелитовые илы лагун атоллов и рифов.

5. Фации глубоководного шельфа и верхней части материкового склона: фораминиферовые пески, алевриты и алевро-пелиты с включениями сульфида железа и с примесями костей позвоночных.

6. Фации подножья материкового склона и возвышенностей ложа океана: фораминиферовые пески и алевриты, птероподовые пески и алевриты, кораллово-водорослевые пески и алевриты (вблизи атоллов и рифов).

7. Фации глубоководного ложа океана: фораминиферовые, кокколитовые, *кокколито-фораминиферовые илы, диатомово-фораминиферовые и радиоляриево-фораминиферовые* илы.

По минеральному составу скелета или раковины осадкообразующие организмы распределяются следующим образом: фораминиферы, кокколиты,

Таблица 15.1. Состав карбонатных осадков Тихого океана (в %) (Безруков и др., 1970)

Фации	Глубина, м	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	$C_{орг}$	Fe	Mn
Фораминиферовые							
пески	143—1680	39,09	—	1,70	0,54	3,08	0,34
алевриты	988—4076	55,31	—	1,49	0,41	2,44	0,12
пелитовые илы	2190—4753	69,33	—	—	0,51	1,24	0,20
Радиоляриево-фораминиферовые илы	4290—5017	78,60	—	6,48	0,24	0,50	0,12
Кораллово-фораминиферовый песок	312	52,08	1,75	—	—	—	—

Таблица 15.2. Содержание $C_{орг}$ (в %) в натуральном сухом осадке

Фации	Глубина, *м*	Число проб	Пределы колебаний	Среднее	Автор
			Тихий океан		
Кораллово-водорослево-раковинные	75—482	7	0,12—0,28	0,20	Е. А. Романкевич, 1970
Фораминиферовые пески и алевриты	250—590	3	1,28—6,80	3,86	Н. В. Логвиненко, Е. А. Романкевич, 1973
Фораминиферовые алеврито-пелитовые и пелитовые илы	2300—3900	8	0,28—0,68	0,41	Там же
Фораминиферово-пелитовые илы	2390—5101	19	0,20—1,28	0,46	Е. А. Романкевич, 1970
			Атлантический океан		
Фораминиферово-пелитовые илы	4000—5000	—	—	0,60	Е. А. Романкевич. 1975

Таблица 15.3. Состав поровых растворов (в *мг-экв/кг*) глобигериновых илов (Шишкина, 1972)

Глубина, *м*	Горизонт, *см*	pH	Cl^-	SO_4^{2-}	Alk	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4
					Мировой океан					
		8,2	545	56,2	2,34	468	9,9	20,3	106	—
					Тихий океан					
3240	0—12	7,4	566	62,5	1,7	568	10,9	22,4	112	0,02
3896	0—26	7,3	544	56,5	2,5	485	11,1	18,5	91	0,09
4784	25—35	8,0	528	48,1	2,0	461	11,7	18,9	87	—
					Атлантический океан					
4400	10—35	—	542	55,2	2,2	472	10,8	19,6	100	0,22

иглокожие, пелециподы и цефалоподы имеют раковину или скелет из кальцита; кораллы, гастроподы, птероподы, зеленые водоросли-халимеды — из арагонита; багряные водоросли-литотамнии и трубочки червей — из магнезиального кальцита. Из магнезиального кальцита состоят также раковины бентосных мелководных фораминифер тропической зоны. Содержание магния в скелетах и раковинах зависит от температуры воды: чем выше температура, тем больше магния.

Карбонатные осадки содержат в переменном количестве терригенный (песчано-алеврито-глинистый) и вулканогенный (вулканическое стекло, полевые шпаты, кварц и др.) материал, кости позвоночных, $C_{орг}$; в диатомово-фораминиферовых и радиоляриево-фораминиферовых осадках имеется много аморфного кремнезема (табл. 15.1 и 15.2).

Воды океанов имеют слабощелочную реакцию и высокий окислительный потенциал. Значительные колебания этих параметров наблюдаются в прибрежной мелководной зоне, в лагунах и в зоне литорали. Так, например, на пляже о. Херон (Большой барьерный риф) ночью вода в лужах имеет pH 8,2, днем 9,5 при общей солености 4,1% (Davies, Kinsly, 1973).

Пóровые растворы карбонатных осадков по физико-химическим параметрам близки к океанским, и только в осадках, обогащенных $C_{орг}$, среда становится восстановленной (см. ниже). Некоторые данные о характере поровых растворов приведены в табл. 15.3.

15.1. ОСАДКИ ЛИТОРАЛИ И ПОДВОДНОГО БЕРЕГОВОГО СКЛОНА

Поверхностные воды океанов и морей в низких широтах постоянно или периодически насыщены и пересыщены бикарбонатами. На мелководье волнение, прогревание вод, а также фотосинтез способствуют удалению углекислоты и химическому осаждению карбонатов. Этот процесс осаждения карбонатов продолжается и в диагенезе из пóровых вод.

Осадки пляжей и приливно-отливной зоны, находящиеся периодически то в субаквальной, то в субаэральной обстановке, уже на начальном этапе диагенеза подвергаются частичной или полной цементации — образуются так называемые бичроки и рифроки — сцементированные пляжевые пески и рифовые породы, сцементированные ракушечники и пр.

Долгое время считали, что причиной цементации мелководных морских осадков является просачивание пресных дождевых и грунтовых вод. Предполагали, что осадки, не выходившие на поверхность, как правило, оставались несцементированными, а осадки, хотя бы временно поднимавшиеся выше уровня моря, цементировались. Причиной этого являются колебательные движения или изменение уровня океана (Friedman, 1975). Таким способом превратились в известняки многие карбонатные осадки неогена, плейстоцена и современные, обнажающиеся на поверхности Земли вблизи береговой линии моря.

Г. Фридман (Friedman, 1975), Р. Стинен и Р. Мэтхью (Steinen, Matthews, 1973) выделяют вадозную и фреатическую зоны диагенеза. Вадозная зона располагается выше уровня грунтовых вод, и осадки находятся в субаэральных условиях, они имеют массу открытых пор, заполненных воздухом. Дождевые воды растворяют карбонатный материал, образуя вторичные поры, и только на контакте зерен образуется менисковый кальцитовый цемент.

Фреатическая зона залегает ниже уровня грунтовых вод, и воды насыщены и перенасыщены бикарбонатами (аридные и семиаридные условия). В пóрах и пустотах осаждается кальцит, кальцит замещает арагонит и магнезиальный кальцит органических остатков, уменьшается пористость, изменяются структуры. Дождевые и грунтовые воды, обычно более кислые, чем морские (в гумидных условиях), легко растворяют арагонит и магнезиальный кальцит раковин и скелетов, растворы быстро достигают стадии насыщения, и кальцит замещает раковинный и скелетный материал друзами мозаичного кальцита.

Наблюдения Г. Фридмана и других исследователей показали, что при этом арагонитовые органические остатки теряют свою структуру, а остатки, сложенные магнезиальным кальцитом, сохраняют ее. Описанный механизм цементации карбонатных осадков неоднократно привлекался и для объяснения условий образования бичрока (Branner, 1904; Russell, 1959; Emery, Cox, 1956, и др.).

Исследования Ф. Стели и И. Говера (Stehli, Hower, 1961), Е. Гевиша и Г. Фридмана (Gavish, Friedman, 1969), Д. Сиблей и Р. Муррея (Sibley, Murray, 1972), Т. Александерсена (Alexandersson, 1972, 1974), Г. Фридмана (Friedman, 1975), Н. В. Логвиненко (1976) и многих других показали, что в теплых морях цементация карбонатных осадков происходит благодаря осаждению арагонита и высокомагнезиального кальцита из перенасыщенных бикарбонатами морских (пóровых) вод.

Рассмотрим условия цементации пляжевых песков. Сцементированные

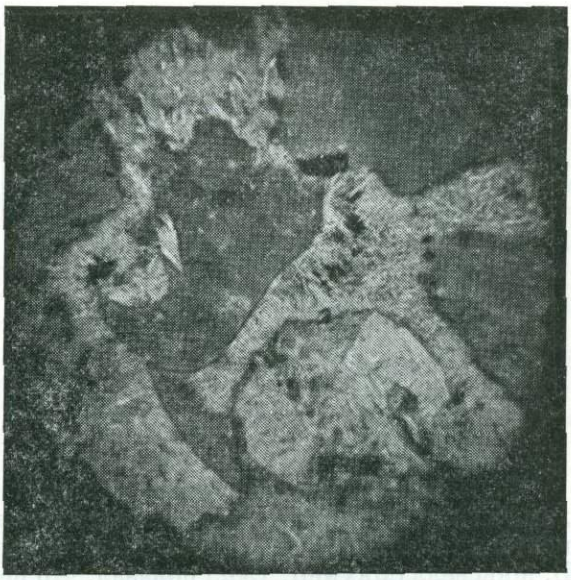


Рис. 15.1. Микрофотография образца бичрока о. Оаху (мыс Макупуу)

Хорошо виден цемент, состоящий из игольчатых кристаллов арагонита (×40, при скрещенных николях)

пляжевые пески (бичроки) встречаются в средней и верхней частях пляжа в зоне заплеска волн. Во время прибоя-заплеска волн вода прогревается воздухом и песком; проникая в толщу песка, она теряет бóльшую часть углекислоты — возникают условия, благоприятные для осаждения карбонатов:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

В водах, содержащих много магния, осаждение монокарбонатов происходит в виде арагонита и высокомагнезиального кальцита. Арагонит образует игольчатые и волокнистые кристаллы, вытянутые по оси *c*, пелитоморфные агрегаты — микрит, в которых под электронным микроскопом видны ультрамикроскопические игольчатые кристаллы.

Высокомагнезиальный кальцит обычно представлен также микритом. Электронно-микроскопические снимки показывают наличие ромбоэдрических и скаленоэдрических кристаллов. Высокомагнезиальный кальцит содержит до 15—30% молекул $MgCO_3$ (интенсивные рефлексы на рентгенограммах с $d/n = 2{,}99 \div 2{,}94$ Å).

Арагонит и высокомагнезиальный кальцит выполняют поры и пустоты между зернами песка, раковины фораминифер, моллюсков и т. п. (рис. 15.1, 15.2).

Схема соотношений описанных выше процессов и морфологии кристаллов карбонатов показана на рис. 15.3, заимствованном у Р. Фолка (Folk, 1974). Некоторые данные о составе бичроков приведены в табл. 15.4.

Таблица 15.4. Состав бичроков (%) (Логвиненко, 1976)

Местонахождение (острова)	Кораллы	Литотамнии	Халимеды	Моллюски	Фораминиферы	Иглокожие	Обломки пород и минералов	Цемент
Оаху, Вайкики	22,0	38,0	—	3,0	5,0	Следы	6,0	26,0
Оаху, мыс Макапуу	18,0	44,0	—	2,0	3,0	1,0	4,0	28,0
Фаннинг	38,0	18,0	Следы	8,0	3,0	2,0	—	31,0
Фунафути	20,0	26,0	6,0	4,0	26,0	Следы	—	24,0

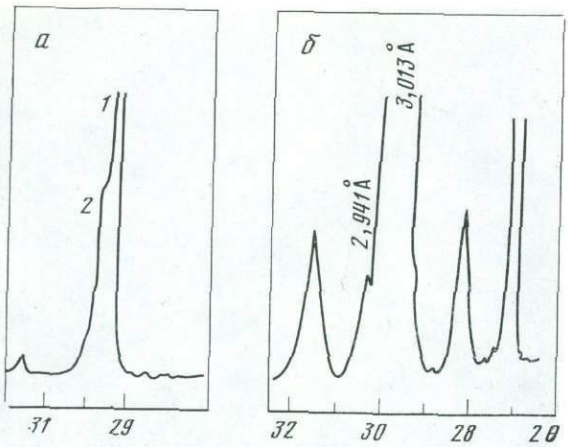


Рис. 15.2. Дифрактограммы карбонатов

а — низкомагнезиальный кальцит раковин *Amphistigina lessonii* о. Барбадос (*1*) и высокомагнезиальный кальцит (*2*), выполняющий раковины (Alexanderson, 1972);
б — низкомагнезиальный кальцит (3,013 Å) литотамний бичрока о. Оаху и высокомагнезиальный кальцит (2,941 Å) цемента бичрока (Логвиненко, 1976)

Большинство исследователей считают, что цементация является чисто химическим процессом, однако неоднократно обсуждалась возможность цементации благодаря деятельности синезеленых водорослей, бактерий и т. д. В. Максвелл (Maxwell, 1962) показал, что цементация песков пляжа о. Херон (Большой барьерный риф) обязана деятельности синезеленых водорослей, покрывающих во многих местах пески пляжа.

Последующие исследования П. Девиса и Д. Кинслей (Davies, Kinsly, 1973) не подтвердили этого, роль водорослей только косвенная — они изменяют условия среды. Днем благодаря фотосинтезу и прогреванию вод уменьшается содержание углекислоты и растет pH, при этом содержание кальция должно уменьшаться. Ночью прекращается фотосинтез и охлаждается вода, что ведет к уменьшению pH и увеличению содержания углекислоты; при этом содержание кальция должно расти. Однако опыты в природных условиях (испытательные бассейновые камеры в прибрежной зоне) показали, что днем содержание кальция в воде достигает 15,0 *мг-экв/л*, магния — до 90,6 *мг-экв/л*; ночью количество кальция уменьшается до 11,2 *мг-экв/л*, магния — до 56,9 *мг-экв/л*. Авторы объясняют это растворением карбонатов водорослями в течение дня, а ночью происходит движение богатых кальцием и магнием вод в толщу песка, перемешивание с водами, бедными этими элементами, и осаждение арагонита и магнезиального кальцита [1]. Отмечено также, что водоросли имеются только на поверхности пляжа и отсутствуют в толще песков, где количество цемента увеличивается.

Возможен и другой механизм цементации пляжевых песков, упомянутый в сводной работе Г. Ларсеном и Дж. Чилингаром (1971). Пески пляжа сильно прогреваются Солнцем, так что воды могут подниматься по капиллярным порам, и при испарении их вблизи поверхности образуется карбонатный цемент. Этот механизм, вероятно, имеет ограниченное значение и не может действовать в крупнозернистых осадках, где размер пор достаточно велик.

Таким образом, цементация песков пляжей происходит в результате химического осаждения карбоната кальция из поровых вод, а водоросли играют роль в создании условий, благоприятных для его осаждения. При высоких значениях pH минералы кремнезема растворяются (рис. 15.4).

Скорость цементации достаточно большая. Т. Алексендерсен (Alexandersson, 1972) радиоуглеродным методом определил возраст цемента в бичроке о-вов Средиземного моря в пределах от 100 до 1000 лет. Р. Мобели (Moberly,

[1] Р. Ривел и Г. Файрбридж (Revelle, Fairbridge, 1957) отмечают высокие значения pH (до 9,5) ночью, а днем низкие — в лужах выше верхней границы прилива в Западной Австралии.



Рис. 15.3. Соотношение диагенетических процессов и морфология карбонатов (Folk, 1974)

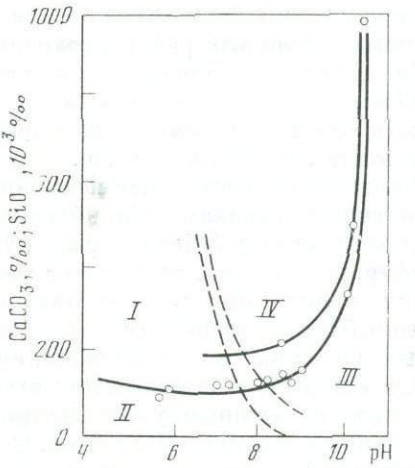


Рис. 15.4. Зависимость растворимости карбонатов (пунктирные линии) и кремнезема (сплошные линии) от pH при 25°C (Friedman, 1975)

Поля: *I* — арагонит и кальцит растворяются, кремнезем осаждается; *II* — то же; *III* — арагонит и кальцит осаждаются, кремнезем растворяется; *IV* — все фазы осаждаются

1973) утверждает, что образование цемента происходит в течение 3—10 лет. Г. Фридман (Friedman, 1975) сообщает, что в бичроке о-вов Карибского бассейна и Тихого океана обнаружены зацементированные бутылки кока-кола и осколки снарядов второй мировой войны, т. е. для образования цемента потребовалось всего 30—40 лет.

Сцементированные пляжевые пески распространены в низких широтах [по Г. Фридману (Friedman, 1975), между 35° с. ш. и 35° ю.ш.], но встречаются и в средних широтах на берегах Каспийского, Азовского и Черного морей (Невесский, 1949; Логвиненко, Ремизов, 1967).

Исследование изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах цемента показало, что кроме морских вод в этом процессе принимают участие пресные (дождевые) воды. К. Мур (Moore, 1973) обнаружил обогащение легким изотопом кислорода ($\delta^{18}O$ до $-4‰$) карбонатов цемента бичрока некоторых о-вов Карибского моря, следовательно, цементация песков пляжа происходила под воздействием смеси морских и дождевых вод.

Естественно, что дождевые воды играют некоторую роль; они всегда более кислые и интенсивно растворяют карбонаты, поставляя в поровые воды

дополнительные порции бикарбонатов. Однако это влияние ограничивается гумидными областями с повышенной увлажненностью и не распространяется на аридные и семиаридные области, где количество атмосферных осадков ничтожно.

Зона литорали и мелководья характеризуется активной динамикой вод и хорошей аэрацией. Вместе с тем в осадках этой зоны могут быть очаговые скопления $C_{орг}$, где образуются сероводород и сульфиды железа. Так, например, в песках пляжа и в бичроке атоллов Фаннинг и Фунафути (Логвиненко, 1976) имеется некоторое количество почти нацело окисленных глобуль пирита. Пирит развивается по растительному детриту и раковинам, но, вероятно, редко сохраняется в ископаемом состоянии.

В лагунах атоллов и рифов развиты алеврито-пелитовые и пелитовые илы, воды лагун и поровые воды осадков содержат $C_{орг}$ и бактерии. В таких условиях возможны сульфатредукция и образование сульфидов железа. Так, по данным Г. Ларсена и Дж. Чилингара (1971), илы рифового комплекса Красного моря и лагун атоллов Тихого океана содержат сероводород и имеют черную окраску уже на глубине 2—25 *см* от поверхности дна. В лагуне атолла Фунафути с глубины 25 *м* был поднят карбонатный ил с сильным запахом сероводорода (9-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев», 1973 г.). Однако благодаря сильным приливно-отливным течениям и периодическим штормам воды лагун перемешиваются и обновляются, и восстановительные условия, вероятно, не имеют широкого распространения.

На подводном береговом склоне с глубинами до нескольких метров и в пределах мелководного шельфа с глубинами до 30—50 *м* в теплых морях также наблюдается осаждение карбонатов кальция, но цементация осадков происходит значительно реже.

Наиболее обстоятельное исследование этого явления на материале по карбонатным осадкам Карибского и Средиземного морей принадлежит Т. Александерсену (Alexandersson, 1972). Он обнаружил, что раковины фораминифер, моллюсков, пустоты от сверлящих организмов, поры и т. п. выполняются арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом, закрытые поры особенно благоприятны для роста кристаллов. Как показал просмотр на сканирующем электронном микроскопе, арагонит образует каемки и пучки, состоящие из игольчатых кристаллов; высокомагнезиальный кальцит представлен микритом, сложенным ультрамикроскопическими ромбоэдрическими и скаленоэдрическими кристалликами. Осадки находятся в условиях активной динамики среды — это приводит к тому, что различные известковые пески, а также другие осадки остаются рыхлыми, следы цементации отсутствуют.

Всестороннее исследование этого явления приводит к выводу, что арагонит и высокомагнезиальный кальцит осаждаются из пересыщенных бикарбонатами морских (поровых) вод, и *стенки камер и пор, вероятно, являются барьерами, способствующими осаждению.*

В работе 1974 г. Т. Александерсен (Alexandersson, 1974) показал, что в других условиях (холодное Северное море) осаждение арагонита и высокомагнезиального кальцита в желваках кораллиновых водорослей происходит из недосыщенных бикарбонатами вод биохимическим путем, благодаря жизнедеятельности водорослей.

Сцементированные мелководные карбонатные осадки описаны в Персидском заливе (Shinn, 1969), на Бермудских о-вах (Glover, Pray, 1969), на Антильских островах (Sibley, Murray, 1972) и в некоторых других регионах. Во всех случаях осадки сцементированы игольчатым арагонитом и высокомагнезиальным кальцитом (микрит).

Известно, что арагонитовые иглы встречаются в осадках многих лагун тропической зоны, образование их некоторые авторы связывают с жизнедеятельностью известковых водорослей. Г. Ловенстам и С. Эпштейн (Lowens-

tam, Epstein, 1957) определили изотопные отношения кислорода и углерода у арагонитовых игл, водорослей и оолитов Багамской отмели. Эти определения показали, что соотношения изотопов в арагонитовых иглах и водорослях примерно одинаковы и резко отличаются от таковых в оолитах. На основании этого авторы приходят к выводу об органическом происхождении арагонитовых игл. Однако как в осадках, изученных Т. Александерсеном, так и в осадках, изученных другими упомянутыми выше авторами, присутствие известковых водорослей, за исключением сверлящих, не отмечается.

Вопрос о том, в каких условиях осаждается арагонит, а в каких высокомагнезиальный кальцит, пока еще остается открытым. По нашим наблюдениям, это, вероятно, связано с температурой воды: при более высоких температурах воды (до 30—35° С) преобладает осаждение высокомагнезиального кальцита (атоллы Фаннинг, Фунафути), при более низких температурах (20—27° С) преобладает арагонит (о. Оаху).

Специально, вероятно, следует рассмотреть процессы цементации коралловых рифов. Г. Фридман с сотрудниками (Friedman et al., 1974) отмечают, что цементация в рифах Красного моря начинается несколько ниже зоны живущих кораллов. Цемент обычно состоит из волокнистого арагонита и криптокристаллического магнезиального кальцита. Предполагается, что в этом процессе участвуют водоросли, однако достаточных доказательств участия водорослей пока нет. При высоких значениях pH происходят растворение и коррозия кварцевых зерен (Friedman, 1975). Образование рифрока (продуктов разрушения рифов) осуществляется так же, как и бичрока.

Таким образом, в мелководных карбонатных осадках в раннем диагенезе происходит осаждение из поровых вод арагонита и высокомагнезиального кальцита. В осадках пляжей это часто приводит к цементации; в осадках, залегающих ниже уровня воды, цементация наблюдается значительно реже.

Г. Стели и И. Говер (Stehli, Hower, 1961) в карбонатных осадках теплых морей установили ряд нарастающей устойчивости $CaCO_3$: высокомагнезиальный кальцит, арагонит, низкомагнезиальный кальцит. К. Чейв (Chave, 1952) подтвердил существование этого ряда экспериментально. Л. Ленд (Land, 1967) показал, что арагонит переходит в кальцит в твердой фазе (перекристаллизация), а также путем растворения и последующего осаждения кальцита. В последнем случае при наличии магния образуется протодоломит или доломит. Высокомагнезиальный кальцит растворяется конгруэнтно и инконгруэнтно, образуя кальцит и метастабильный раствор, богатый магнием, при этом также возникает протодоломит (гидротермальные условия).

Автор (Логвиненко, 1976) обнаружил следы доломита в бичроке о-вов Оаху и атолла Фаннинг. На атоллах Фунафути и Эниветок описаны доломитизированные известняки в керне буровых скважин на глубинах свыше 200 *м* (Cullis, 1904; Schlanger, 1963). К. Кулис отмечает, что игольчатый арагонит быстрее переходит в кальцит, чем арагонит скелетов организмов, а магнезиальный кальцит охотнее превращается в кальцит и доломит.

Приведенные факты свидетельствуют о преобразовании в раннем диагенезе арагонита в кальцит, а высокомагнезиального кальцита в кальцит и доломит. При дальнейшем погружении и перекрывании новыми порциями осадков (поздний диагенез и ранний катагенез) этот процесс прогрессивно развивается, и наряду с перекристаллизацией идет доломитизация.

В заключение еще раз следует обратить внимание на альтернативу пресноводной или морской цементации мелководных карбонатных осадков. Нет оснований оспаривать наличие цементации карбонатных осадков благодаря просачиванию пресных дождевых и грунтовых вод. Более того, эта теория долгое время была если не единственной, то господствующей. Однако после того как была доказана возможность цементации благодаря осаждению кар-

бонатов из пересыщенных морских вод, возникает законный вопрос, не является ли этот механизм главным? Мелководные морские осадки, прежде чем окажутся на суше, обязательно некоторое время должны были находиться в зоне литорали. Следовательно, нет уверенности, что цементация не произошла именно в этот период.

Преобладание кальцитового цемента в породах, цементация которых произошла благодаря просачиванию дождевых и грунтовых вод, не может служить достаточным доказательством, так как с течением времени (и довольно быстро) арагонит переходит в кальцит, а высокомагнезиальный кальцит — в кальцит и доломит. Нам кажется, что описанный случай доломитизации миоценовых рифовых известняков Израиля подтверждает это (Buchbinder, Friedman, 1970).

15.2. ОСАДКИ ШЕЛЬФА, ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ МАТЕРИКОВОГО СКЛОНА И ВОЗВЫШЕННОСТЕЙ ЛОЖА ОКЕАНА

Характер диагенетических изменений карбонатных осадков, залегающих на глубине в сотни метров, во многом определяется количеством и качеством содержащегося в них $C_{орг}$, так как минеральный состав осадков и физико-химические условия среды, за редким исключением, мало изменяются (соленость, температура, pH, Eh придонных и поровых вод и т. п.).

В котловинах и впадинах глубоководного шельфа развиты фораминиферовые алевриты и алевро-пелитовые илы, на возвышенностях — пески. Они, как правило, имеют значительную примесь терригенного и вулканогенного материала, раковин моллюсков (гастроподы, птероподы), обломки кораллов (вблизи рифов и атоллов), костей и чешуи рыб и других позвоночных, зерна глауконита и часто содержат много $C_{орг}$.

Осадки подобного рода встречаются на шельфе и континентальном склоне у берегов Перу и Чили в Тихом океане (Логвиненко, Романкевич, 1973), у берегов Северной Америки в Атлантическом океане и в других местах.

У берегов Перу и Чили в Тихом океане они представлены фораминиферовыми песками, алевритами и алевро-пелитовыми илами, состоящими из раковин бентосных фораминифер, мелких гастропод, панцирей диатомовых водорослей, костей рыб с примесью терригенного материала. Высокое содержание $C_{орг}$ обусловливает интенсивную сульфатредукцию, образование сероводорода и сульфидов железа; окисленный слой в осадках отсутствует. Сульфиды железа представлены мелкими глобулями (фрамбоидами) пирита, которые выполняют камеры раковин фораминифер и панцири диатомей. Местами в осадках встречаются мелкие зерна и желваки (иногда цементирующие песчинки) фосфоритов (растворение костей обогащает поровые воды фосфором, и в последующем фосфат кальция выпадает в осадок) (табл. 15.5).

Таблица 15.5. Характеристика осадков шельфа у берегов Перу и Чили (Логвиненко, Романкевич, 1973)

Номер станции *	Координаты	Глубина, м	Осадок	Eh	pH	$CaCO_3$	SiO_2	$C_{орг}$
						в % на сухой осадок		
288	8°24′ ю.ш. 80°05′ з.д.	330	Песок черно-зеленый, фораминиферовый	—140	7,8	77,76	2,37	3,51
289	8°23′ ю.ш. 80°11′ з.д.	590	Алевро-пелитовый ил, черно-зеленый фораминиферовый	—22	7,5	40,91	1,23	6,80

* 4-й рейс НИС «Академик Курчатов» (1968 г.)

Низкие значения pH неблагоприятны для осаждения карбонатов, а биохимические карбонаты (возникающие при процессе сульфатредукции), вероятно, не имеют существенного значения. В результате диагенез осуществляется без цементации осадков, во всяком случае на его раннем этапе. В таких условиях происходит частичное растворение карбонатов.

В осадках с незначительным содержанием $C_{орг}$ наблюдается осаждение арагонита и высокомагнезиального кальцита из поровых вод и цементация.

Г. Фридман (Friedman, 1975) описал цементированные карбонатные осадки на одной из гор Срединно-океанического хребта Атлантического океана на глубине 300 *м*. Осадки, состоящие из планктонных и бентосных фораминифер и гастропод, сцементированы высокомагнезиальным кальцитом, который образует цемент и замещает арагонитовый материал раковин гастропод. Образование цемента произошло 9—12 тыс. лет назад (данные радиоуглеродного метода), после чего накопление новых порций осадка не происходило. И. Мильман (Milliman, 1966) обнаружил карбонатные корки, сцементированные микритом и друзовым кальцитом на вершине одного из гайотов в северной части Атлантического океана. Определение изотопного состава кислорода в карбонатах цемента показало, что они происходят из глубинных вод океана.

И. Гевиртц и Г. Фридман (Gevirtz, Friedman, 1966) описали цементированные карбонатные осадки на глубине 1370—1700 *м* в Красном море. Цементация произошла благодаря осаждению игольчатого арагонита и арагонитового микрита.

Аутигенный высокомагнезиальный кальцит в осадках Тирренского моря на глубине 750—3500 *м* обнаружил Р. Сартори (Sartori, 1974). Автор отмечает, что с увеличением глубины содержание высокомагнезиального кальцита уменьшается от 25—28 до 3—5%, от суммы карбонатов. Цементация осадков не происходит.

Таким образом, в карбонатных осадках глубоководного шельфа, материкового склона и возвышенностей ложа океана процессы диагенеза развиваются по трем направлениям: преобразование с интенсивной сульфатредукцией, без цементации осадков и с частичным растворением карбонатов (иногда образованием глауконита и осаждением фосфатов), осаждение арагонита и высокомагнезиального кальцита с цементацией и без цементации осадков. Уплотнение осадков, как правило, незначительное.

15.3. ГЛУБОКОВОДНЫЕ ФОРАМИНИФЕРОВЫЕ И КОККОЛИТОФОРИДОВЫЕ ИЛЫ АБИССАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ЛОЖА ОКЕАНА

Изучение материалов глубоководного бурения показало, что в глубоководных кокколитовых илах диагенетические изменения проявляются в частичном растворении панцирей кокколитов (коррозия и потеря четкости граней пластин и т. п.) и осаждении и росте на их поверхности вторичных кристаллов кальцита. Цементация осадков не наблюдается.

В фораминиферовых илах наблюдаются те же явления, а также образование железо-марганцевых конкреций, кремнистых конкреций, а в осадках, содержащих пирокластический материал, образование филиппсита и монтмориллонита.

Образование кремнистых конкреций в карбонатных осадках рассмотрено И. Хитсом и Р. Мобели (Heath, Moberly, 1971), которые считают, что источником кремнезема являются органические остатки (панцири диатомей, раковины радиолярий, спикули губок), а сам процесс образования конкреций происходит в несколько стадий.

1. Выполнение халцедоном пустых камер фораминифер.

2. *Замещение основной массы осадка тонкокристаллическим кристобалитом.*

3. Замещение раковин фораминифер халцедоном или халцедон-кварцем.

4. Заключительное выполнение всех оставшихся пустот и пор кремнеземом и превращение кристобалита в кварц.

Механизм образования конкреций недостаточно ясен с точки зрения физической химии. Вероятно, на раннем этапе диагенеза значение pH должно быть достаточно высоким (>8,5—9,0), для того чтобы растворялся опал раковин и панцирей. Затем благодаря снижению pH (до 7,5 и менее) происходит осаждение кремнезема (см. рис. 15.4). Причины таких изменений pH недостаточно ясны.

В карбонатных осадках, содержащих примесь пирокластического материала, по вулканическому стеклу образуются монтмориллонит и филлипсит. Процессы минералообразования и изменения структур происходят параллельно с уплотнением осадка и уменьшением его влажности. Уже на глубине 3—4 *м* от поверхности дна карбонатные осадки имеют пористость, примерно на одну треть меньшую, чем у поверхности дна.

В глубоководных карбонатных илах довольно часто встречаются единичные кристаллы доломита. Образование доломита, возможно, происходит путем осаждения из поровых вод, обогащенных магнием (см. табл. 15.3) или благодаря распаду высокомагнезиального кальцита. Более высокие концентрации доломита встречаются редко; они обнаружены в некоторых скважинах глубоководного бурения. Доломит в ассоциации с палыгорскитом обнаружен *в палеоценовых осадках скважины 140 во время 14-го рейса* б/с «Гломар Челленджер» у берегов Африки, в 13-м рейсе — в Средиземном море (Berger, von Rad, 1972; Hsu, 1970), в восстановленных осадках плейстоцена с $C_{орг}$ и пиритом в скважинах 147 и 138 во время 14-го рейса б/с «Гломар Челленджер» в Атлантическом океане у африканского континента.

В скважине 138 на глубине 425 *м* от поверхности дна в осадках сеномана встречаются слои мощностью 20—30 *см*, содержащие до 80% ромбоэдрических кристаллов доломита, пирит и сапропелевое органическое вещество. Многие ромбоэдры доломита содержат более мелкие корродированные кристаллы. Генезис этих ромбоэдров проблематичен; возможно, что образование их связано с вулканическим источником, так как осадки интрудированы базальтом и содержат прослои вулканического пепла. По мнению Т. Девиса и Р. Сапко (Davies, Supko, 1973), такие высокие концентрации доломита возможны благодаря подтоку эндогенного вещества или высокоминерализованных растворов, образовавшихся вблизи берега в лагунных условиях и затем перемещенных в абиссальную область ложа океана. Фораминиферовые и кокколитовые илы глубоководной области океана в большинстве случаев являются рыхлыми, неконсолидированными осадками, однако иногда встречаются консолидированные, сцементированные карбонатные осадки. Интересный пример такой цементации обнаружен на поднятии Магеллана в Тихом океане (Davies, Supko, 1973). В скважине 167 пройдена осадочная толща мощностью 1100 *м*. Верхние 200 *м* (миоцен—современные осадки) представлены неплотно упакованными кокколитами, среди которых *разрушенные кокколиты представлены призматическими пластинами* кальцита (в поляризационном микроскопе выглядят как микрит). От 200 до 600 *м* ниже поверхности дна (верхний эоцен—олигоцен) осадки состоят из чистого белого мела. Около 35% мела составляют вторичные эвхедральные кристаллы кальцита размером 0,3—0,6 *мкм*, наблюдаются также локальные следы растворения.

От 600 до 830 *м* ниже поверхности дна (коньяк—средний эоцен) осадки представлены белым мелом, окремнелыми известняками и кремнями. Остатки кокколитов мела сильно протравлены или окружены гранулярным каль-

Таблица 15.6. Схема диагенеза карбонатных осадков

Стадия	Область литорали		Область мелководья		Глубоководный шельф		Абиссальная область
Ранний диагенез	Поровые, дождевые и грунтовые воды; растворение и осаждение кальцита, замещение арагонита и магнезиального кальцита кальцитом, цементация	Поровые морские и частично дождевые воды; осаждение арагонита и магнезиального кальцита, растворение минералов кремнезема, цементация	Поровые морские воды; осаждение арагонита и магнезиального кальцита, растворение минералов кремнезема	Поровые морские воды низкой и высокой солености (лагуны рифов и атоллов, мангровые заросли), много $C_{орг}$; сульфатредукция, образование H_2S и сульфидов железа, растворение карбонатов или осаждение магнезиальных карбонатов	Поровые морские воды, много $C_{орг}$, сульфатредукция, образование H_2S и сульфидов железа, фосфатных минералов, растворение карбонатов, образование глауконита	Поровые морские воды, мало $C_{орг}$; осаждение арагонита и магнезиального кальцита, цементация	Наддонные и поровые морские воды, мало $C_{орг}$; осаждение железа и марганца, растворение раковин и панцирей, осаждение кремнезема. Образование вторичных кристаллов кальцита, уплотнение и микритизация; монтмориллонитизация и цеолитизация пирокластики
	Превращение арагонита в кальцит и высокомагнезиального кальцита в кальцит и доломит						
Поздний диагенез	Превращение арагонита в кальцит и высокомагнезиального кальцита в кальцит и доломит					Превращение арагонита в кальцит и магнезиального кальцита в кальцит и доломит	При большой мощности осадков и других благоприятных условиях уплотнение и цементация. Образование мела, известняков и кремния
Катагенез	Начальная перекристаллизация и дальнейшая доломитизация карбонатного вещества						Начальная перекристаллизация

цитом, раковины фораминифер перекристаллизованы и превращены в микрит. Ниже 850 м от поверхности дна обнаружены хорошо литифицированные известняки и кремни.

Литифицированные карбонатные осадки были встречены также в западной части Тихого океана в 6-м рейсе в скважине 53 и в Атлантическом океане в скважине 21 во время 4-го рейса б/с «Гломар Челленджер». Основными причинами превращения и цементации осадков названные выше авторы считают давление вышележащих осадков (выжимание поровых вод и увеличение числа контактов), длительность процесса диагенеза и (локально) воздействие вулканического тепла.

15.4. ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ

Процессы диагенетического изменения карбонатных осадков, как было показано выше, осуществляются различными путями и зависят от состава осадков, состава и концентрации поровых вод, содержания $C_{орг}$ в осадках, длительности процесса изменения, а также от того, оставались ли осадки ниже уровня моря или выходили на поверхность Земли. Диагенетические изменения приводят к уплотнению осадков и относительно редко — к цементации. Цементации подвержены чаще мелководные осадки и значительно реже — глубоководные.

Г. Фридман в обзорной статье (Friedman, 1975, с. 395), описывая различные случаи цементации, в заключение пишет следующее: «Не поймите меня неправильно, но рассмотренные разновидности цемента, образующегося на морском дне, нельзя рассматривать как доказательство того, что литификация карбонатов широко распространена на современном морском дне.

На раннем этапе диагенеза господствующими минералами являются арагонит и высокомагнезиальный кальцит в морских условиях и кальцит в субаэральных условиях диагенеза, окислы и гидроокислы железа и марганца, опал, халцедон, кристобалит, сульфиды железа (гидротроилит, пирит), монтмориллонит, филиппсит. На среднем и позднем этапах диагенеза арагонит и высокомагнезиальный кальцит замещаются кальцитом и доломитом, опал, халцедон, кристобалит — кварцем. Явно диагенетическим минералом является глауконит, выполняющий раковины фораминифер, полости в спикулях губок и пр. Рассматривая диагенез карбонатных осадков, основные процессы которого суммированы в табл. 15.6, следует отметить, что трудно провести границу между диагенезом и катагенезом. Вероятно, некоторые процессы, описанные здесь, относятся уже к раннему катагенезу.

Процессы минералообразования в диагенезе сопровождаются изменением структуры и, как правило, уменьшением пористости. Превращение осадков в сцементированные осадочные породы происходит редко, при резком изменении условий среды (или это связано со значительной мощностью толщи осадков и большой длительностью процесса), осадки остаются рыхлыми, о чем свидетельствуют их физические свойства (пористость, влажность), характер поровых вод, физико-химические и химические процессы, происходящие в осадках, т. е. диагенетические изменения продолжаются и в настоящее время.

В тех случаях, когда карбонатные осадки превращаются в сцементированные осадочные породы, образуются белый мел, известняки, окремнелые известняки, известняки с кремневыми конкрециями, редко содержащие заметные примеси доломита (глубоководные осадки), и известняки и доломитизированные известняки чистые и с различным содержанием терригенного материала (мелководные осадки). В процессе диагенеза мелководных карбонатных осадков наблюдается повышение содержания стронция (иногда образование конкреций), урана и некоторых других элементов. В осадках глубоководного шельфа растет содержание Fe и S (сульфиды железа, иногда микроконкреции) и фосфора (зерна фосфатных минералов и желваки).

Глава 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ

Окислительно-восстановительные процессы, наиболее ярко проявляющиеся в самом верхнем слое осадков морей и океанов, направлены к установлению равновесия между окисленной минеральной составляющей осадка и органическим веществом, которое в этих процессах выступает в роли восстановителя. Интенсивность окислительно-восстановительных процессов, глубина превращений минерального и органического компонентов, окончательный минеральный и химический облик осадков определяются многими факторами. Главными из них являются физико-географические условия среды осадкообразования, определяющие количество и качественный состав органического вещества, попадающего в осадки в ходе седиментации; скорости осадкообразования; минеральный и химический состав абиогенного материала. В ходе окислительно-восстановительных процессов претерпевают изменения и органическая, и неорганическая составляющие осадков.

Что касается неорганической составляющей, то вся область окислительно-восстановительных условий, реализуемых в природных водных средах, достаточно полно охватывается равновесиями в природных водных системах марганца, железа и серы. Эти элементы при условии, что мы можем определить формы, в которых они находятся в изучаемых осадках, являются достаточно хорошими индикаторами окислительно-восстановительных условий и процессов, происходящих (происходивших) в современных отложениях. Что касается микроэлементов, находящихся в составе минеральной части осадка, но не имеющих и не образующих, как правило, собственных минеральных фаз, то суждения об их превращении в ходе окислительно-восстановительных процессов могут быть сделаны только на основе косвенных данных. При этом в первую очередь должны учитываться такие факторы, как роль реакционноспособных форм в валовом количестве элементов, химические свойства элементов, характер их распределения в осадках и иловых водах, наличие и концентрация этих элементов в аутигенных минералах, формирующихся в результате диагенетических окислительно-восстановительных процессов.

Начальные этапы диагенеза, наблюдаемые в современных осадках морей и океанов (вернее сказать, в их верхнем 5—10-метровом слое), обязанные протеканию окислительно-восстановительных процессов, проявляются: 1) в процессах изменения и превращения форм нахождения элементов, приводящих порой к коренной перестройке минерального комплекса, сложившегося в ходе осадкообразования; 2) в изменении состава иловых вод; 3) в процессах перераспределения элементов в осадках с образованием при наличии подходящих условий локальных слоев с высокими концентрациями элементов, вплоть до рудных скоплений; 4) в процессах разнонаправленного обмена элементами между осадками и наддонной водой, через границу раздела вода—дно.

Все перечисленные изменения минеральной составляющей осадков происходят за счет энергии химических, а главным образом микробиологических процессов деструкции и минерализации органического вещества осадков.

16.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ

Интенсивные исследования последних лет позволили создать общую схему распределения органического вещества в ходе осадкообразования в морях и океанах (Романкевич, 1977). Этот вопрос подробно рассмотрен Н. М. Страховым в настоящей монографии.

Основная масса органического вещества, поступающего в осадки, имеет автохтонное планктоногенное происхождение, доля аллохтонного, по последним оценкам Е. А. Романкевича (1977), не превышает 5%. Процессы деструкции и окисления исходного органического вещества начинаются уже в фотическом слое, продолжаются в нижележащих водах, и поэтому состав органического вещества, поступающего на дно водоемов, отличается от состава исходного вещества планктона. В количественном выражении дна достигает только 3—8% органического вещества (1—3 млрд. *т* $C_{орг}$) от общего количества (21,1 млрд. *т* $C_{орг}$), продуцируемого в океане и приносимого с суши. В ходе седиментогенеза в составе органического вещества уменьшается содержание практически всех компонентов группового состава, свойственных живому планктону: белков (и белковоподобных веществ), аминокислот, углеводов, липидов. Это уменьшение компенсируется ростом содержания в составе органического вещества продуктов его гумификации: гуминовых и фульвовых кислот и особенно гуминов.

Разложение групп органического вещества в седиментогенезе происходит с различной скоростью. Наиболее резко это замечается на содержании белковой составляющей, наименее — у углеводов. Вещества липидной природы занимают промежуточное положение. Представление о степени изменения группового состава органического вещества в седиментогенезе дает табл. 16.1, составленная по средним данным Е. А. Романкевича (1977).

В ходе осадкообразования не остается неизменным и элементный состав органического вещества. Состав исходного органического вещества приведен в табл. 16.2. В настоящее время, согласно данным А. Редфилда и сотрудников (Redfield et al., 1963), средний состав планктона принято описывать формулой $C_{106}N_{16}P$. Вслед за Ф. Ричардсом (Richards, 1965) для описания

Таблица 16.1. Средний групповой состав органического вещества планктона, взвеси и осадков

Группы органического вещества	Содержание (в % от ОВ)				
	фитопланктона	зоопланктона	взвеси	терригенных осадков окраин океана	пелагических красных глин
Белковоподобные соединения	30—40	55	44	0,1—0,6	Следы
Аминокислоты	40—53	72	50	4—5	1,5
Углеводы (углеводоподобные соединения)	20	10—30	18	7	15
спирторастворимые сахариды *	4,6	9	8,7	8,4	7
водорастворимые полисахариды	46,2	8,1	11,8	26,3	3,8
водонерастворимые полисахариды	46,5	76,7	76,2	65,3	89,2
Липиды	13—25	27	19,5—43	6,3	1
Гуминовые вещества					
гуминовые и фульвовые кислоты	0	0	6	30	6
гумины	0	0	Следы	36	74

* В % от общего содержания углеводов.

Таблица 16.2. Элементный состав некоторых организмов (по Бордовскому, 1964)

Организмы	Содержание, % от сухого веса				Содержание, % от органического вещества			Весовое отношение		C : N : P (атомн.)
	зола	C	N	P	C	N	P	C/P	C/N	
Диатомовые водоросли	57,81	16,68	2,49	0,60	44,3	5,9	1,4	31,1	7,5	82 : 9,3 : 1
Перидиниевые водоросли	5,2	33,49	4,61	0,57	35,3	4,9	0,6	58,8	7,3	155 : 18,4 : 1
Копеподовый зоопланктон	10,1	45,52	9,96	1,03	50,6	11,1	1,1	44,2	4,6	121 : 22,6 : 1
Бактерии	5,5	50,4	12,3	—	53,3	13,0	—	—	4,1	— — —
Бентос	9,14	51,55	12,32		56,7	13,6	—	—	4,2	— — —

процессов как аэробной, так и анаэробной минерализации органического вещества применяется так называемая стехиометрическая модель:

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53\,SO_4^{2-} = 106\,HCO_3^- + 53\,H_2S + 16\,NH_3 + H_3PO_4.$$

Приведенное уравнение описывает минерализацию органического вещества в анаэробных условиях, где процесс бактериальной сульфатредукции является основным и где для окисления органического вещества используется кислород сульфатов. В аэробной среде окисление органического вещества происходит за счет растворенного в воде кислорода и конечными продуктами являются двуокись углерода, фосфат- и нитрат-ионы.

Модельные опыты по окислению органического вещества морского планктона, проведенные в лабораторных условиях, показали, что минерализация описывается уравнениями реакций 1-го порядка. В отличие от умозрительных заключений, скорости аэробной и анаэробной минерализации сопоставимы (Krause, 1959). По данным Б. А. Скопинцева и др. (1964), интенсивность аэробной минерализации только на 10—15% больше, чем в отсутствие кислорода, да и то только в начальный период опытов (2 месяца). В последующем скорости аэробной и анаэробной минерализации выравнивались.

Предложенная Ф. Ричардсом стехиометрическая модель, казалось бы, открывает большие возможности в изучении процессов минерализации органического вещества в водной толще и в осадках. Однако имеются существенные осложняющие моменты, затрудняющие ее использование. Давно замечено, что C-, N- и P-составляющие органического вещества проявляют различную устойчивость в процессах его минерализации. В ходе седиментации разложение взвешенного органического вещества происходит в направлении его обогащения углеродом и обеднения азотом и особенно фосфором. По данным Б. А. Скопинцева (1948, 1950), в составе органического вещества взвеси содержание фосфора убывает в 3 раза быстрее, чем азота. Существует мнение, что на глубинах более 200 *м* в осадках вообще нельзя ожидать накопления заметных количеств органического фосфора (Богданов и др., 1971; Романкевич, 1977). По данным Е. А. Романкевича (1977), полученным при изучении взвеси, с глубиной отбора проб отношения N/C и P/C уменьшаются, причем отношение P/C уменьшается в 1,5—2 раза быстрее по сравнению с N/C. Все эти факты говорят о более интенсивной минерализации и деструкции фосфорных и азотных составляющих органического вещества по сравнению с углеродными.

В силу указанных причин органическое вещество, попадающее на дно и участвующее затем в диагенетических окислительно-восстановительных процессах, изменено тем более, чем большее время занимает процесс седиментации. Поскольку при процессах седиментации в морской воде происходят минерализация и преимущественный выход из органического вещества соединений фосфора и затем азота, то поверхности дна (даже в фиордах, в области шельфа и материкового склона) достигает и в диагенетических процессах принимает участие органическое вещество уже измененного (обедненного фосфором и азотом) состава. С поправкой на минерализацию в наддонной воде для органического вещества таких осадков принимается следующий состав: $(CH_2O)_{106}(NH_3)_9(H_3PO_4)_{0,7-0,2}$ (Almgren et al., 1975, Hartmann et al., 1976). Следует заметить, что указанный состав органического вещества получен расчетом по результатам анализа иловых вод.

За крайне редкими исключениями деструкция и минерализация органического вещества в ходе осадкообразования происходят в аэробных условиях за счет растворенного кислорода наддонной воды и при высоких положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh $\sim$ $\sim+0{,}4$ *в*). На поверхности дна при отсутствии стагнации в придонных слоях воды продолжается минерализация органического вещества в аэробных условиях. Можно предположить, что именно в поверхностном слое осадков на контакте с кислородом наддонной воды процессы аэробного окисления имеют наибольшую интенсивность, на что указывает громадное количество клеток аэробной микрофлоры (сапрофиты), присутствующих в этих осадках (см. главу 14). По оценкам Е. А. Романкевича (1977), в результате процессов деструкции и окисления в поверхностном слое осадков теряется 91—97% органического вещества, достигающего дна. В итоге только $<1\%$ (0,4%, или 85 млн. *т* $C_{орг}$ в год, по оценкам Е. А. Романкевича) органического вещества, ежегодно продуцируемого в океане и поступающего с суши, захоранивается в осадках. Основная масса его растворяется и окисляется в процессах седиментогенеза, значительная часть — в процессах разложения на поверхности дна и в самом верхнем слое осадков.

Таким образом, основной путь разрушения органического вещества в воде и на поверхности осадков океана — аэробная минерализация за счет *кислорода, растворенного в воде. При этом продукты распада и минерализации* органического вещества пополняют запасы биогенных элементов в наддонной воде морей и океанов.

Существенно иначе соотносятся аэробная и анаэробная минерализация органического вещества в толще осадков; здесь основная масса органического вещества претерпевает распад в анаэробных условиях. Причиной этого является неравномерное распределение органического вещества в осадках океанов (табл. 16.3).

Таблица 16.3. Накопление $C_{орг}$ в современных осадках Мирового океана за время голоцена (Гершанович и др., 1974)

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь, *км²* ($n \cdot 10^6$)	Средняя мощность голоценового слоя осадков, *м*	Среднее содержание $C_{орг}$, %	Масса $C_{орг}$ в осадках, *т* ($n \cdot 10^{10}$)
Шельф	26,7	0,8	0,7	22,4
Материковый склон и его подножье	76,5	1,5	1,3	195,0
Ложе океана	257,0	0,05	0,3	5,4

Данные табл. 16.3 взятой нами из работы Д. Е. Гершановича и др. (1974), очень наглядно демонстрируют неравномерное распределение процентных содержаний и особенно абсолютных масс ОВ в голоценовых осадках океана. Более $^2/_3$ площади дна Мирового океана приходится на область ложа, содержание $C_{орг}$ в осадках которого в среднем составляет 0,3%. Результаты исследований окислительно-восстановительных условий и процессов в осадках Тихого и Атлантического океанов, на которых мы остановимся подробнее ниже, показывают, что при таком содержании углерода органического вещества восстановительные процессы в осадках места не имеют. Эти осадки сохраняют окислительную обстановку на всю исследованную толщу; величина Eh их изменяется мало в пределах $+0{,}5 \div +0{,}6$ *в* (Розанов и др., 1972, 1976; Волков и др., 1973; Hartmann et al., 1976). В иловой воде таких осадков сохраняется свободный кислород (до 2,7 *мл/л*) и сохраняют активность нитрифицирующие аэробные микроорганизмы (Pamatmat, 1973; Müller, 1975). Эти осадки, кроме того, в твердой фазе имеют большой резерв активного кислорода, связанного в соединениях четырехвалентного марганца. В этих условиях минерализация органического вещества происходит по схеме аэробного распада.

Имеющиеся в настоящее время фактические данные показывают, что нижним пределом содержания $C_{орг}$, выше которого в осадках океана начинаются диагенетические восстановительные процессы, может быть принято 0,5% (Волков и др., 1973; Rozanov, 1979). При более высоких концентрациях органического вещества в осадках наблюдаются уже следы начала восстановительных процессов, показывающие, что кислород в иловой воде, а также и в активной форме (соединения четырехвалентного марганца) в осадках отсутствует. Спорадически, в отдельных слоях толщи отложений появляются следы деятельности анаэробных сульфатредуцирующих бактерий — небольшие количества восстановленных соединений серы (производных бактериального H_2S). В осадках морей (Средиземное, Тирренское) восстановительный процесс иногда наблюдается и при меньших концентрациях $C_{орг}$ (Волков и др., 1975, 1977). В толще таких осадков в отсутствие кислорода диагенетические процессы превращения органического вещества протекают уже по схеме анаэробного распада. Интенсивность анаэробного распада органического вещества зависит от его содержания. В осадках с концентрацией $C_{орг} > 1\%$, как правило, наблюдается хорошо развитый интенсивный восстановительный процесс.

Минимальные абсолютные скорости осадкообразования в зоне ложа океана приводят в тому, что абсолютная масса осадков, отлагающаяся здесь, составляет только $\sim$9% от общей массы осадочного материала, поступающего на дно, а масса органического вещества здесь составляет $\sim$2,5% от общей массы органического вещества, захоранивающегося в осадках (см. табл. 16.3). По данным Е. А. Романкевича (1977), в осадках центральных частей ложа океанов захоранивается в Тихом $\sim$3,2%, а в Атлантическом $\sim$13% $C_{орг}$ от общего их количества, захоранивающегося в осадках океанов.

Хотя все эти оценки носят приближенный и ориентировочный характер, они дают верное представление о соотношении масштабов аэробного и анаэробного путей распада органического вещества в диагенезе. Главная масса органического вещества, захоранивающаяся в осадках океана (не менее 90% от общего), в диагенетических постседиментационных процессах претерпевает анаэробный распад и минерализацию.

Таким образом, окислительному аэробному распаду в осадках океана подвержена очень незначительная часть органического вещества. При таких ничтожных концентрациях ($<0{,}3\%$ $C_{орг}$) в сильно окислительных условиях толщи пелагических осадков океана распад органического вещества не в состоянии изменить физико-химических условий среды (режим Eh и

pH); не происходит в результате распада органического вещества и каких-либо заметных изменений в химическом составе иловых вод пелагических окисленных осадков. Невысокое содержание органического вещества и его крайне высокая степень метаморфизации еще в водной толще приводит к тому, что даже на поверхности пелагических глубоководных красных глин Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана количество аэробной микрофлоры ничтожно (Беляев и др., 1976; см. также главу 14 настоящей книги).

В условиях окислительного диагенеза органическое вещество изменяется и сгорает под воздействием свободного кислорода иловой воды и активного кислорода твердой фазы осадков, не оставляя заметных следов ни в составе иловых вод, ни тем более в твердой фазе осадков. По мнению Е. А. Романкевича (1976), в толще окисленных осадков ложа океана органическое вещество показывает глубокую стадию преобразования. В групповом составе органического вещества преобладают гуминовые кислоты, а в нижних горизонтах колонок исчезают и они, превращаясь в нерастворимые гумины. Белковоподобные соединения присутствуют в следовых количествах только в поверхностном слое осадков (0—5 *см*). Связанные аминокислоты присутствуют во всей толще осадков. По всей вертикали окисленных осадков присутствуют углеводы; в их составе доминируют (92—96%) водонерастворимые полисахариды. В составе липидов преобладают малополярные, полярные почти отсутствуют.

Следует заметить, что сравнительное постоянство в содержании основных групп в составе органического вещества по вертикали (кроме белковоподобных соединений) пелагических осадков наблюдается на фоне значительного уменьшения всего органического вещества с глубиной в толщу осадков. Это уменьшение наиболее резко выражено в самых верхних слоях (5—10 *см*), иногда продолжается до глубины 50 *см*. Сравнение содержания $C_{орг}$ в поверхностном слое пелагических осадков со средневзвешенными по колонкам показывает, что *в верхних слоях окисленных осадков минерализуется* до 50—75% органического вещества, поступающего в осадки (Романкевич, 1976; Волков и др., 1974).

В окислительной среде пелагических осадков океана при аэробном разложении органического вещества конечными продуктами являются двуокись углерода, фосфат- и нитрат-ионы. Представляется интересным проследить их судьбу в условиях пелагических осадков и иловых вод.

Выделяющаяся при разложении органического вещества углекислота, поступая в иловую воду, прежде всего должна увеличивать щелочной резерв. Однако в пелагических красных глинах и в карбонатных осадках пелагиали заметного увеличения общей щелочности иловых вод, как правило, не наблюдается. Значительно чаще в этих осадках наблюдается обратный эффект — уменьшение общей щелочности иловых вод, сопровождаемое уменьшением величины pH. Это явление в пелагических осадках океана замечено давно. Детальное изучение этого эффекта проведено С. В. Бруевичем (1973), им же дано исчерпывающее объяснение происходящих явлений. По мнению С. В. Бруевича, причинами понижения щелочного резерва являются кислая природа гидратированной двуокиси марганца и адсорбция карбонатного иона (CO_3^{2-}) гидроокисями железа и марганца, коллоидными минералами глин. При адсорбции бикарбонатов иловой воды, когда щелочность резко понижена (до величины <1 *мг-экв/л* против 2,5 в придонных слоях воды), величина pH также падает до 7 и ниже, так как адсорбция сопровождается освобождением свободной CO_2, т. е. адсорбируется не ион HCO_3^-, а ион CO_3^{-2}.

Разложение органических соединений фосфора в условиях окислительной среды пелагических осадков также не приводит к увеличению его со-

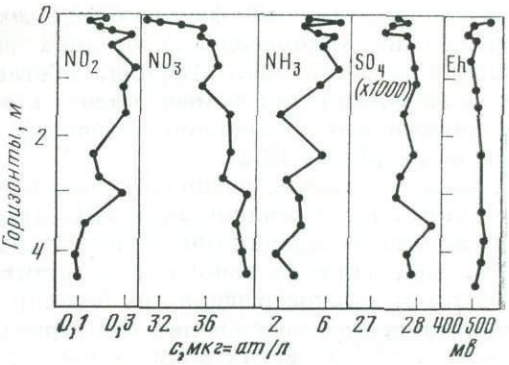


Рис. 16.1. Неорганические соединения азота, сульфаты и величина Eh в колонке осадков центральной части Тихого океана к юго-востоку от Гавайских островов (Müller, 1975)

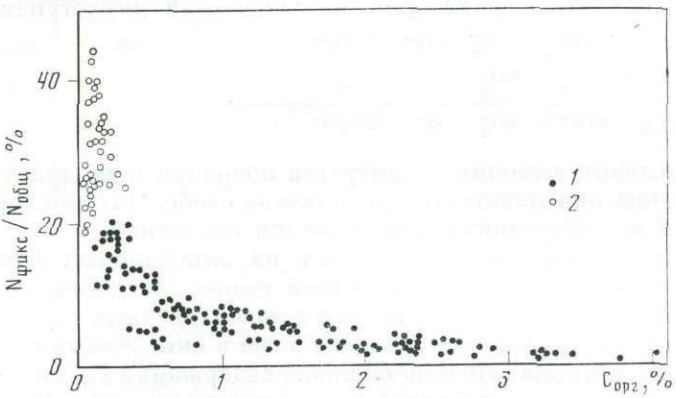


Рис. 16.2. Зависимость содержания аммонийного азота в решетке глинистых минералов ($N_{фикс}/N_{общ}$) от содержания углерода органического вещества (Müller, 1975)

1 — материковый склон северо-западной Африки; *2* — центральная часть Тихого океана

держания в иловых водах. Во-первых, реакционноспособный органический фосфор если и поступает в пелагические осадки океана, то в незначительных, практически незаметных, количествах. Во-вторых, выделяющийся в иловую воду фосфат-ион сразу же связывается гидроокисью железа, в изобилии присутствующей в пелагических осадках. Данные по содержанию фосфата в иловых водах пелагических осадков показывают, что его концентрация сопоставима или ниже содержания в придонных водах (Валяшко и др., 1973; Волков и др., 1974; Berner, 1973).

Как следует из данных П. Мюллера (Müller, 1975, 1977), в пелагических окисленных осадках в составе иловых вод основной формой азота являются нитраты; нитриты обнаруживаются в незначительных количествах, аммоний присутствует в переменных количествах (рис. 16.1). Присутствие нитратов в иловых водах окисленных осадков отмечалось и ранее (Rittenberg et al., 1955; Тихий океан. Химия Тихого океана, 1966), однако П. Мюллером впервые приводится систематический материал, позволяющий проследить динамику поведения соединений азота в толще окисленных осадков.

В результате исследований окисленных осадков центральной части Тихого океана и материкового склона северо-западной Африки было установлено, что основными формами азота являются не только органические формы, но и аммонийный азот, входящий в решетку глинистых минералов (фиксированный азот). Аммоний в обменном комплексе глин имеет подчиненное значение. Содержание фиксированного азота в осадках прямо зависит от

содержания глинистой фракции (<2 *мкм*). Поэтому концентрация его в пелагических тихоокеанских осадках выше, чем в осадках материкового склона северо-западной Африки, обогащенных органическим веществом. В балансе соединений валового азота в окисленных осадках Тихого океана аммонийный азот, входящий в решетку глинистых минералов, составляет от 20 до 45% (рис. 16.2).

При рассмотрении возможных источников появления аммония в иловых водах окисленных осадков океана П. Мюллер (Müller, 1975) отдает предпочтение не минерализации органического азота, а выходу его из решетки глинистых минералов (в основном из иллита) в результате обмена на калий. По-видимому, такое решение не бесспорно, так как по вертикали колонок уменьшается как содержание фиксированного N, так и $N_{орг}$. Нитриты и нитраты в иловых водах появляются в результате окисления аммиака при участии бактерий-нитрификаторов по следующей двухступенчатой схеме:

$$NH_4^+ + OH^- + 1{,}5\,O_2 \rightarrow NO_2^- + H^+ + 2\,H_2O$$

$$NO_2^- + 0{,}5\,O_2 \rightarrow NO_3^-$$

$$NH_4^+ + 2\,O_2 + OH^- \rightarrow NO_3^- + H^+ + 2H_2O$$

Процесс окисления аммония до нитратов подразумевает присутствие в толще пелагических окисленных осадков океана свободного кислорода и нитрифицирующих микроорганизмов в активном состоянии.

В результате описанных процессов из минеральных форм биогенных элементов только аммоний имеет во всей толще окисленных отложений содержание в иловых водах, в том числе и в поверхностных горизонтах, более высокие, чем в наддонной воде. Однако даже в окисленных осадках поверхностные слои имеют значительно бо́льшие содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в иловых водах, чем в наддонной глубинной воде (Старикова и др., 1974).

В целом аэробное окисление органического вещества в пелагических осадках не приводит к существенным изменениям иловых вод; по данным О. В. Шишкиной (1972), они сохраняют морской тип (табл. 16.4), присущий наддонной воде океана. Ниже будет показано, что и в минеральной части осадков не происходит заметных изменений.

В осадках шельфа и материковых окраин океана, а также в окраинных и внутренних морях, где содержание органического вещества значительно выше, чем в пелагиали океанов, и изменяется от >0,5 до 20% $C_{орг}$ и в некоторых случаях несколько более, распад и минерализация его в осадках имеют принципиально другое значение и приводят к значительным изменениям как самих осадков, так и заключенных в них иловых вод. В результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих в осадках, содержание органического вещества по вертикали отложений уменьшается. Значительно более высокие абсолютные скорости осадкообразования и наличие обильной микрофлоры даже в глубоких горизонтах осадков приводят к тому, что процесс разложения органического вещества растягивается на многие метры отложений и кажется более медленным, чем в пелагиали. Однако в расчете на временну́ю шкалу и абсолютные массы распадающегося органического вещества это, по-видимому, не так.

К оценке расхода органического вещества в ходе диагенетического распада существуют различные подходы. В первом — оценивается убыль содержания $C_{орг}$ или $N_{орг}$ в нижних горизонтах исследуемой колонки по сравнению с содержанием в поверхностном слое, принимаемым за исходное (Emery, Rittenberg, 1952; Старикова, 1956; Лисицын, 1955). Такой подход подразумевает, что условия осадкообразования и исходная концентрация органического вещества во время отложения исследуемых осадков не изменялись. Очевидно, это не так, и в этом слабость указанного способа.

Таблица 16.4. Характеристика различных типов иловых вод, содержащихся в осадках разного типа (Шишкина, 1972)

Характеристика *химического состава* иловых вод	Тип воды					
	«Морской» (Cl—Na—SO_4—Mg)			хлоридно-щелочной *	хлоридно-натрий-кальциевый *	Морская вода (наддонная)
	тип вмещающих осадков					
	океанские			морские		
	красные глины	известковые	глинистые	глинистые, диатомовые, обогащенные органическим веществом	новоевксинские глины	
Общая минерализация, *г/кг*	35	35	35	35	15	35
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	280—303	282—306	275—300	249	266	293
$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	0,133—0,153	0,137—0,158	0,121—0,142	0,007	0,009	0,139
Alk, *мг-экв/кг*	0,4—2,9	0,8—2,6	2,9—9,1	42,8	2,3	2,5
$\frac{Na^+}{Cl^-}$	0,553—0,570	0,560—0,581	0,561—0,574	0,559	0,468	0,555
$\frac{K^+}{Cl^-}$	0,022—0,031	0,020—0,030	0,024—0,028	0,022	0,022	0,020
NH_4^+, *мг/кг*	0,5—3,0	0,3—3,9	3,6	52,0	91,7	0,5
$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	0,019—0,023	0,017—0,024	0,019—0,022	0,014	0,104	0,021
$\frac{Mg^{2+}}{Cl^-}$	0,059—0,065	0,056—0,066	0,057—0,067	0,060	0,031	0,067
$\frac{Na^+}{K^+}$	18—28	19—29	20—23	26	117	28
$\frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	0,30—0,36	0,27—0,38	0,30—0,35	0,23	3,26	0,31

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

Другой способ, предложенный Н. М. Страховым (Страхов, Залманзон, 1955), основывается на определении затрат органического вещества, пошедшего на восстановление окисленных форм марганца, железа и серы в изучаемых осадках (Страхов, 1962, 1972, 1976; Бордовский, 1964; Розанов и др., 1976). Этот способ, учитывающий изменения в поступлении органического вещества во времени, является более корректным. Однако и он не лишен недостатков, так как неприменим к окисленным пелагическим отложениям. Кроме того, он подразумевает стехиометрию в расходе органического вещества на восстановительный процесс, что, видимо, дает несколько заниженные результаты.

Следует заметить, что оба способа расчета дают сравнительно близкие результаты. Так, по данным К. Эмери и С. Риттенберга (Emery, Rittenberg, 1952), для прибрежных осадков Калифорнии в верхнем метре отложений в среднем распадается до 50% органического вещества. По Н. Д. Старико-

вой (1956), для осадков Берингова моря в верхнем метре отложений уменьшение $C_{орг}$ составляет 20%, затем распад органического вещества замедляется и в следующих трех метрах $C_{орг}$ падает на 4% в каждом. По данным О. К. Бордовского (1964), для осадков того же Берингова моря, полученных с учетом расхода на восстановление и сульфидизацию реакционноспособного железа по методу Н. М. Страхова, затраты органического вещества составляют от 18 до 46%. По Н. М. Страхову (1972), расход $C_{орг}$ на восста-

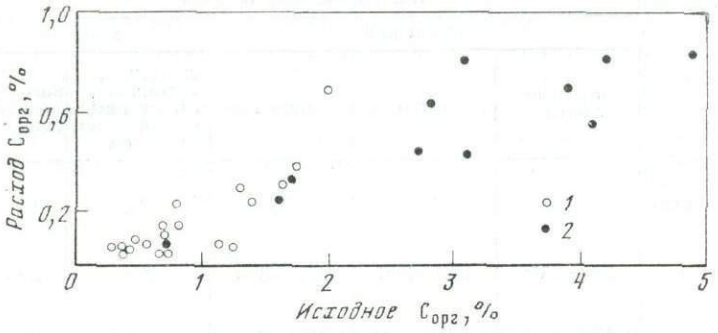


Рис. 16.3. Зависимость расхода органического вещества на восстановительные процессы диагенеза от исходного содержания $C_{орг}$ в осадках

1 — данные Н. М. Страхова (1972); *2* — данные А. Г. Розанова и др. (1976)

новительный процесс в осадках северо-западной части Тихого океана изменяется от 13 до 35% от исходного.

Аналогичный расчет для восстановленных осадков Калифорнийского залива дает расход $C_{орг}$ от 16 до 46%, а для осадков прикалифорнийского района открытого океана от 10 до 20% $C_{орг}$ от исходного содержания (Розанов и др., 1976). Общая закономерность заключается в том, что абсолютный расход $C_{орг}$ в процентном выражении на восстановительные процессы в осадках тем выше, чем выше исходное содержание органического вещества в осадках (рис. 16.3).

Изучение изменения группового состава органического вещества в осадках окраин океана, содержащих повышенное количество $C_{орг}$, не дало до сих пор исчерпывающих результатов, но в общих чертах этот вопрос достаточно освещен (Бордовский, 1964; Романкевич, 1974, 1976, 1977; Артемьев, 1976).

Основой органического вещества в таких осадках являются гуминовое вещество и нерастворимые гумины. В осадках с достаточно хорошо развитым восстановительным процессом (северо-западная часть Тихого океана) в 5—8-метровых слоях, отвечающих времени осадконакопления 100—200 тыс. лет, содержание нерастворимых гуминов практически не увеличивается, можно говорить лишь о тенденции к увеличению с глубиной. Наоборот, процесс гумификации выражен достаточно отчетливо, содержание суммы гуминовых и фульвовых кислот возрастает по колонкам с 18—19 до 36—38% от общего органического вещества. Содержание белковоподобных веществ изменяется мало, они в количествах 0,2—0,6% от общего органического вещества присутствуют от поверхности дна до горизонтов 6—8 *м*. Сумма аминокислот в составе органического вещества вниз по колонке отчетливо уменьшается. С этим, видимо, связано и увеличение по вертикали осадков отношения C/N в составе органического вещества. Общей закономерностью распределения углеводов в колонках осадков является уменьшение их по вертикали. Наиболее резко падение содержания углеводов происходит в верхних 50—100 *см* осадков. Основу углеводов составляют водо-

нерастворимые полисахариды. Однако в восстановительных условиях с глубиной растет содержание водорастворимых полисахаридов за счет деструкции водонерастворимых.

Содержание свободных липидов в восстановленных осадках склона уменьшается по вертикали осадков примерно в 1,5 раза. Общее направление превращения липидов — увеличение в их составе нейтральных и малополярных соединений.

В восстановительных осадках, обогащенных органическим веществом, наблюдается (Романкевич, 1976) следующий ряд уменьшения лабильности отдельных групп органического вещества: углеводы—аминокислоты—липиды—гуминовые кислоты—гумины.

Наиболее ярко процессы деструкции и минерализации органического вещества проявляются в окраинных осадках океана и морей при изучении состава иловых вод.

Организация и начало систематического исследования иловых вод современных осадков связаны с именем С. В. Бруевича. Начиная с работ по изучению осадков Каспийского моря, выполненных в 1930-х годах (Бруевич, Виноградова, 1940а, б), исследования иловых вод были в первую очередь направлены на изучение биогенных элементов (минеральные формы C, N, P и Si). Позже под руководством С. В. Бруевича были начаты систематические исследования элементов основного солевого состава и органического вещества иловых вод (Шишкина, 1955; Старикова, 1956б). К настоящему времени накоплен большой фактический материал, который в части основного солевого состава иловых вод, метаморфизации и типизации его обобщен О. В. Шишкиной (1972). Не имея возможности подробно разбирать работы по изучению закономерностей распределения биогенных элементов в иловых водах, следует отметить, что наибольший вклад здесь внесен работами Е. Д. Зайцевой (1954а,б; 1959), в том числе и совместно с С. В. Бруевичем (Бруевич, Зайцева, 1964).

В результате проведенных исследований было установлено, что иловые воды даже поверхностных слоев осадков значительно обогащены биогенными элементами и растворенным органическим веществом по сравнению с наддонной морской водой, а степень обогащения в общем связана с содержанием органического вещества в твердой фазе осадков и объясняется распадом и деструкцией последнего в анаэробной среде.

При изучении метаморфизации основного солевого состава было установлено, что главным процессом, ответственным за изменения, происходящие в ходе диагенетического превращения иловых вод, является процесс бактериальной сульфатредукции. Была обнаружена хорошо выраженная зависимость возрастания щелочного резерва иловых вод от интенсивности уменьшения сульфата, расходуемого при восстановлении органическим веществом по реакции

$$SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S.$$

Возрастание щелочного резерва (следовательно, и концентрации CO_3^{2-}-иона в иловой воде) приводит к выпадению $CaCO_3$ и уменьшению содержания Ca^{2+} в иловой воде. Именно в этом заключена сущность превращения иловой воды морского типа в воду хлоридно-щелочного типа, характеристика которой приведена в табл. 16.4.

В последние годы выполнен ряд работ, позволяющих глубже проникнуть в механизм анаэробной минерализации органического вещества в ходе диагенеза осадков окраин океана и в морях, обогащенных органическим веществом. С учетом того, что в основе анаэробной минерализации органического вещества лежат процессы бактериальной сульфатредукции, и на основании

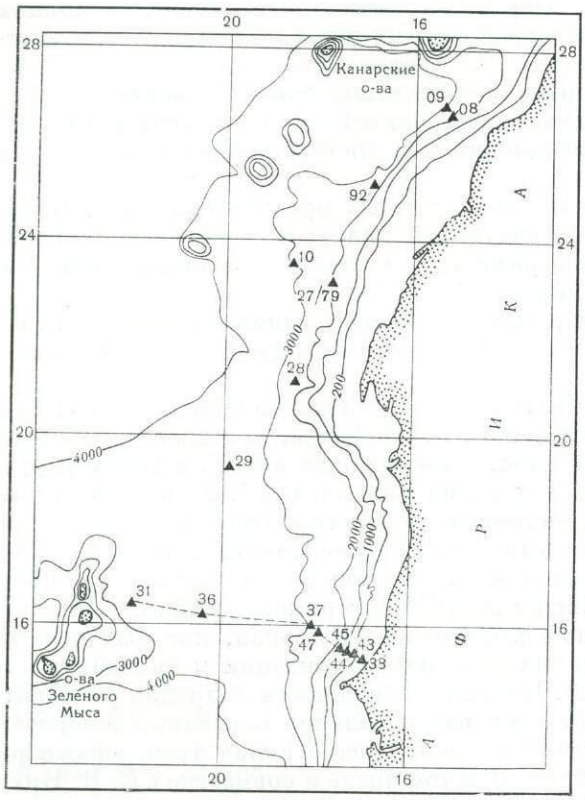


Рис. 16.4. Схема расположения станций в районе материкового склона северо-западной Африки (Hartmann et al., 1976)

стехиометрической модели анаэробного окисления органического вещества было показано, что от интенсивности процесса восстановления сульфатов зависит содержание всей биогенной триады (C, N, P) в иловых водах. Наиболее полно это изложено в работе М. Хартмана и др. (Hartman et al., 1976), материал которой был получен при изучении осадков и иловых вод Атлантического океана в районе материкового склона северо-западной Африки. Район работ и местоположение станций показаны на рис. 16.4. Результаты исследования приведены на рис. 16.5—16.7.

На рисунке 16.5 справа от ординаты показано увеличение общей щелочности иловых вод в зависимости от уменьшения сульфатов в связи с бактериальной сульфатредукцией. Эта зависимость не является оригинальной. Как уже упоминалось, аналогичная зависимость (SO_4^{2-}/Cl^-—Alk/Cl^-) была установлена ранее О. В. Шишкиной (1972). Слева от ординаты показано уменьшение содержания Ca^{2+} с уменьшением сульфатов и ростом общей щелочности иловых вод. По расчетам авторов, концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} находятся в равновесии с кальцитом ($CaCO_3$).

На рисунках 16.6 и 16.7 показано, что в иловых водах концентрации аммония и фосфатов также связаны с сульфатредуцирующим процессом. Между NH_4^+- и PO_4^{3-}-ионами и концентрацией сульфатов в иловой воде прослеживается явная обратная зависимость. Наличие хорошо выраженной взаимосвязи между биогенными элементами — минеральными формами разложения органического вещества — и поведением сульфатов в иловых водах является доказательством действенности механизма анаэробного окисления органического вещества за счет сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий. Это является еще одним доказательством того, что основным процессом раннего диагенеза осадков, богатых органическим веществом, является сульфатредуцирующий процесс.

Помимо процессов анаэробной минерализации органического вещества, сопровождаемой накоплением биогенных элементов в минеральных формах (HCO_3^-, NH_4^+, HPO_4^{2-}), в результате бактериальных, ферментативных и химических превращений параллельно и одновременно происходит выделение в раствор продуктов неполного окисления органического вещества осадков — растворенного органического вещества, также накапливающегося в иловых водах анаэробных осадков. О масштабах этого процесса можно судить по

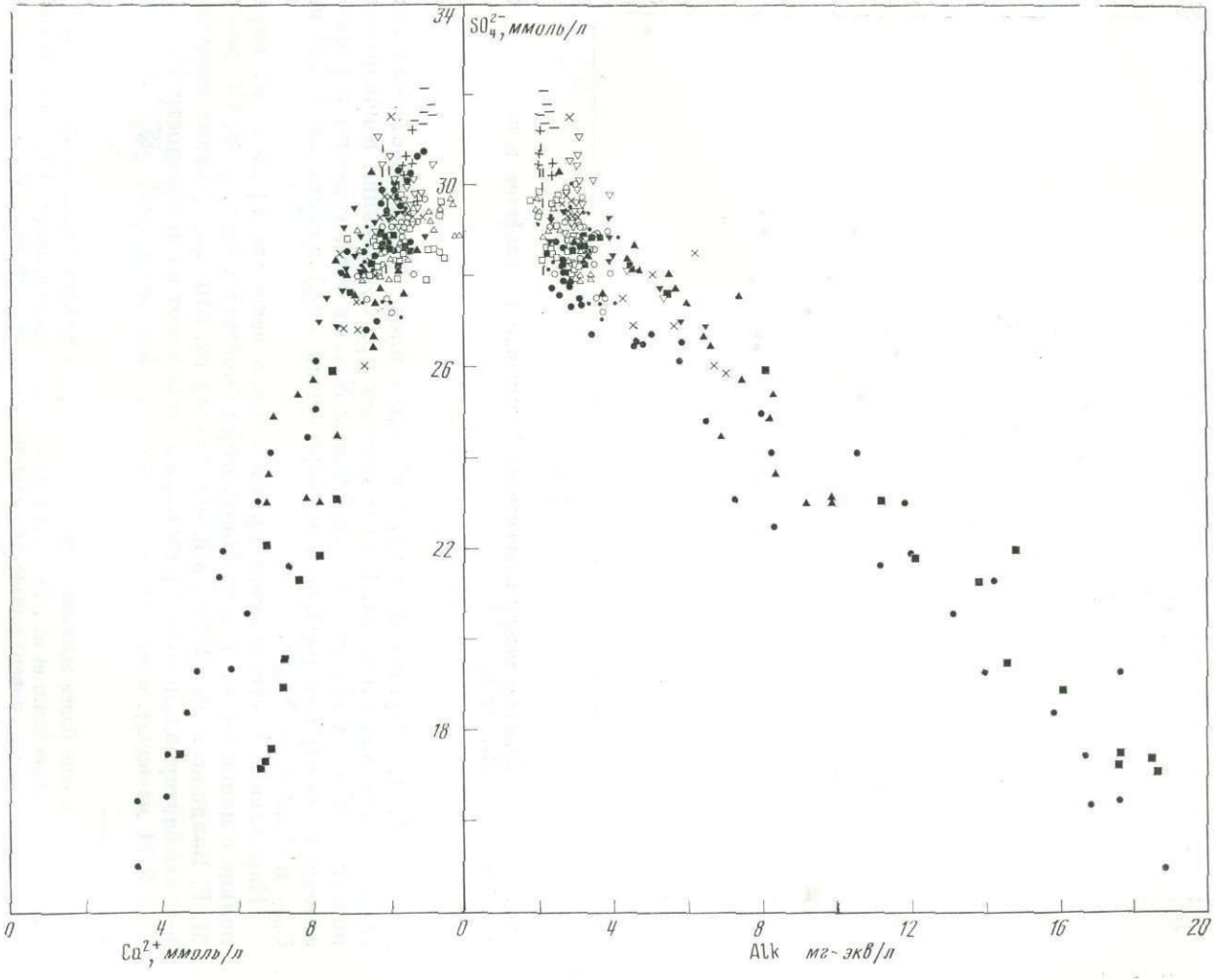


Рис. 16.5. Концентрация *щелочного резерва*, кальция и сульфатов в иловых водах (Hartmann et al., 1976)

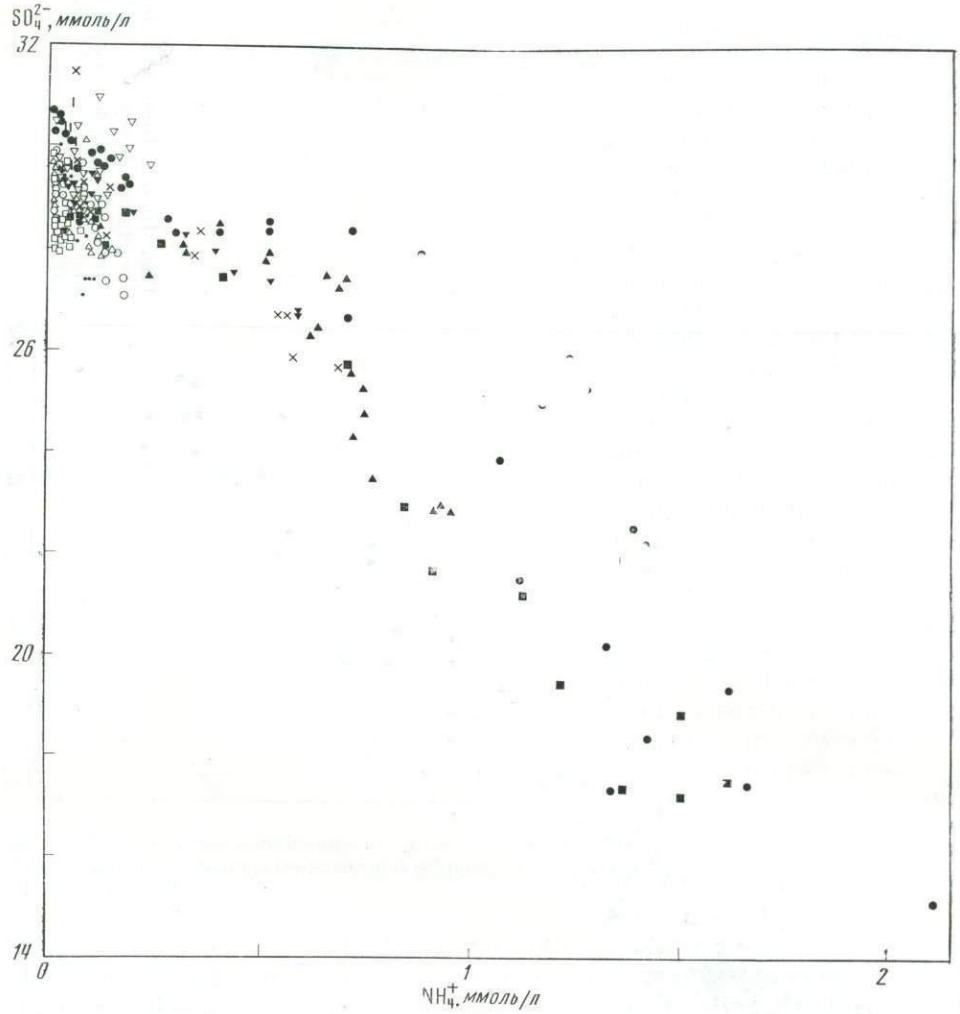


Рис. 16.6. Соотношение между концентрацией аммония и сульфатов в иловых водах (Hartmann et al., 1976)

данным Н. Д. Стариковой и др. (1974) для иловых вод восстановленных осадков Японского желоба. В этих осадках при содержании в поверхностных иловых водах 11,4 *мг/л* $C_{орг}$ и 2,6 *мг/л* $N_{орг}$ их количества по вертикали отложений быстро возрастают и на горизонтах ~6,5 *м* составляют 120 *мг/л* $C_{орг}$ и 12,2 *мг/л* $N_{орг}$ [1].

Накопление растворенного органического вещества происходит параллельно с накоплением минеральных форм биогенных элементов. По данным М. Г. Валяшко и др. (1973), в иловых водах ст. 6163 содержание неорганического бактериального углерода ($C_{неорг}$) составляет на поверхности 44,3 *мг/л* (Alk 3,71 *мг-экв/л*), а на горизонте ~6,5 *м* 550 *мг/л* (Alk 45,6 *мг-экв/л*).

[1] Известны и еще более высокие концентрации $C_{орг}$ в иловых водах. По данным А. Ниссенбаума (Nissenbaum et al., 1972), в иловых водах осадков залива Саанич на горизонтах 26—35 *м* под поверхностью дна обнаружено 146—148 *мг/л* $C_{орг}$.

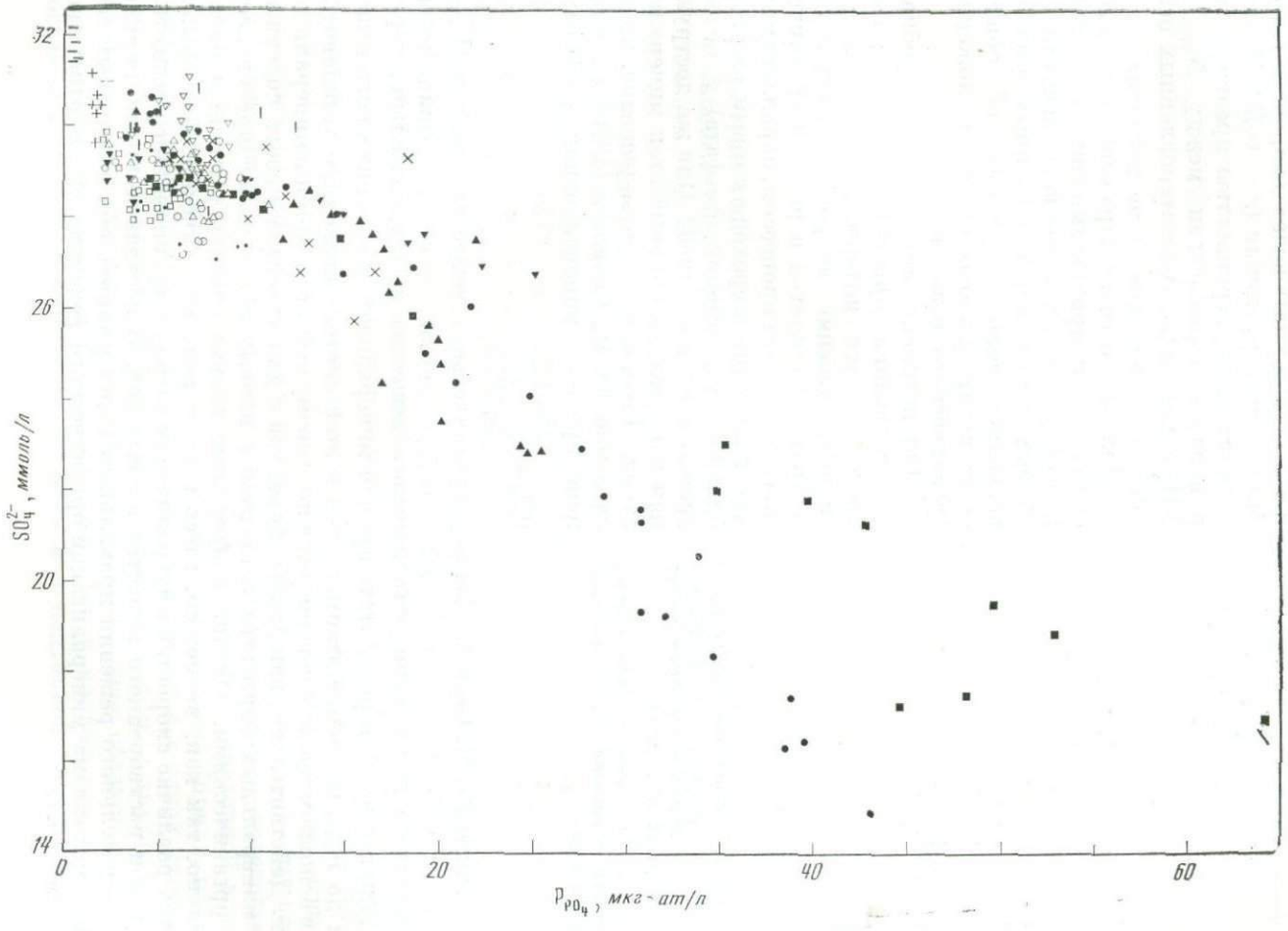


Рис. 16.7. Соотношение между концентрацией фосфатов и сульфатов в иловых водах (Hartmann et al., 1976)

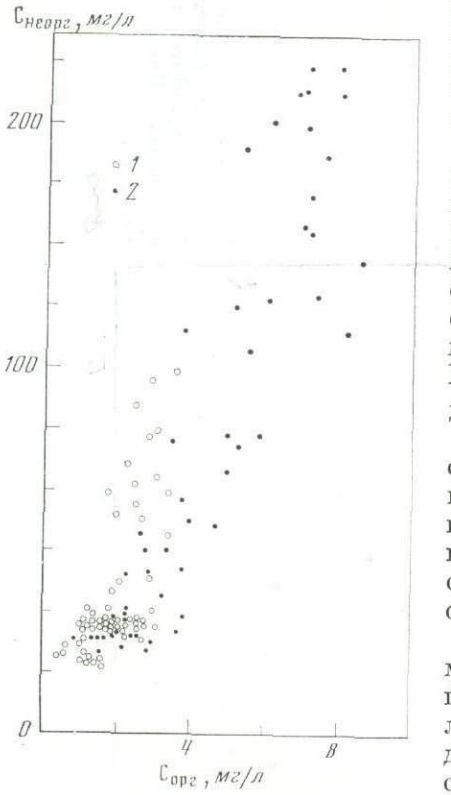


Рис. 16.8. *Соотношение между растворенными органическим и неорганическим углеродом в иловых водах (Hartmann et al., 1976)*

1 — осадки с низким содержанием, *2* — осадки с высоким содержанием $C_{орг}$ в твердой фазе

В результате исследований М. Хартмана и др. (Hartmann et al., 1976) установлена хорошо выраженная корреляция между содержанием в иловых водах углерода органического вещества и углерода неорганического бикарбонатного (рис. 16.8).

Для осадков Атлантического океана, районов шельфа и верхней части материкового склона Африки Ю. М. Сениным (1976) была установлена взаимосвязь $P_{орг}$ и $P_{минер}$ в иловых водах с хорошим коэффициентом корреляции ($r = 0{,}78$). Можно с достаточной уверенностью предполагать и *наличие взаимосвязи между* $N_{орг}$ и NH_4^+ в иловых водах восстановленных осадков, хотя она еще и не доказана.

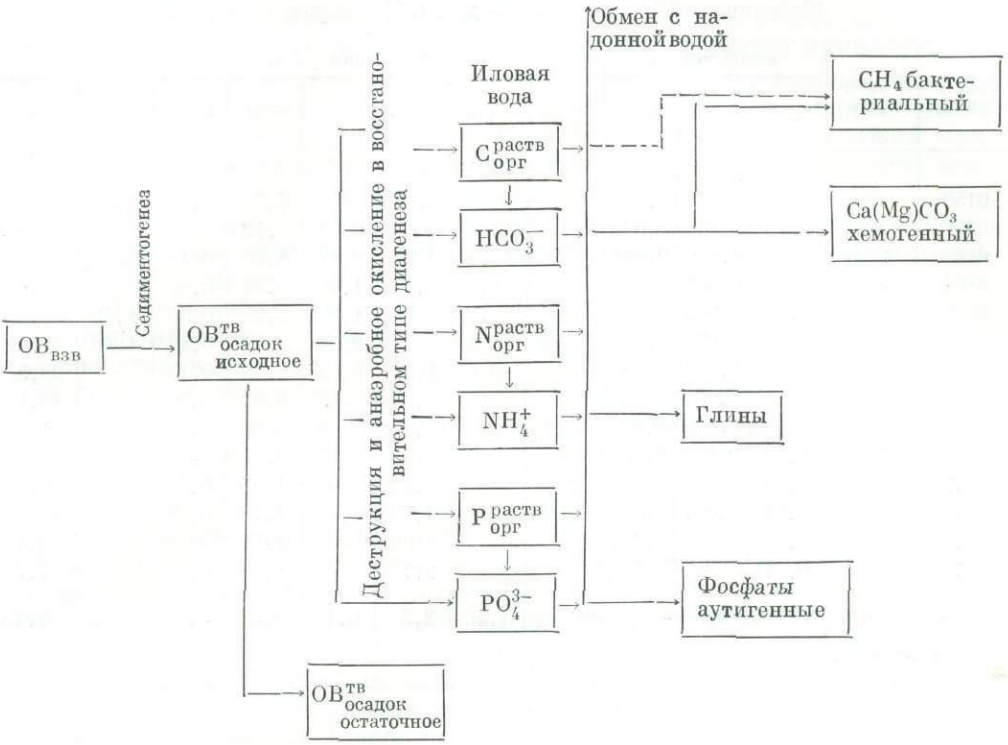
Наличие хорошо выраженных взаимосвязей между продуктами минерализации и деструкции органического вещества в иловых водах восстановленных осадков позволяет поставить вопрос об общей схеме механизма анаэробного разложения органического вещества.

Для познания механизма анаэробной минерализации органического вещества представляется интересным и небезразличным решение вопроса, является ли деструкция (переход в раствор органического вещества) процессом, параллельным минерализации (переход в иловый раствор бикарбоната, аммония, фосфата) и не зависящим от последней? Или же деструкция обязательный первый этап минерализации? Возможно и третье решение, предлагаемое Ю. М. Сениным (1976) на примере процесса минерализации фосфора:

$$P^{тв}_{орг} \begin{cases} \xrightarrow{(1)} P^{ив}_{орг} \\ \xrightarrow{(2)} P^{ив}_{мин} \end{cases}$$

По мнению Ю. М. Сенина, фосфор органического вещества осадков ($P^{тв}_{орг}$) переходит в фосфат иловой воды ($P^{ив}_{мин}$) двумя путями: одна часть в результате деструкции органического вещества и, следовательно, через $P^{ив}_{орг}$, другая часть в результате прямой минерализации органического вещества до $P^{ив}_{мин}$. Изучение взаимосвязей в этой системе позволило установить, что в основном процесс совершается по второму пути, т. е. прямой минерализацией. Действительно, как для фосфора, так и для углерода и азота содержание минеральных форм этих элементов в иловых водах резко преобладает над органическими. Однако вопрос этот нельзя считать решенным окончательно, так как, возможно, здесь играют роль кинетические факторы, а именно различие скоростей минерализации твердого органического вещества осадков и растворенного вещества иловых вод. В настоящее время впредь до окончательного решения правильным будет принять оба возможных варианта механизма минерализации органического вещества, что и отражено на схеме 16.1.

Схема 16.1. Общая схема превращений органического вещества в восстановительном диагенезе современных осадков



Рассмотрим теперь, какова судьба продуктов диагенетической деструкции и минерализации органического вещества осадков.

Элементы, прижизненно накапливающиеся в планктоне, попадая в донные отложения в составе органической взвеси, в диагенезе ведут себя единым образом. В толще отложений в результате диагенетических процессов осадки обедняются органическим веществом в целом и каждым из составляющих его элементов в отдельности. Для восстановленных осадков Японского профиля (ст. 6159—6162, см. рис. 3.1 и 3.2) степень обеднения твердой фазы в пределах изохроничного слоя ~200 тыс. лет составляет в среднем для $C_{орг}$ около 20% от исходного (поверхностный слой), для фосфора ~25%, для иода ~65% (Volkov, 1975). Расчет для азота невозможен из-за малочисленности данных.

В ходе бактериального и химического разложения в иловую воду осадков переходят органические и минеральные соединения C, N, P, J и других элементов. Концентрации органических C, N, P, J и HCO_3^-, NH_4^+, HPO_4^{2-} и J^- даже в иловой воде верхнего слоя отложений во много раз превышают их содержание в наддонной воде (табл. 16.5) С углублением в толщу осадков концентрации этих элементов в иловых водах значительно возрастают. Таким образом, высокие концентрации (по сравнению с наддонной водой) перечисленных элементов в их органических и минеральных формах, наблюдаемые *в поверхностных слоях отложений, складываются, с одной стороны*, в результате разложения органического вещества in situ, с другой — поддерживаются за счет миграции из более глубоких слоев осадков.

Сравнение содержания биогенных элементов в иловых водах поверхностного слоя восстановленных осадков и в наддонной воде показывает

Таблица 16.5. Содержание биогенных элементов в твердой фазе и иловых водах верхнего слоя осадков Японского профиля (Валяшко и др., 1973; Павлова, Шишкина, 1973; Старикова и др., 1974; Волков и др., 1974)

Номер станции	Глубина, *м*	Содержание в осадках				Содержание в иловых водах, *мг/л*						
		$C_{орг}$, %	$N_{орг}$, %	P, %	J, 10^{-3}%	$C_{орг}$	Alk *	$N_{орг}$	N_{NH_4}	P_{PO_4}	J	Si
6159	193	0,50	—	0,086	7,5	—	4,13	—	7,28	1,29	1,66	26,0
6158	490	1,68	0,182	0,068	18,8	13,9	3,00	0,83	2,19	—	0,42	28,8
6160	1260	1,60	0,126	0,061	18,9	10,1	4,74	0,82	4,90	0,18	0,51	16,0
6161	2020	1,03	0,092	0,057	—	11,0	3,36	1,46	1,34	0,35	—	22,8
6262	4110	2,03	0,245	0,056	39,8	13,3	3,99	1,39	2,22	0,40	1,10	29,8
6163	7360	0,92	0,172	0,053	17,2	11,4	3,71	2,51	2,73	0,49	1,10	33,3
6164	5300	0,79	0,113	0,058	—	10,6	2,46	2,04	1,85	0,13	—	23,5
6168	5990	0,63	0,089	0,059	—	—	2,68	—	0,92	0,05	—	16,4
6167	6010	0,63	0,092	0,059	7,1	—	2,60	—	1,30	0,03	0,29	11,9
6171	5935	0,61	0,103	0,059	—	—	2,75	—	0,31	—	—	14,0
6172	6180	0,29	—	0,054	3,2	—	2,72	—	1,95	0,05	0,020	10,5
6174	5915	0,27	0,067	0,066	2,1	4,6	2,73	0,88	2,18	0,03	0,16	10,9
6176	5550	0,14	—	0,334	—	—	3,08	—	2,21	Следы	—	8,4
6177	5400	0,31	—	0,242	—	—	2,73	—	1,03	0,02	—	7,7
Глубинные воды Тихого океана (среднее):						1,26	2,5	0,1	0,5	0,08	0,05	4,2

* Alk в *мг-экв/л*.

неизбежность перехода их из осадков в наддонную воду из-за существующих высоких градиентов концентрации.

Количественная оценка обмена биогенными элементами между восстановленными осадками и наддонной водой представляет, безусловно, очень большой интерес. Все проводившиеся до настоящего времени попытки такого рода носят приближенный характер. Существует и описано несколько методических решений этого вопроса, предложенных для разных элементов биогенной группы. Для этого были использованы расчеты исходя из уравнения диффузии и градиентов концентрации фосфатов в иловых водах (Шишкина, 1971), а также аммония (Hartmann et al., 1976). Расчет обмена углеродом и серой был проведен Н. М. Страховым (1972) исходя из баланса восстановительного процесса в осадках. Обмен фосфором для осадков Японского разреза был рассчитан нами по величине уменьшения содержания фосфора в твердой фазе (Волков и др., 1974). Наконец, экспериментальные данные по скорости обмена N, P и S были получены при модельных опытах (in situ) в осадках фиордов (Hallberg et al., 1972).

Приближенный характер имеют также данные по масштабам обмена на границе дно—наддонная вода, основанные на балансовых расчетах. По мнению Е. А. Романкевича (1977), на поверхности осадков распадается и возвращается в наддонную воду в год 0,9—2,9 млрд. *т* $C_{орг}$, 200—300 млн. *т* $N_{орг}$ и 10—30 млн. *т* $P_{орг}$. Г. Н. Батурин (1978) оценивает массу фосфора, возвращаемого из осадков в наддонную воду, величиной 2,5 млн. *т* P/*год*. Однако и последняя величина огромна, она выше количества фосфора, ежегодно приносимого в океан реками (1,5 млн. *т* P/*год*). В целом в наддонную воду с поверхности возвращается бóльшая часть продуктов полного и неполного распада органического вещества от общего его количества, поступающего на поверхность дна.

16.2. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ДИАГЕНЕЗЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

Основой процесса, приводящего к образованию всех промежуточных и конечных соединений серы в современных осадках, является микробиологическое восстановление сульфатов. Микробиологическое восстановление сульфатов до сероводорода — основной процесс анаэробной минерализации органического вещества — является начальным звеном последующих микробиологических и химических реакций, происходящих при диагенезе морских и океанских осадков в анаэробных условиях.

Изучение превращений серы в современных морских осадках имеет большое значение для познания геохимии этого элемента в осадочных породах. Образование соединений серы низшей валентности, происходящее в результате микробиологического процесса восстановления сульфатов, и перераспределение аутигенных минералов серы происходят в современных осадках в ранней стадии диагенеза и затем в значительной мере наследуются осадочными породами. При окислительно-восстановительных процессах диагенеза сера является одним из основных элементов-индикаторов окислительно-восстановительной обстановки осадков. Кроме того, поведение серы в диагенезе, в частности появление свободного сероводорода и сульфидов, накладывает отпечаток на геохимию многих других элементов, а порой и определяет их химическое поведение в современных осадках.

Систематическое исследование в области геохимии серы в современных морских осадках начато Э. А. Остроумовым (1953а, б) на примере Черного моря. В нашей стране все последующие работы проводились при его непосредственном участии и под его руководством. К настоящему времени изучены закономерности образования, превращения и распределения соединений восстановленной и сульфатной серы в донных отложениях различных бассейнов (Охотское и Средиземное моря, Тихий и Индийский океаны). Важные результаты в изучение соединений серы в современных осадках внесены и другими исследователями (Kaplan et al., 1963; Berner, 1964, 1970).

Основным источником сульфатов для процессов сульфатредукции служит иловая вода, пропитывающая осадки. За исключением бассейнов, имеющих сероводородное заражение в наддонной воде, где содержание сульфатов уже в придонных слоях воды несколько понижено, содержание сульфатов в иловой воде верхних горизонтов осадков определяется соленостью вод бассейнов; для океана исходное количество сульфатов в иловой воде составляет 2,7 *г/кг*, или 0,09%, в расчете на серу сульфатов. Морские и океанские осадки помимо иловой воды содержат некоторое количество сульфатов в твердой фазе (Волков, Остроумов, 1960; Волков и др., 1972). При развитом процессе сульфатредукции, когда содержание сульфатов в иловой воде в нижних горизонтах осадков резко уменьшается, в сульфатредуцирующий процесс включаются сульфаты твердой фазы. Это явление, которое в осадках океана практически не наблюдалось, имеет место в осадках внутриконтинентальных и окраинных морей и, в частности, наблюдалось в новоевксинских осадках Черного моря (Остроумов, Волков, 1963, 1964).

Бактериальный сероводород, возникающий в осадках, дает начало ряду промежуточных и стабильных соединений серы в осадках и пропитывающих их иловых водах. При интенсивном процессе сульфатредукции в твердой фазе осадков обнаруживаются кислоторастворимые сульфиды железа и пирит, элементарная сера и органически связанная сера. Кроме того, в твердой фазе осадков практически всегда присутствует некоторое количество сульфатной серы. В иловых водах, пропитывающих осадки, при развитом сульфатредуцирующем процессе находятся свободный сероводород, сульфиты и тиосульфаты, а также большее или меньшее количество растворимых сульфатов.

Свободный сероводород, который в условиях слабощелочной среды иловых вод представлен в океанских осадках главным образом гидросульфид-ионом (SH^-) и только на 15—20% молекулярным H_2S, появляется в осадках после того, как осадки «насыщаются» сероводородом, т. е. происходит полное связывание реакционноспособного Fe с образованием сульфида. Количество свободного H_2S в современных осадках изменяется от нуля до более 100 *мг/л* в зоне восстановленных осадков. В осадках переходных по окислительно-восстановительным условиям свободный H_2S не обнаруживается, хотя содержание восстановленных соединений серы — производных бактериального H_2S — может достигать нескольких десятых процента.

Появление свободного H_2S в осадках или его отсутствие является результирующей двух параллельно протекающих процессов. Первый — это генерация сероводорода при бактериальном процессе восстановления сульфатов воды; второй — связывание сероводорода или его превращение в неорганические и органические производные, главным образом сульфиды железа. Присутствие свободного H_2S свидетельствует о том, что в толще отложений процесс образования H_2S опережает связывание и превращение его.

В северо-западной части Тихого океана у побережья Японии свободный сероводород обнаружен в осадках ст. 6158, 6160, 6162, 6163 (см. рис. 3.1 и 3.2), представленных глинистым илом с примесью алеврита, часто сконцентрированного в виде прослоев. Осадки ст. 6159 и 6161 состоят из более грубого материала, легко промываемого и вентилируемого, и свободного H_2S не содержат, хотя процесс сульфатредукции здесь наблюдается, но более слабый из-за пониженных концентраций органического вещества. Далее в сторону пелагиали в осадках ст. 6164 свободного H_2S также нет (Розанов и др., 1971, см. также Остроумов, Шилов, 1958).

Наиболее высокое содержание свободного H_2S обнаружено на ст. 6160, где оно превышает 150 *мг/л*. Подобное содержание сероводорода выше, чем в осадках Черного моря, где максимальные содержания его, как правило, ниже 100 *мг/л* (Волков, 1960; Остроумов и др., 1961). Этот факт имеет большое значение, если учесть, что столь высокие концентрации H_2S обнаружены в осадках нормально аэрируемого бассейна. Эти данные еще раз подтверждают, что активность восстановительных процессов в морских и океанских осадках (а следовательно, и условия аутигенного минералообразования) не зависит от окислительно-восстановительного режима наддонной воды бассейна, а определяется только специфическими условиями среды, существующими в самом осадке, а именно его восстановительными свойствами, которые связаны с содержанием органического вещества (Страхов, 1959, 1961).

По мере удаления станций, где обнаружен H_2S, от берега максимальные концентрации свободного H_2S в осадках сначала возрастают (ст. 6158—6160), а затем начинают убывать (ст. 6160, 6162, 6163). Распределение H_2S по вертикали колонок в общем всюду одинаково: возрастание до максимальных значений и последующее уменьшение. Однако сероводород в осадках появляется начиная с различных горизонтов толщи отложений: от 15 *см* (ст. 6160) до 170 *см* (ст. 6162).

В восточной части Тихого океана в Калифорнийском заливе свободный H_2S обнаружен в осадках всех глубоководных станций (отсутствует только на ст. 666, глубина 120 *м*). Содержание его в осадках изменяется от $<0{,}1$ до 29 *мг/л*. Появляется в осадках колонок с горизонтов 20—40 *см*. Кстати, следует заметить, что приводимая оценка содержания H_2S $<0{,}1$ *мг/л* означает, что сероводород обнаружен только по запаху. Иодометрически такие концентрации обнаружить не удается. Проведенная впоследствии проверка метода с фотометрическим (по образованию метиленовой синей) окончанием подтвердила, что содержания H_2S в таком случае лежат в пределах 20—80 *мкг/л* (Жабина и др., 1979).

В прибрежных биогенно-терригенных осадках Мексиканского побережья Тихого океана (ст. 668—670) содержание свободного H_2S изменяются по колонкам от $<0{,}1$ до 26 *мг/л*. Распределение его по вертикали осадков имеет те же черты, что и на западном окончании профиля: сероводород появляется в осадках с горизонтов 20—50 *см*, сначала содержание его увеличивается вниз по колонкам, а затем начинает падать. В гемипелагических осадках начиная со ст. 671 свободный H_2S отсутствует.

Распределение свободного сероводорода детально изучено в осадках сероводородной и кислородной зон Черного моря (Волков, 1960; Волков, Пилипчук, 1966). В поверхностном слое (0—2, 0—5 *см*) осадки сероводородной зоны (глубина >200 *м*) всегда содержат свободный H_2S (рис. 16.9). Содержание его может достигать здесь 100 *мг/л*. Зона максимальных концентраций (>12 *мг/л*) охватывает глубоководную часть моря кольцом. Повышенные концентрации H_2S наблюдаются также в осадках раздела восточной и западной халистатических областей моря.

Изучение распределения свободного H_2S в толще осадков сероводородной зоны Черного моря (Волков, 1964) показало, что он присутствует повсеместно в современных, древнечерноморских и верхней части новоевксинских отложений вплоть до гидротроилитового горизонта. Ниже не обнаружен.

Осадки кислородной зоны (глубина <200 *м*) в поверхностном слое (0—5 *см*), как правило, свободного H_2S не содержат, в некоторых случаях сероводород обнаруживается в количествах $<0{,}1$ *мг/л*. Только в одном случае вблизи м. Чауда в северо-восточной части моря на глубине 178 *м* в слое осадков 0—5 *см* было найдено ~ 24 *мг/л* H_2S. Изучение распределения H_2S в толще осадков кислородной зоны показало, что он появляется в нижней части современных — в верхней части древнечерноморских отложений, проникает в позднеповоевксинские осадки и наблюдается в количествах 0,5—2 *мг/л*. Ниже гидротроилитового слоя новоевксинских осадков свободный H_2S не обнаружен (рис. 16.10).

Тиосульфаты и сульфаты являются непременными спутниками процесса сульфатредукции, протекающего в осадках (Волков, 1961).

Появление тиосульфатов и сульфитов в иловых водах осадков, охваченных процессом сульфатредукции, можно рассматривать с двух точек зрения. Прежде всего сульфиты образуются в качестве первого промежуточного продукта при бактериальной редукции сульфатов (Postgate, 1951; Розанова, 1974). Далее процесс бактериального восстановления до сероводорода идет с образованием политионата и тиосульфата по следующей схеме:

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S^{2-}.$$

С другой стороны, тиосульфаты и сульфиты образуются при процессах как бактериального, так и химического окисления сульфидной серы до сульфатов (Less, 1955):

$$S^{2-} \rightarrow S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}.$$

В этих окислительно-восстановительных схемах следует отметить несколько принципиально важных вопросов. Во-первых, элементная сера при бактериальном и химическом метаболизме сернистых соединений появляется только как результат окисления сульфидного иона. Во-вторых, другие промежуточные продукты окислительно-восстановительных процессов серы — тиосульфаты, сульфиты, политионаты — в условиях значений pH, существующих в морской воде и иловых водах, и в присутствии элементной серы, всегда имеющейся в восстановленных осадках, обладают различной устойчивостью. В то время как тиосульфат-ион в этих условиях устойчив, сульфиты и политионаты малоустойчивы и в результате химических процессов претер-

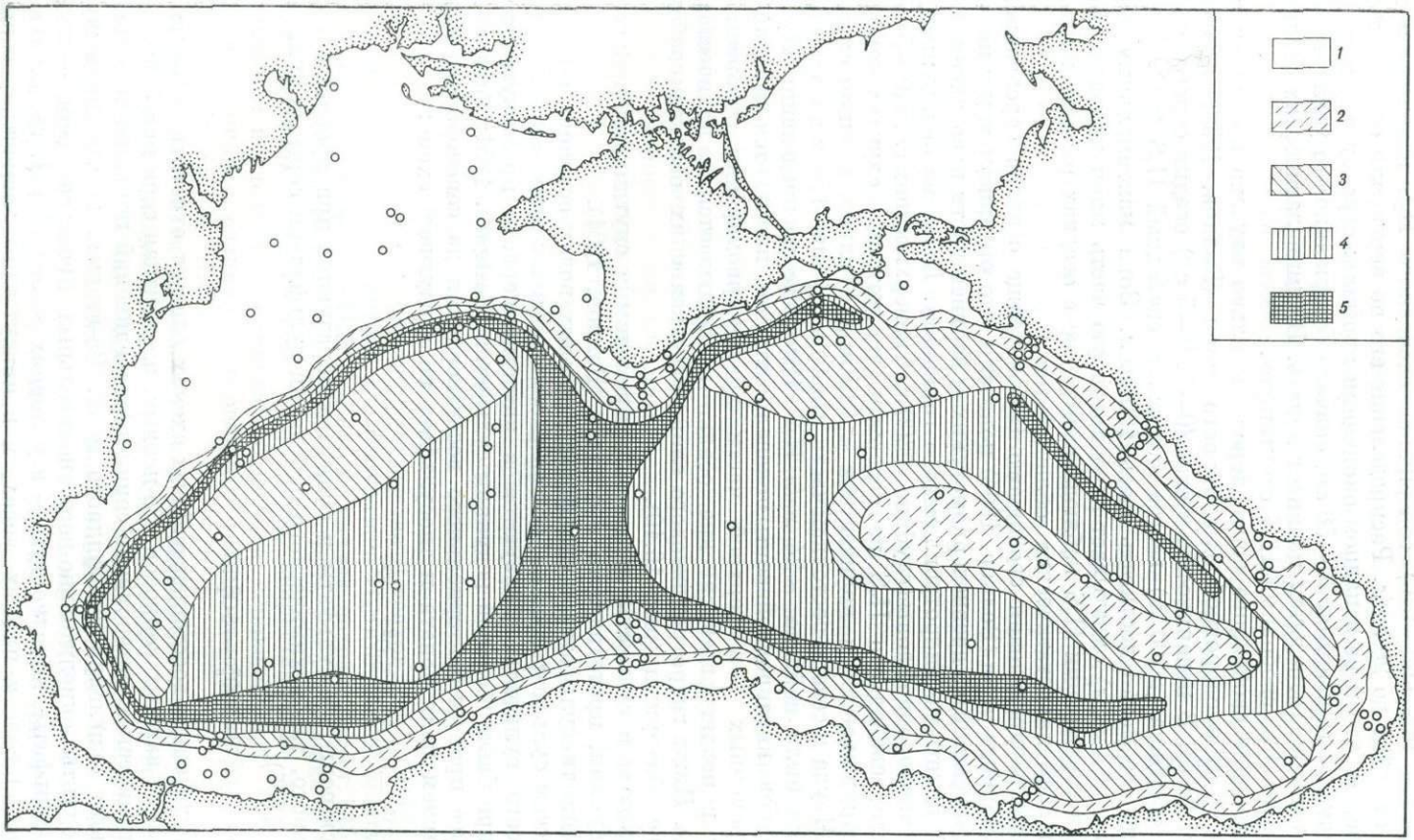


Рис. 16.9. Сероводород в поверхностных осадках Черного моря (в *мг* H_2S/*л* иловой воды)
1) не обнаружен; *2*) 0—3; *3*) 3—8; *4*) 8—12; *5*) >12

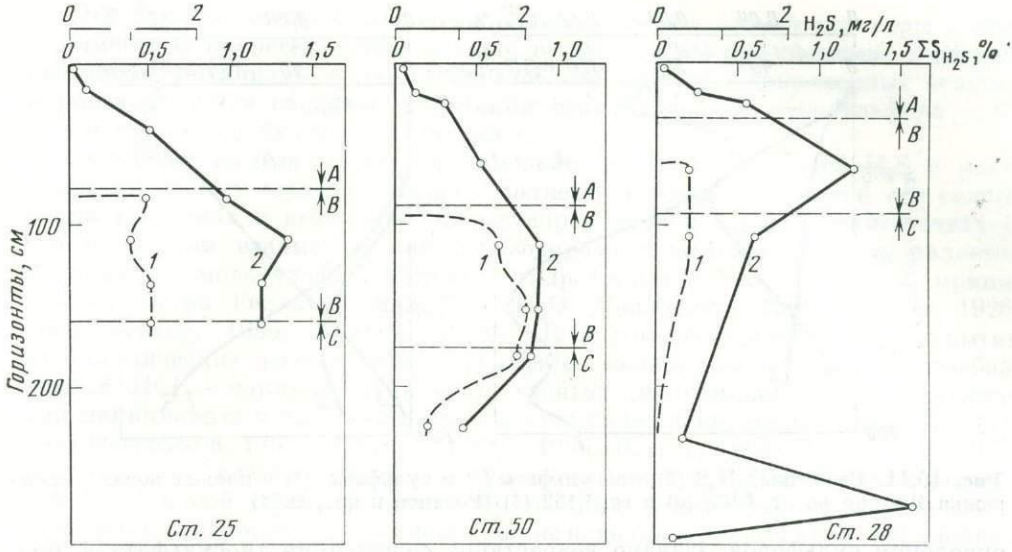


Рис. 16.10. Свободный H_2S (*1*) и сумма восстановленных форм серы (ΣS_{H_2S}, *2*) в отложениях кислородной зоны Черного моря

A — современные отложения, *B* — древнечерноморские, *C* — новоевксинские

певают быстрые превращения. Сульфиты в слабощелочных условиях pH, взаимодействуя с элементной серой, превращаются в тиосульфат. Политионаты в слабощелочных условиях также неустойчивы и сравнительно быстро переходят в тиосульфат (Kurtenacker, 1938).

Надежная идентификация сульфит-ионов возможна только при наличии в осадках экстремально высоких концентраций свободного сероводорода ($>$30—50 *мг/л* H_2S). Попытки идентификации и количественного определения политионатов в иловых водах осадков оказались безуспешными, политионаты обнаружены не были.

В иловых водах восстановленных осадков Тихого океана тиосульфаты присутствуют повсеместно. В пределах прибрежных и гемипелагических осадков у берегов Японии тиосульфаты в небольших количествах появляются в иловых водах выше горизонтов, содержащих свободный H_2S. Содержание их здесь, как правило, не превышает 1 *мг/л* $S_2O_3^{--}$. В илах, содержащих свободный H_2S, концентрации их возрастают до нескольких миллиграммов в литре иловой воды и достигают максимума (30—40 *мг/л*) в иловых водах с очень высоким содержанием сероводорода (ст. 6160, горизонт 515—646 *см*; ст. 6162, горизонт 400 *см*) (рис. 16.11). Аналогичная картина наблюдается в осадках Калифорнийского залива, шельфа и материкового склона Мексиканского побережья. Здесь в случае следовых количеств свободного H_2S в осадках ($<$0,1 *мг/л*) содержание $S_2O_3^{2-}$ составляет не более 10 *мг/л*. С ростом содержания сероводорода (ст. 664) концентрация тиосульфата в иловых водах поднимается до 22 *мг/л*. В гемипелагических осадках ст. 671 при отсутствии свободного H_2S в осадках тиосульфаты в иловых водах присутствуют в заметных количествах (до 10 *мг/л*) по всей вертикали осадков до 425 *см*.

Приведенный материал показывает, что появление тиосульфата (в небольших количествах) в верхних горизонтах восстановленных осадков, где развиваются процессы сульфатредукции, но еще нет свободного H_2S, можно рассматривать как в процессе восстановления сульфатов, так и в процессе

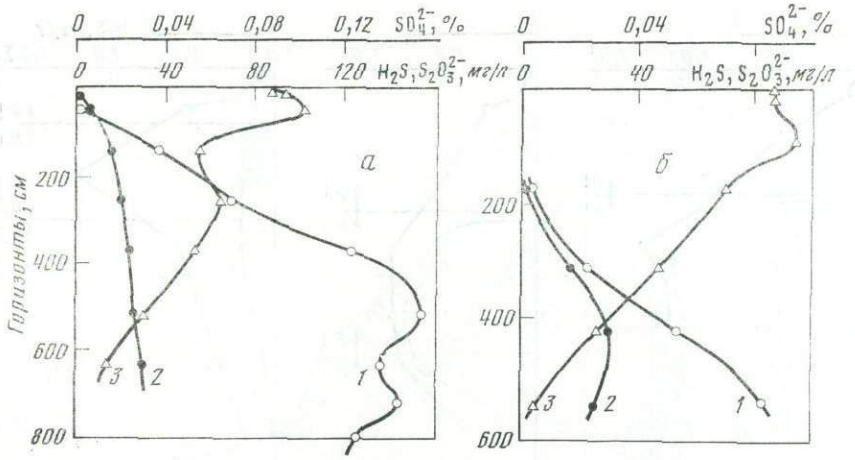


Рис. 16.11. Свободный H_2S (*1*), тиосульфаты (*2*) и сульфаты (*3*) в иловых водах у побережья Японии на ст. 6160 (*а*) и ст. 6162 (*б*) (Розанов и др., 1971)

окисления сульфидов. Однако возрастание содержания тиосульфата в иловых водах глубоких слоев осадков параллельно с ростом концентрации свободного H_2S, существование и возрастание концентраций $S_2O_3^{2-}$ даже в нижней части колонок, где содержание H_2S уменьшается, явно указывает, *что в этих условиях главным в образовании тиосульфатов является процесс* восстановления сульфатов.

Распределение тиосульфатов подробно изучено в осадках сероводородной и кислородной зон Черного моря, а также в восстановленных осадках Индийского океана (Остроумов и др., 1961; Остроумов, Кулумбегашвили, 1977). Закономерности их распределения подобны описанным выше.

Элементная сера (S^0) в современных морских осадках, как следует из сказанного выше, во всех случаях может быть только продуктом окисления бактериального сероводорода или сульфидов. Она может образоваться как в результате микробиологического окисления формы S^{2-} за счет тионовых организмов, так и чисто химическим путем при окислении кислородом, проникающим в осадки из наддонной воды, или в результате взаимодействия сероводорода с соединениями Fe^{3+} в осадках. Исходя из условий образования *наиболее благоприятны для этого верхние горизонты восстановленных осадков*, где возможен подток O_2 из наддонной воды и присутствует еще Fe^{3+} в заметных количествах.

В метаболизме соединений серы, происходящем в диагенетических процессах, элементная сера является соединением промежуточным и поэтому никогда не накапливается в осадках до высоких концентраций. Ее содержание в осадках изменяется от тысячных до сотых долей процента. По вертикали изученных осадков содержание элементной серы практически остается *постоянным, каких-либо закономерных изменений не наблюдается.*

Следует заметить, что S^0 может образоваться в ходе анализа сернистых соединений осадков, если в них присутствуют переходные магнитные разности сульфидов железа (грейгит, или мельниковит), разлагающиеся соляной кислотой с выделением элементной серы. При минимальных содержаниях порядка тысячных долей процента дополнительное появление элементной серы в анализируемой пробе может быть весьма существенным за счет разложения тиосульфата иловой воды при подкислении соляной кислотой и нагревании. Чтобы избежать указанных явлений при определении истинного содержания элементной серы в осадках, ее необходимо экстрагировать предварительно непосредственно из свежей пробы.

Несмотря на столь малое содержание, значение элементной серы в диагенетических процессах очень велико, поскольку все предлагаемые в настоящее время механизмы процесса образования пирита в современных осадках в конечном счете сводятся к реакции взаимодействия моносульфида с S^0, о чем подробнее будет сказано ниже.

Сульфиды железа, пирит. Взаимодействие бактериального H_2S с реакционноспособным железом осадков является основной реакцией его связывания в осадках и выведения из растворов иловой воды. Принято считать, что продуктом взаимодействия сероводорода с железом осадков является коллоидный моносульфид железа — гидротроилит, FeS, которому приписывают состав $FeS \cdot nH_2S$ или $FeS \cdot nH_2O$ (Сидоренко, 1901; Doelter, 1926; Baas-Becking, 1956; Волков, 1959б). В настоящее время после открытия кристаллических разностей моносульфида железа, растворимых в разбавленной HCl — маккиновит, канзит, грейгит (мельниковит),— и обнаружения маккиновита и грейгита в составе сульфидов современных осадков (Волков, Остроумов, 1957б; Волков, 1961б, 1964; Berner, 1964; Леин и др., 1978) гидротроилит следует, видимо, рассматривать как исходное вещество (аморфной коллоидной природы) для образования указанных кристаллических сульфидов. Гидротроилит является также исходным сульфидом в современных осадках для образования пирита, в силу чего его концентрации в отложениях океана обычно очень малы (сотые, тысячные и даже десятитысячные доли процента).

Э. А. Остроумов (1953б) для образования пирита в современных восстановленных осадках предложил схему В. Фельда (Feld, 1911), которая подразумевает твердофазную реакцию моносульфида железа (гидротроилита) со свободной серой: $FeS + S^0 \rightarrow FeS_2$. Этот процесс используется для объяснения образования пирита до настоящего времени. Все модернизации механизма реакции пиритизации, предложенные позже, основываются на этой реакции.

Исходя из сульфида двухвалентного железа и принимая за начальное соединение маккиновит, процесс пиритизации рассматривают ступенчато: маккиновит → грейгит → пирит (Roberts et al., 1969; Berner, 1970; Sweeney, Kaplan, 1973). Однако имеющиеся у нас данные (Волков, 1961, 1964; Волков и др., 1971) позволяют заключить, что если грейгит (мельниковит) образуется в осадках в заметных количествах, то процесс пиритизации его протекает с большим замедлением по сравнению с осадками, практически не содержащими кристаллических разностей моносульфида. Эксперименты по скорости диагенетических превращений сернистых соединений, проведенные на осадках с радиоактивной меткой ^{35}S, показывают, что образование пирита совершается в осадках чрезвычайно быстро и практически не отстает при средних интенсивностях сульфатредукции от образования бактериального сероводорода (Иванов и др., 1976).

При рассмотрении образования пирита как результата взаимодействия сероводорода с гидроокисью трехвалентного железа (или гетитом) было установлено, что превращение $FeO(OH) \rightarrow FeS_2$ осуществляется только в слабокислой среде с pH $< 6{,}5$, а в слабощелочной среде образование пирита не происходит (Berner, 1964; Rickard, 1969, 1975; Roberts et al., 1969; Розанов, 1973). Поскольку образование пирита из гидроокиси железа в слабокислой среде идет со значительно более высокой скоростью, чем можно ожидать в случае твердофазной реакции, было предположено, что это можно объяснить участием в реакции более активной формы S^0 (в момент выделения) либо протеканием реакции в растворе, а не в твердой фазе, например, по следующей схеме:

$$2\,FeOOH + H_2S = 2Fe^{2+} + S^0 + 4OH^-,$$
$$Fe^{2+} + S^0 + H_2S = FeS_2 + 2\,H^+.$$

Здесь следует заметить, что в принципе возможно образование некоторого количества сульфидов железа (и пирита) в осадках при реакции H_2S непосредственно с гидроокисью трехвалентного железа. Однако основным процессом при образовании сульфидов железа все-таки является взаимодействие H_2S с соединениями Fe^{2+}, поскольку восстановление $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ в начальной стадии восстановительного процесса заметно опережает бактериальное образование сероводорода. Рассмотрение динамики восстановительного процесса (см. ниже, а также: Волков, Тихомирова, 1966; Волков и др. 1976) показывает, что образование сульфидного и пиритного железа в осадках происходит главным образом за счет $Fe^{2+}_{\text{реакц}}$.

Предлагается несколько механизмов, позволяющих ускорить реакцию пиритизации моносульфида железа и сводящихся в сущности к переведению S^0, участвующей в пиритизации, в растворенное состояние. Это 1) реакция с участием тиосульфата как переносчика элементной серы (Волков, Остроумов, 1957а):

$$FeS + S_2O_3^{2-} \rightarrow FeS_2 + SO_3^{2-},$$

$$SO_3^{2-} + S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-};$$

2) реакция с участием дисульфана (H_2S_2) (Roberts et al., 1969):

$$H_2S + S^0 \rightarrow H_2S_2,$$

$$FeS + H_2S_2 \rightarrow FeS_2 + H_2S.$$

3) Д. Риккард (Rickard, 1975) предложил в качестве переносчика серы при процессе пиритизации полисульфидные ионы. Основываясь на работе А. Тедера (Teder, 1971) о константах равновесия полисульфидных ионов при 25° С и 1 *атм*, Д. Риккард считает, что наиболее устойчивыми в условиях его эксперимента (pH 7—8, 40° С) являются полисульфидные ионы S_4S^{2-} и S_5S^{2-}. Реакция пиритизации в этом случае выглядит следующим образом:

$$Fe^{2+} + S_5S^{2-} + HS^- \rightarrow FeS_2 + S_4S^{2-} + H^+.$$

Таким образом, все предлагаемые в настоящее время механизмы образования пирита сводятся к процессу введения элементной серы в молекулу моносульфида железа. Тем не менее, несмотря на активно проводимые исследования в этом направлении, вопрос о механизме образования пирита в природных процессах и, в частности, в современных морских осадках, считать закрытым нельзя, так как многие аспекты процесса пиритизации остаются неясными.

В современных осадках и осадочных породах вообще пирит — основная форма восстановленной серы, конечный продукт превращения бактериального сероводорода. По содержанию серы пирита, вообще говоря, можно судить об интенсивности процесса сульфатредукции, так как она составляет до 90% суммы всех восстановленных форм серы (ΣS_{H_2S}). По вертикали в колонках содержание пиритной серы возрастает с углублением в толщу отложений до тех пор, пока имеется неизрасходованный ресурс реакционноспособного железа. После этого содержание пиритной серы в осадках стабилизируется и ниже по колонке испытывает только некоторые колебания.

Органическая сера ($S_{орг}$). Образование органических производных восстановленной серы в современных осадках, затронутых процессом бактериального восстановления сульфатов, было установлено при разработке метода определения форм серы Э. А. Остроумовым (1953а). Однако природа органической серы до сих пор остается невыясненной до конца. Ясно, что эта сера не имеет ничего общего с прижизненно существующей серой белковых молекул организмов. На это указывает ее высокая химическая устой-

чивость, а также изотопный состав. Исследования, проведенные на примере осадков сероводородной зоны Черного моря, показали, что изотопный состав органической серы обогащен ^{32}S и идентичен бактериальному сероводороду и его производным в осадках (Виноградов и др., 1962). Содержание органической серы в осадках проявляет зависимость от концентрации углерода органического вещества (Страхов, 1961).

Изначально было установлено, что в основной массе органическая сера находится в составе гуминового органического вещества, поскольку она вместе с гуминовыми и фульвовыми кислотами переходит в раствор щелочи (Остроумов, 1953б). Изучение гуминовых кислот залива Саанич (Британская Колумбия) показало, что они содержат от 3 до 8% S в расчете на беззольное вещество кислот (Brown et al., 1972). По мнению авторов этого исследования, восстановленная органическая сера находится в гуминовом веществе в форме SH^- и связана с углеродом в виде C—SH. Часть этой серы в мелководных осадках залива находится в гуминовом веществе в виде связанных (выделяющихся только в результате кислого гидролиза) серусодержащих аминокислот, однако даже здесь их количество невелико. Помимо гуминовой органической серы некоторая меньшая часть находится в составе битумов.

Результаты исследований по скорости диагенетических преобразований бактериального H_2S в осадках, проведенных с радиоактивной меткой ^{35}S, показывают, что образование органической серы — процесс значительно более медленный, чем процесс пиритизации (Иванов и др., 1976). По-видимому, образование органических производных восстановленной серы в диагенезе происходит в результате взаимодействия продуктов анаэробного распада органического вещества с элементной серой и сульфидными ионами, находящимися в иловой воде.

Как и данные по осадкам других водоемов (Остроумов, 1953б, 1957; Остроумов и др., 1961), результаты изучения осадков Тихого океана показывают, что органическая сера является второй по значению формой восстановленной серой после пирита и при высоких содержаниях ΣS_{H_2S} доля органической серы составляет около 10% от суммы производных сероводорода, что будет показано ниже. В колонках осадков изменения содержания $S_{орг}$ в общих чертах повторяют изменения серы пирита.

Наиболее общее представление о масштабах сульфатредуцирующего процесса и его интенсивности в морских осадках дает рассмотрение состава суммы производных сероводорода, ее величины и закономерностей распределения по вертикали осадков и по разрезу с удалением от берега.

Интенсивность сульфатредуцирующего процесса в осадках определяют по содержанию суммы восстановленных форм серы — производных H_2S (ΣS_{H_2S}), включающей сульфидную, свободную, пиритную и органическую формы серы. При развитом процессе восстановления сульфатов содержание растворенных форм серы (свободный H_2S, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) для определения ΣS_{H_2S} значения не имеет из-за незначительности. Следует, правда, заметить, что в некоторых случаях, когда содержание серы моносульфида железа в осадках очень мало (0,001%), в присутствии заметных количеств свободного H_2S (10 *мг/л*) содержание сероводорода и тиосульфатов в осадке в целом сравнимо с содержанием сульфидной серы.

Представление о составе ΣS_{H_2S} и соотношении отдельных форм в изучаемых осадках дает рис. 16.12, где представлены все определения форм серы на примере осадков Калифорнийского залива и Мексиканского побережья в зависимости от величины ΣS_{H_2S}. Ранее неоднократно отмечалось, что основой ΣS_{H_2S} при высоких ее значениях является пиритная сера, составляющая 90% суммы, остальное представлено главным образом органической серой (Волков, 1964; Волков и др., 1972, 1976). Данные рис. 16.12 подтверждают эту закономерность. Лишь при незначительной общей интенсивности суль-

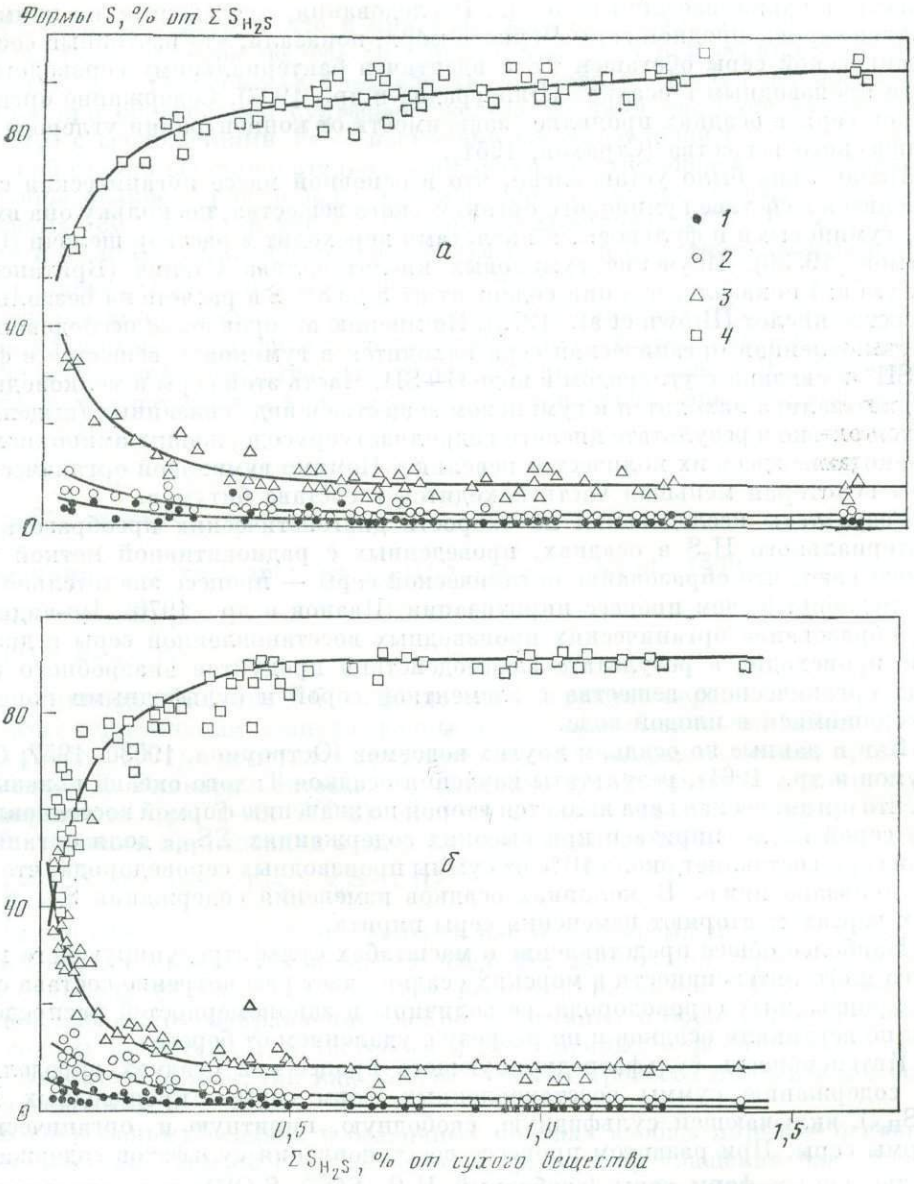


Рис. 16.12. Соотношение между формами серы в зависимости от величины ΣS_{H_2S} в осадках Калифорнийского залива (*а*) и мексиканского побережья Тихого океана (*б*)

Формы серы: *1* — сульфидная, *2* — элементная, *3* — органическая, *4* — пиритная

фатредуцирующего процесса, когда $\Sigma S_{H_2S} < 0{,}3\%$, в составе суммы существенно содержание свободной и особенно органической серы.

На начальном этапе сульфатредуцирующего процесса, при содержании $\Sigma S_{H_2S} < 0{,}1\%$, количества пиритной и органической серы могут быть даже сравнимы. Это можно объяснить тем, что часть органической серы в этом случае в верхних слоях осадков, по-видимому, является первоначально содержащейся в составе исходного органического вещества (Остроумов, Волков, 1960). В целом же процесс образования органической серы — производ-

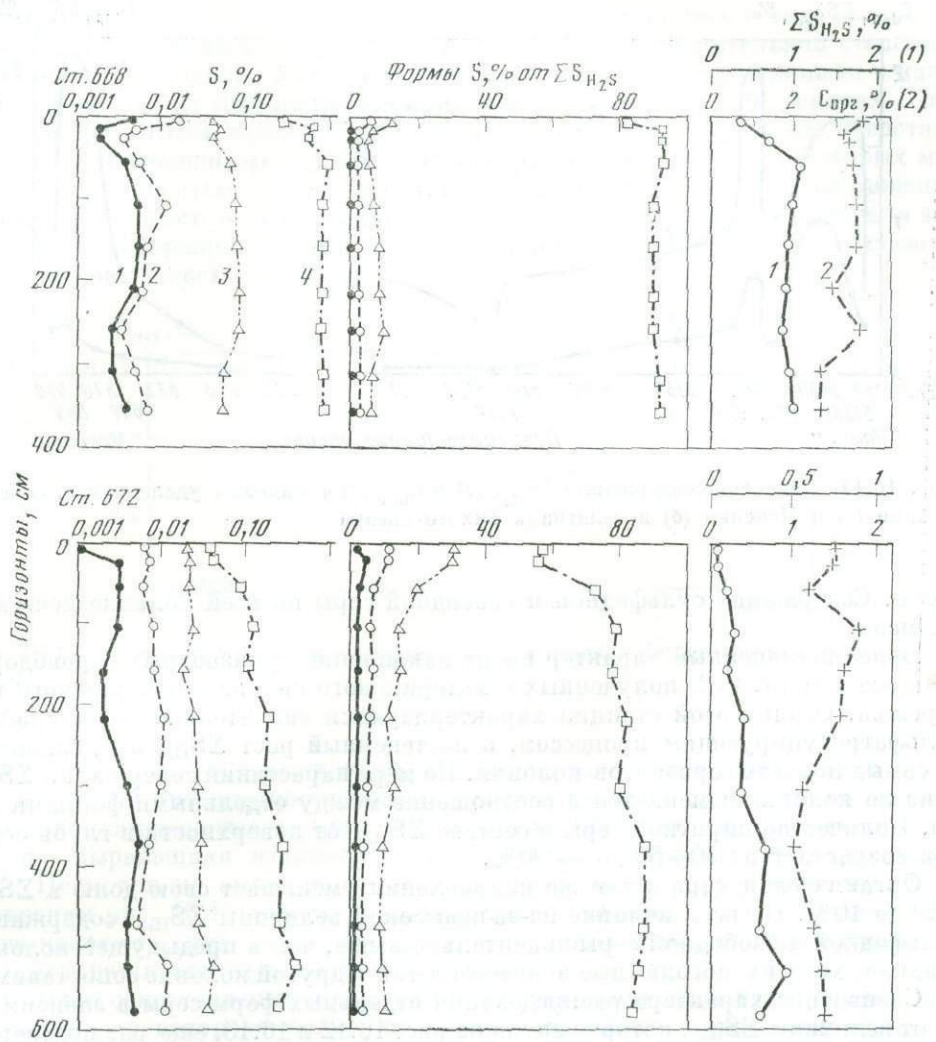


Рис. 16.13. Распределение форм серы в осадках ст. 668 (восстановленные осадки) и ст. 672 (переходные осадки)

Условные обозначения см. рис. 16.12

ной бактериального сероводорода в осадках — значительно уступает в скорости процессу образования сульфидов железа.

Что касается сульфидной и свободной серы — форм промежуточных,— то их доля в ΣS_{H_2S} пренебрежимо мала, и условия для их накопления в осадках создаются только в специфических условиях (Волков, 1961а, б, 1964).

Представление о характере распределения отдельных форм серы и ΣS_{H_2S} по вертикали осадков дает рис. 16.13. Осадки ближайшей к мексиканскому берегу ст. 668 характеризуются очень интенсивным процессом восстановления сульфатов. Уже в поверхностных слоях в пределах 20—25 *см* происходит быстрое нарастание ΣS_{H_2S} и стабилизация не только суммы производных H_2S, но и отдельных форм серы. Здесь процесс превращения форм серы с самых верхних горизонтов сдвинут в сторону образования пирита, содержание которого в ΣS_{H_2S} (кроме поверхностного горизонта) достигает 90% и

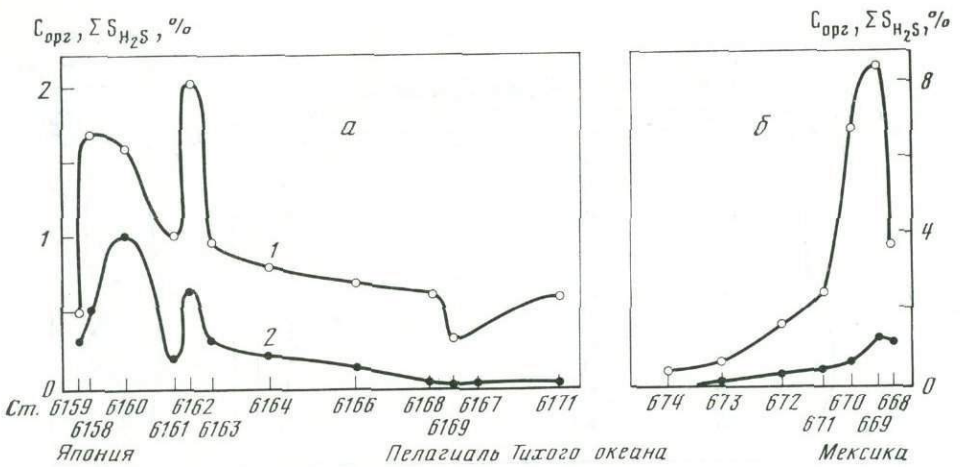


Рис. 16.14. Изменение содержания ΣS_{H_2S} (*1*) и $C_{орг}$ (*2*) в осадках с удалением от берегов Японии (*а*) и Мексики (*б*) в пелагиаль Тихого океана

более. Содержание сульфидной и свободной серы по всей колонке исчезающе мало.

Более постепенный характер носит накопление производных сероводорода в осадках ст. 672, полученных с материкового склона мексиканского побережья. Осадки этой станции характеризуются значительно более слабым сульфатредуцирующим процессом, и постепенный рост ΣS_{H_2S} продолжается до самых нижних горизонтов колонки. По мере нарастания содержания ΣS_{H_2S} вниз по колонке изменяется и соотношение между отдельными формами серы. Количество пиритной серы в составе ΣS_{H_2S} от поверхности в глубь осадков возрастает от 50—60 до ~ 90%.

Органическая сера в том же направлении уменьшает свою долю в ΣS_{H_2S} с 30 до 10%. *По всей колонке из-за невысокой величины* ΣS_{H_2S} *содержание* сульфидной и свободной серы значительно выше, чем в предыдущей колонке осадков, хотя их абсолютные значения в той и другой колонке сопоставимы.

Совпадение характера распределения отдельных форм серы в зависимости от величины ΣS_{H_2S}, которое видно из рис. 16.12 и 16.13, еще раз подтверждает тот факт, что при достаточно высокой емкости процесса сульфатредукции соотношение между отдельными восстановленными соединениями серы постоянно и практически целиком смещено в сторону резкого преобладания пирита независимо от местонахождения осадков. Относительное увеличение других форм серы в составе ΣS_{H_2S} наблюдается только на начальном этапе процесса сульфатредукции для верхних горизонтов восстановленных осадков или в переходных осадках от прибрежных к пелагическим, где интенсивность образования сероводорода в осадках и величина ΣS_{H_2S} вообще малы.

Интенсивность процесса восстановления сульфатов естественным образом связана с количеством органического вещества в осадках. Более внимательное рассмотрение зависимости интенсивности сульфатредукции (выраженной величиной ΣS_{H_2S}) от содержания органического вещества ($C_{орг}$) показывает, однако, что она имеет сложный характер. Как известно, в осадках морских водоемов распределение органического вещества неравномерно, и в соответствии с изменением содержания $C_{орг}$ изменяется и содержание производных сероводорода. На рис. 16.14 показано содержание $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в осадках Тихого океана у берегов Мексики (южнее п-ова Калифорния) с удалением в пелагиаль. За исходное содержание $C_{орг}$ принято содержание его

в поверхностном слое (условно считаем, что оно сложилось в ходе осадкообразования и если изменено в ходе диагенеза, то в незначительной степени).

Среднее содержание ΣS_{H_2S} получено по нескольким определениям в каждой колонке ниже горизонта стабилизации величины ΣS_{H_2S} в осадках. Как видно из рис. 16.14, пелагические илы океана, в настоящем случае представленные глубоководными красными глинами, содержание $C_{орг}$ в которых менее 0,5%, полностью лишены восстановительного процесса. С приближением к берегу и ростом содержания $C_{орг}$ в осадках наблюдается отчетливая зависимость содержания ΣS_{H_2S} от $C_{орг}$. Аналогичная зависимость приведена для осадков Японского профиля.

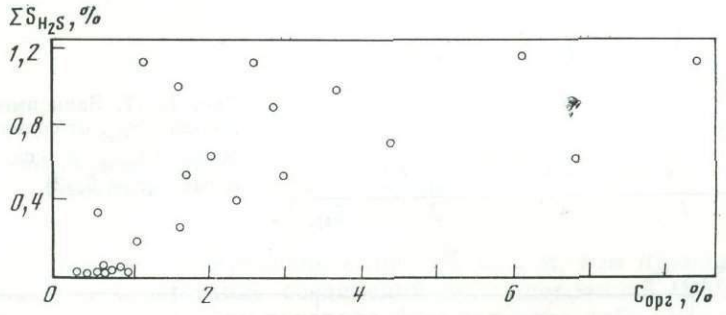


Рис. 16.15. Зависимость средних величин ΣS_{H_2S} в осадках Тихого океана от исходного содержания $C_{орг}$ ($r = 0{,}65$)

Сопоставление исходных концентраций органического вещества в осадках и средней интенсивности процесса восстановления сульфатов по отдельным колонкам показывает (рис. 16.15), что между ними имеется отчетливая, хорошо выраженная взаимосвязь с величиной коэффициента корреляции 0,65. Несмотря на высокую величину коэффициента корреляции, при рассмотрении рис. 16.15 отчетливо видно, что с увеличением содержания $C_{орг}$ выше какого-то предела (2—3%) рост содержания производных сероводорода замедляется или прекращается совсем.

Обычно сопоставление содержаний органического вещества и суммы производных сероводорода ведут, сравнивая отдельные определения ΣS_{H_2S} и остаточное количество $C_{орг}$. В настоящее время такие данные имеются для осадков Тихого и Атлантического океанов. На рис. 16.16 приведены данные М. Хартмана (Hartmann et al., 1976) для осадков Атлантического океана у берегов северо-западной Африки. Как видно из рисунка, между содержанием валовой S и $C_{орг}$ наблюдается хорошая взаимосвязь. На рис. 16.17 показана, по нашим данным, зависимость ΣS_{H_2S} от содержания $C_{орг}$ в осадках Тихого океана. Здесь также видна достаточно отчетливая взаимосвязь между ними; коэффициент корреляции равен 0,42. Большое число данных позволяет в этом случае внимательнее изучить взаимосвязь органического вещества и восстановленных форм серы при высоких содержаниях $C_{орг}$. Расчет коэффициента корреляции для проб с содержанием $C_{орг}$ выше 3% (точки правее пунктирной линии) показывает, что взаимосвязь нарушается, так как коэффициент корреляции составляет только 0,15.

Закономерная связь между органическим веществом и суммой производных сероводорода совершенно пропадает с дальнейшим увеличением содержания $C_{орг}$, что было показано ранее для сапропелевых илов древнечерноморских осадков Черного моря, где содержание органического вещества в расчете на $C_{орг}$ достигает 20%. Коэффициент корреляции при содержании

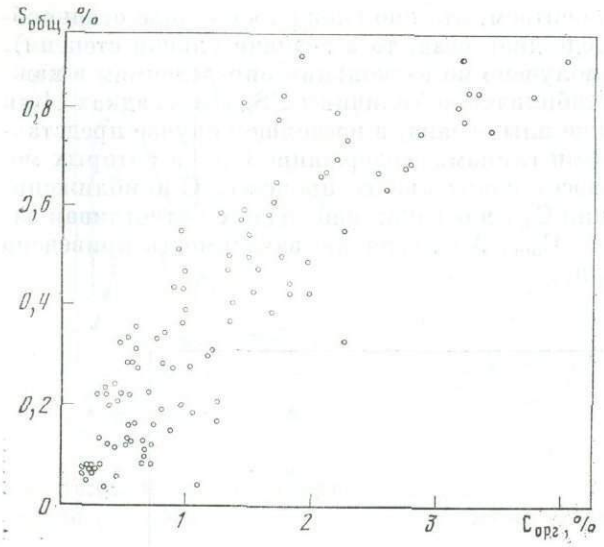


Рис. 16.16. Зависимость содержания $S_{общ}$ от содержания $C_{орг}$ ($r = 0{,}87$) в осадках Атлантического океана (Hartmann et al., 1976)

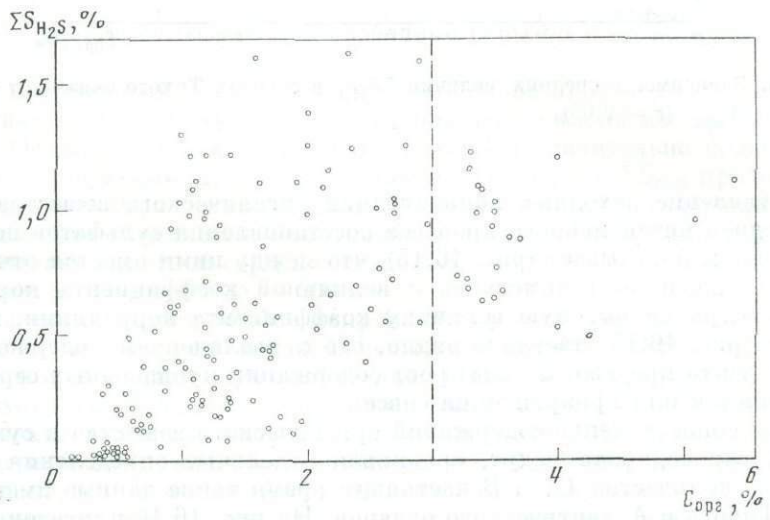


Рис. 16.17. Зависимость содержания ΣS_{H_2S} от содержания остаточного $C_{орг}$ в осадках Тихого океана ($r = 0{,}42$)

$C_{орг}$ выше 5% равен —0,05, что свидетельствует о полном отсутствии корреляции ΣS_{H_2S} и органического вещества в осадках (Волков, 1973).

Приведенный материал позволяет сделать заключение о взаимосвязи органического вещества и интенсивности сульфатредуцирующего процесса в осадках (вернее сказать о геохимическом проявлении сульфатредуцирующего процесса, выраженного накоплением в осадках производных сероводорода). В зависимости от содержания органического вещества можно выделить три типа осадков. Первый тип — полностью окисленные осадки, содержащие менее 0,3—0,5% $C_{орг}$, где сульфатредуцирующий процесс не развивается совершенно. Второй тип — осадки с более или менее развитым процессом сульфатредукции от скорее глеевой (по терминологии А. И. Перельмана, 1968), чем сульфидной обстановки, до сильновосстановительных (с содержанием свободного H_2S) условий. Содержание органического вещества в осадках этого типа 0,5—3% в расчете на $C_{орг}$. Для этих осадков наблюдается достаточно хорошо выраженная взаимосвязь между $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} с высокими значениями коэффициента корреляции. Третий тип — сильновос-

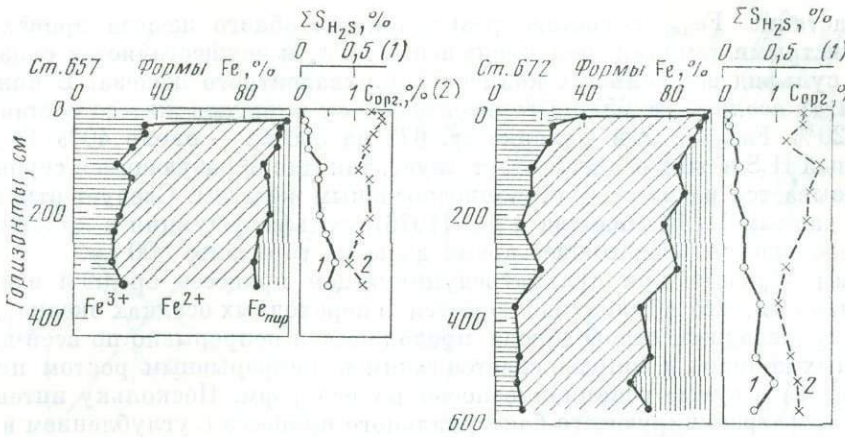


Рис. 16.18. Динамика превращения реакционноспособных форм железа и накопления ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в переходных осадках Тихого океана

становленные осадки, содержащие выше 3% $C_{орг}$ и, как правило, свободный сероводород. Содержание соединений восстановленной серы высокое, но корреляция с содержанием органического вещества либо выражена очень слабо, либо отсутствует полностью.

Причина нарушения корреляции между содержанием органического вещества и продуктами жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, представленными в трансформированном виде восстановленными соединениями серы, кроется не в стабилизации процессов восстановления сульфатов и генерации сероводорода. Рассмотрение динамики сульфатредуцирующего процесса и роста содержания суммы производных сероводорода в осадках по вертикали позволяет понять причины, ограничивающие рост ΣS_{H_2S} в осадках, содержащих много органического вещества.

Рассмотрим сначала накопление ΣS_{H_2S} в переходных осадках, содержащих 1—2% органического вещества, характеризующихся сульфатредуцирующимся процессом средней силы. Это можно сделать на примере осадков со ст. 657 и 672 из восточной части Тихого океана (рис. 16.18). Несмотря на то что сульфатредуцирующий процесс в этих осадках замечается уже в поверхностных горизонтах при общей окислительной обстановке, реакционноспособное железо здесь представлено только соединениями Fe(III) (количеством пиритного железа можно пренебречь). Настоящее развитие сульфатредуцирующего процесса начинается с горизонтов 20—30 *см*, и далее до самых нижних горизонтов колонок сумма производных H_2S в осадках с некоторыми колебаниями медленно, но постоянно увеличивается. В нижних горизонтах на глубине 3—5 *м* под поверхностью дна величина ΣS_{H_2S} достигает 0,3—0,4%.

Поскольку связывание возникающего при бактериальной сульфатредукции H_2S в основном происходит реакционноспособными формами железа, интересно проследить превращения их по вертикали тех же колонок. Из рис. 16.18 видно, что с развитием сульфатредуцирующего процесса на горизонте 10—30 *см* в составе реакционноспособного железа преобладают закисные несульфидные формы. Другими словами, восстановление реакционноспособных форм железа значительно опережает сульфатредуцирующий процесс и накопление сульфидного железа (на графике в состав $Fe_{пир}$ включено и Fe моносульфида, количество которого исчезающе мало). Далее вниз по колонке количество Fe^{3+} изменяется значительно медленнее, постоянно уменьшаясь книзу.

Нарастание $Fe_{пир}$ в составе реакционноспособного железа происходит более быстрыми темпами, чем уменьшение Fe^{3+}, и осуществляется связыванием в сульфид все больших количеств двухвалентного железа. В нижних горизонтах осадков ст. 657 на горизонте 300 *см* пиритное железо составляет около 20% $Fe_{реакц}$, а в колонке ст. 672 на 500 *см* — около 40% $Fe_{реакц}$. Свободный H_2S в этих осадках отсутствует, так как образующийся сероводород связывается на месте реакционноспособным железом. Следует отметить, что, по данным М. В. Иванова и др. (1976), сульфатредукция в колонке ст. 672 продолжается в настоящее время даже на горизонте 500 *см*.

Таким образом, при сульфатредуцирующем процессе средней и малой интенсивности, что обычно наблюдается в переходных осадках океана, рост суммы производных сероводорода продолжается непрерывно по всей длине изученных колонок и сопровождается таким же непрерывным ростом пиритного железа в сумме реакционноспособных его форм. Поскольку интенсивность сульфатредуцирующего бактериального процесса с углублением в толщу осадков уменьшается, ΣS_{H_2S} в переходных осадках на какой-то глубине все-таки стабилизируется, так и не достигнув величины, допускаемой содержанием реакционноспособных форм железа.

Сульфатредуцирующий процесс в сильновосстановленных прибрежных осадках имеет специфические черты, отличающие его от процессов в переходной зоне осадков океана. На рис. 16.19 показано распределение ΣS_{H_2S}, форм серы в иловых водах и форм железа в сильновосстановленных осадках у берегов Японии (ст. 6162), Калифорнийского залива (ст. 664) и у берегов Мексики (ст. 668). Видно, что в верхних горизонтах происходит быстрое и практически равномерное возрастание ΣS_{H_2S} с углублением в осадках на этих станциях. Затем наблюдается резкое замедление роста ΣS_{H_2S} в колонке ст. 664 и полная стабилизация ее величины в колонках ст. 6162 и 668. Во всех случаях это связано с появлением свободного H_2S в осадках. Сульфатредуцирующий процесс продолжается в нижерасположенных горизонтах отложений, о чем свидетельствует рост содержания свободного H_2S и прямые определения скорости сульфатредукции с применением метки ^{35}S (Иванов и др., 1976).

Стабилизация содержания ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных осадках становится понятной, если рассмотреть динамику изменения состава реакционноспособных форм железа. Из рис. 16.19 видно, что по мере развития сульфатредуцирующего процесса в составе $Fe_{реакц}$ происходит резкое увеличение пиритного железа за счет уменьшения двухвалентных несульфидных форм С момента появления свободного H_2S в осадках количество пиритного железа стабилизируется так же, как величина ΣS_{H_2S}, и в нижних горизонтах состав реакционноспособных форм железа практически постоянен. Поскольку пиритная форма является определяющей в сумме производных сероводорода, становится понятной и стабилизация в описанных условиях величины ΣS_{H_2S}.

Таким образом, причиной стабилизации содержания ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных осадках является факт насыщения реакционноспособных форм железа с сероводородом. Появление свободного H_2S в осадках является хорошим индикатором, свидетельствующим, что превращения реакционноспособных форм железа в осадках практически завершены. Следует заметить, что это явление, установленное впервые в осадках кислородной зоны Черного моря (Волков, Пилипчук, 1966; Волков, Тихомирова, 1966), подтвержденное в осадках Тихого океана (Волков и др., 1972, 1976), носит, по-видимому, универсальный и всеобщий характер.

Вне зависимости от содержания органического вещества и интенсивности сульфатредукции в пирит переходит не все реакционноспособное железо, а только бóльшая или меньшая часть его. Происходит это потому, что на-

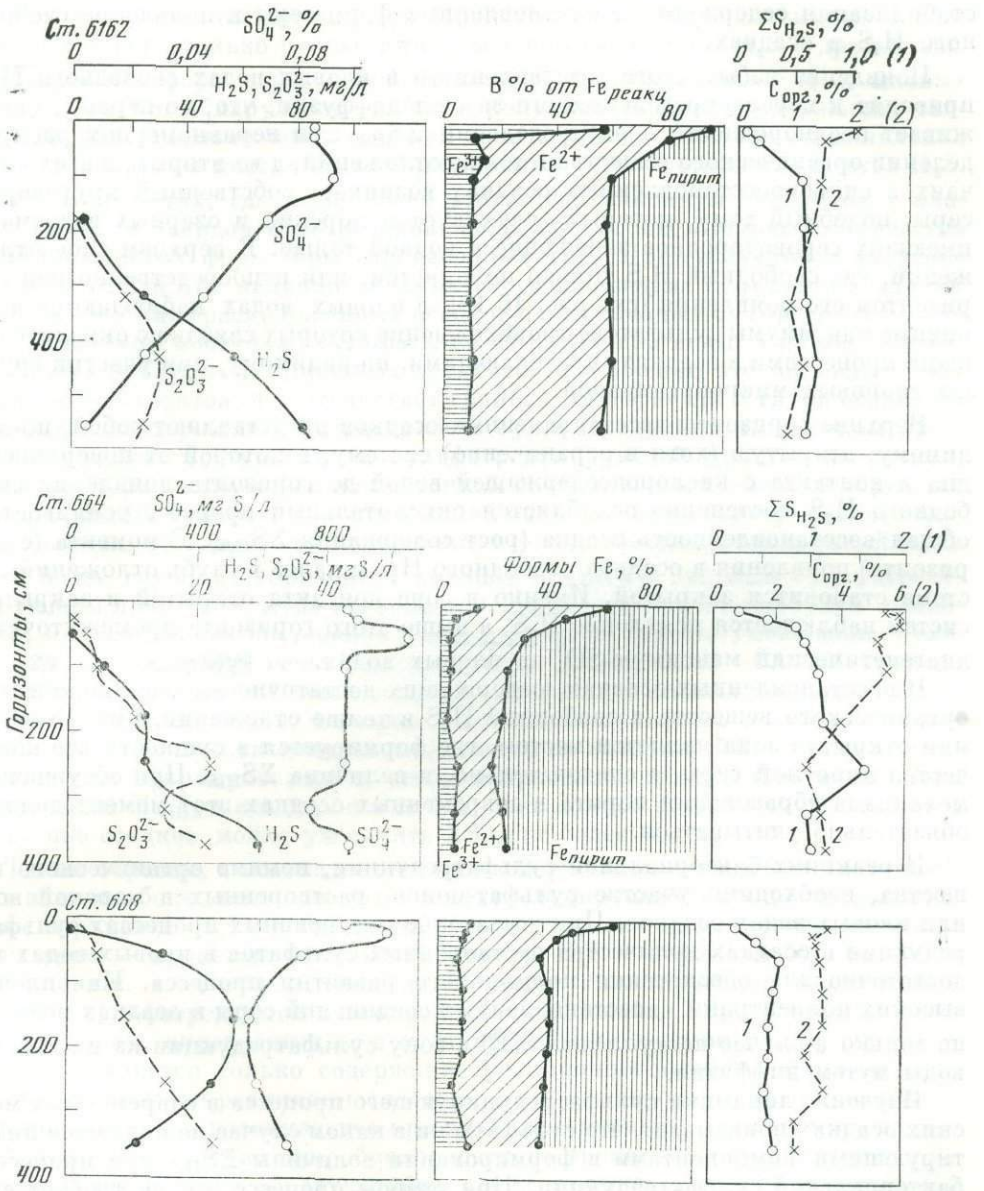


Рис. 16.19. Динамика распределения растворимых соединений серы в иловых водах, накопления ΣS_{H_2S}, $C_{орг}$ и превращения реакционноспособных форм Fe в восстановленных осадках Тихого океана

раллельно сульфидообразованию в осадках протекает процесс образования аутигенных силикатов железа, устойчивых и недоступных разрушению сероводородом. До тех пор пока в осадках имеется ресурс реакционноспособного железа, доступного для связывания в сульфид, образовавшийся сероводород связывается нацело на месте, происходит возрастание ΣS_{H_2S} и свободный H_2S в осадках отсутствует. При интенсивном процессе восстановления сульфатов запаса реакционноспособного железа в осадках не хватает для связывания образующегося сероводорода, следствием чего является

стабилизация содержания восстановленных форм серы и появление свободного H_2S в осадках.

Появление избыточного, растворенного в иловых водах свободного H_2S приводит к перераспределению его за счет диффузии, что, во-первых, сглаживает неоднородности в распределении ΣS_{H_2S} при неравномерном распределении органического вещества в толще отложений, а во-вторых, в этих случаях в сильновосстановленных осадках возникает собственный круговорот серы, подобный тому, который существует в морских и озерных водоемах, имеющих сероводородное заражение в водной толще. В верхнем слое отложений, где свободный H_2S только появляется, или непосредственно над горизонтом его появления (см. рис. 16.19), в иловых водах наблюдаются вторичные максимумы сульфатов, происхождение которых связано с окислительными процессами в осадках, протекающими, по-видимому, при участии группы тионовых микроорганизмов.

Верхние горизонты восстановленных осадков представляют собой, по-видимому, открытую (хотя и ограниченно) систему, в которой от поверхности дна и контакта с кислородсодержащей водой до горизонта появления свободного H_2S постепенно ослабляется окислительный процесс, усиливается общая восстановленность осадка (рост содержания ΣS_{H_2S}). С момента (с горизонта) появления в осадках свободного H_2S и далее в глубь отложений система становится закрытой. Именно в зоне контакта открытой и закрытой систем наблюдается появление H_2S, а выше этого горизонта промежуточный диагенетический максимум SO_4^{2-} в иловых водах.

В восстановленных осадках, содержащих достаточно высокое количество органического вещества и свободный H_2S в толще отложений, именно верхняя открытая зона является местом, где формируется в сущности все количество пиритной серы, а следовательно, и величина ΣS_{H_2S}. При обсуждении механизма образования пирита в современных осадках этот момент должен обязательно учитываться.

В реакциях бактериальной сульфатредукции, помимо органического вещества, необходимо участие сульфат-ионов, растворенных в морской воде или иловых водах осадков. При достаточно интенсивных процессах сульфатредукции в осадках количества растворенных сульфатов в иловых водах недостаточно для обеспечения нормального развития процесса. Накопление высоких концентраци восстановленных соединений серы в осадках возможно только в случае поступления SO_4^{2-} в зону сульфатредукции из наддонной воды путем диффузии.

Изучение динамики сульфатредуцирующего процесса в современных морских осадках показывает, что сульфаты ни в каком случае не являются лимитирующими компонентами в формировании величины ΣS_{H_2S} при процессах бактериальной сульфатредукции. При слабом процессе это не требует специальных пояснений — в этом случае расход сульфатов полностью компенсируется диффузионным поступлением свежего сульфата. При сильной сульфатредукции в верхнем слое отложений, где наиболее интенсивно протекает восстановление сульфатов, их содержание остается практически неизменным (см. рис. 16.19), в некоторых случаях оно может быть несколько уменьшено и составляет 70—80% от исходного, что вряд ли имеет значение.

Высокое содержание сульфатов в зоне интенсивного сульфатредуцирующего процесса поддерживается двумя путями. Первый источник — диффузия сульфатов из наддонной воды — источник, неисчерпаемый при условии, что зона активного процесса не удалена на значительное расстояние от поверхности дна. Второй источник — динамический максимум сульфатов, образующийся в иловых водах сильновосстановленных осадков на контакте с вышележащими, где еще могут присутствовать окислители (кислород над-

донной воды, соединения Fe(III)). Происхождение этого максимума может быть объяснено только процессами окисления свободного H_2S и других восстановленных форм серы. Такие динамические максимумы SO_4^{2-} в иловых водах пока что обнаружены только в колонках осадков, содержащих свободный H_2S. Расположены они, как правило, над горизонтами появления H_2S в осадках, но иногда в них фиксируются уже заметные количества H_2S.

На горизонтах, где расположен вторичный максимум сульфатов в иловых водах, в твердой фазе осадков наблюдаются значительные количества восстановленных форм серы, производных H_2S. Принципиальное значение имеет и то, что при наличии динамического максимума сульфатов в иловых водах в зону нижерасположенных осадков с интенсивным сульфатредуцирующим процессом поступают сульфаты не из наддонной воды, а из максимума, т. е. смесь исходных и вторичных сульфатов. Во-первых, это сокращает путь диффузии сульфатов, что отодвигает границу их дефицита в глубь осадков и позволяет поддерживать интенсивность сульфатредукции на высоком уровне. Во-вторых, поступление в сульфатредуцирующий процесс вторичного сульфата должно сказаться на изотопном составе восстановленной серы, так как вторичный сульфат, уже прошедший однажды цикл бактериального восстановления, обогащен ^{32}S по сравнению с исходным сульфатом морской воды.

В более глубоких горизонтах колонок осадков с сильным сульфатредуцирующим процессом, куда поступление сульфатов за счет диффузии ослаблено, их содержание постепенно уменьшается. Порой это уменьшение сульфатов происходит до очень низких концентраций, 0,001—0,002% (или до 10—20 *мг/л*), но полного исчезновения сульфатов в иловых водах не наблюдается. Следует заметить, что такое уменьшение сульфатов в более глубоких горизонтах уже практически не сказывается на величине ΣS_{H_2S}, так как последняя уже сформировалась и стабилизировалась значительно выше. При содержании ΣS_{H_2S} в осадках около 1% даже полное исчезновение сульфатов в глубине осадков может увеличить ΣS_{H_2S} не более чем на 10%.

Таким образом, в осадках с высоким содержанием органического вещества в зоне наиболее интенсивного сульфатредуцирующего процесса (как правило, верхние 1—1,5 *м*), где формируется основная масса восстановленных форм серы — производных бактериального H_2S — дефицита сульфатов не наблюдается, т. е. сульфат-ион не является лимитирующим компонентом процесса сульфатредукции и не определяет содержание ΣS_{H_2S} в осадках океана. Фактором, определяющим и ограничивающим величину ΣS_{H_2S} в таких осадках, является только содержание реакционноспособных форм железа. Именно насыщение реакционноспособного железа сероводородом и количество пиритной серы, возникающее при этом, определяют в конечном итоге геохимическое проявление микробиологического процесса восстановления сульфатов. Сероводород, образующийся сверх количества, необходимого для превращения в пирит реакционноспособного железа, включается в круговорот серы, осуществляющийся в верхнем слое отложений.

Зона прибрежных восстановленных осадков океана, обогащенных органическим веществом, дает нам возможность пока что приближенно оценить интенсивность процессов обмена на границе дно—вода. Выше было показано, что в наддонную воду из восстановленных осадков направлен поток биогенных элементов в неорганических и органических формах. Изучение поведения серы в окислительно-восстановительном процессе показывает, что из наддонной воды в толщу восстановленных осадков направлен поток сульфатов, обеспечивающий накопление соединений восстановленной серы в твердой фазе отложений, во много раз превышающее ресурс сульфатов иловой воды. Большое значение имеет диффузионное проникновение в толщу восстановленных отложений O_2 из наддонной воды, поддерживающее динамиче-

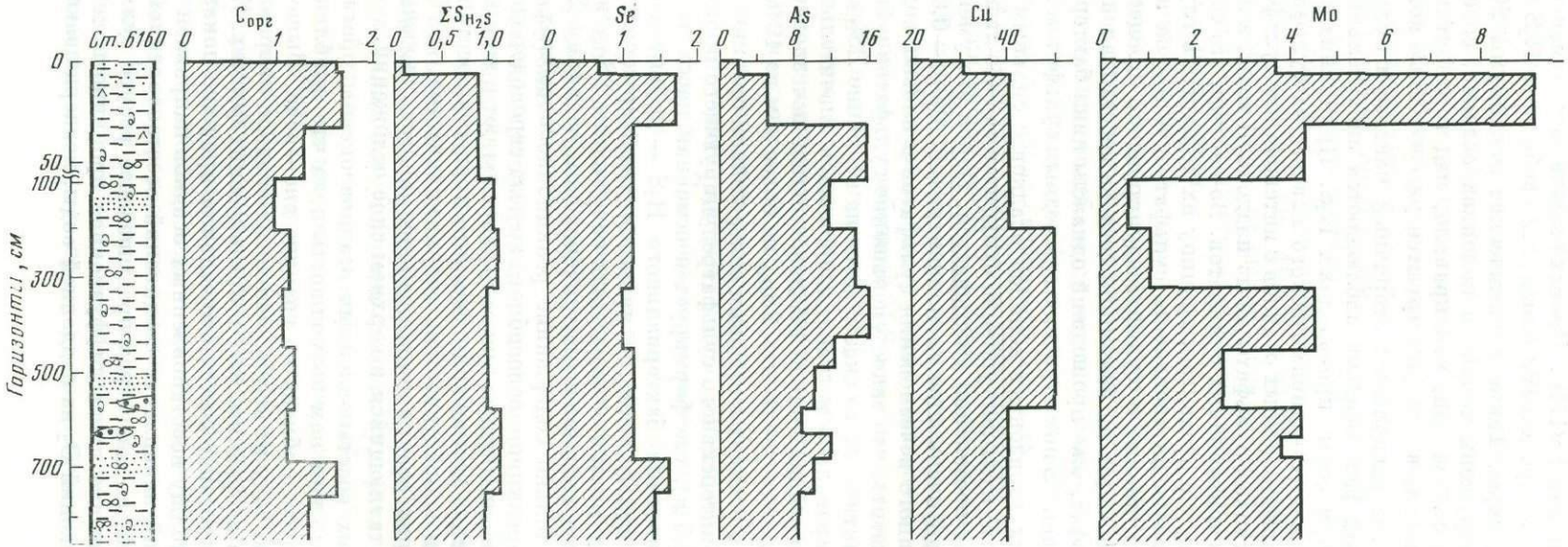


Рис. 16.20. Распределение химических элементов в восстановленных осадках (ст. 6160) северо-западной части Тихого океана ($C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} — в %, остальные — в 10^{-4}%)

ское равновесие окислительно-восстановительных условий и не позволяющее бактериальному H_2S выходить в наддонную воду.

Имеющийся фактический материал позволяет предположить существование потока из наддонной воды в восстановленные осадки также группы микроэлементов (Se, Mo, As, Cu и возможно других). Следствием этого является диагенетическое обогащение осадков указанными элементами. На рис. 16.20 демонстрируется такое обогащение восстановленных осадков микроэлементами, происходящее параллельно накоплению ΣS_{H_2S} в северо-западной части Тихого океана. Все эти элементы являются халькофилами, проявляют большое сродство к сере и обычно входят в состав диагенетических сульфидов железа (пирит). Накопление их в аутигенных сульфидах изучено на примере черноморских осадков (Бутузова, 1969; Волков, Фомина, 1972).

Благодаря диагенетическому процессу химического обмена между наддонной водой и восстановленными осадками S и Se имеют на литолого-фациальном профиле осадков океана распределение, аналогичное группе органического вещества (Страхов и др., 1973; Волков и др., 1974). Для других элементов (Mo, As), принадлежащих к Fe—Mn-группе, нормальное распределение в ходе механической дифференциации, предусматривающей возрастание их содержания от прибрежных к пелагическим осадкам океана, благодаря указанному процессу несколько усложняется, что выражается в повышенном их содержании в зоне прибрежных биогенно-терригенных восстановленных осадков (Волков и др., 1974; Глаголева и др., 1976).

Интенсивность и масштабы разнонаправленного обмена между восстановленными осадками и наддонной водой прямо связаны с содержанием органического вещества и обратно пропорциональны скорости осадкообразования.

16.3. ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ФОРМ Fe и Mn В ХОДЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

При обсуждении вопросов об изменении в ходе диагенеза минеральных и валентных форм железа и марганца (как и других элементов-металлов) следует иметь в виду, что только некоторая часть валового количества этих элементов в осадках способна к превращениям с изменением физико-химических условий среды. В диагенетических превращениях, имеющих физико-химическую и микробиологическую природу, принимает участие только реакционноспособная, геохимически подвижная форма элемента. Другая — обломочная — форма элементов в диагенетических превращениях практически инертна.

Для определения реакционноспособного Fe в современных осадках используют в настоящее время в основном три метода. Первый метод, основанный на обработке пробы осадков натуральной влажности 0,5 *N* HCl с кратковременным нагреванием до кипения, был предложен Н. М. Страховым и Э. С. Залманзон (Страхов, Залманзон, 1955; Залманзон, 1957), для исследования осадочных пород и применен затем для современных осадков (Страхов, 1959). По этому методу в состав реакционноспособного Fe включаются гидроокислы, карбонаты, аутигенные силикаты и растворимые в HCl сульфиды (гидротроилит, грейгит, маккиновит). Кроме того, в состав $Fe_{реакц}$ включается железо пирита, нерастворимое в HCl и определяемое отдельно по содержанию S пирита.

Второй метод, используемый для исследования современных осадков и применяемый в Институте океанологии АН СССР, предусматривает обработку пробы осадка ~3 *N* H_2SO_4 на холоду (Романкевич, Петров, 1961; Севастьянов, Волков, 1965; Розанов и др., 1972, 1976). По этой методике в раствор переходят все перечисленные выше формы железа, но этот метод «мягче»

и поэтому содержание $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ практически всегда получается ниже, чем при применении HCl.

По указанным двум методам баланс форм железа в осадках выглядит следующим образом:

$$Fe_{вал} = Fe_{обл} + (Fe^{3+} + Fe^{2+} + Fe^{2+}_{сульфид}).$$

В скобках даны формы, слагающие $Fe_{реакц}$; $Fe^{2+}_{сульфид}$ — сумма сульфидного и пиритного Fe.

Наконец, третий метод предложен Р. Честером (Chester, Hughes, 1967) для определения содержания в окисленных осадках Fe и Mn в форме аморфных гидроокисей (и других элементов, входящих в состав этих гидроокисей). Он основан на обработке пробы осадка раствором солянокислого гидроксиламина в уксусной кислоте. Существуют и другие методы определения реакционноспособного железа, но здесь их мы рассматривать не будем.

Как и все вообще методы рационального анализа, перечисленные методы определения $Fe_{реакц}$ в достаточной мере условны и для получения сопоставимых результатов требуют строгого соблюдения условий определения.

Для марганца в окисленных осадках мы располагаем (помимо валового содержания) данными по содержанию в форме аморфных гидроокисей, определяемых по методу Честера, имеющих безусловно реакционноспособный характер и гидрогенную природу. В некоторых работах, посвященных геохимии морских и океанских осадков, в качестве реакционноспособной формы марганца упоминается Mn^{4+}. Это не совсем верно. По условиям определения это валовый четырехвалентный Mn осадков, рассчитываемый по активному кислороду. Наличие Mn^{4+} указывает на окислительные условия, существующие в осадках. Содержание общего реакционноспособного Mn, естественно, всегда выше, чем определяемое содержание Mn^{4+}.

Основная масса железа и марганца поступает в океан в составе речной взвеси, где, по средним данным М. А. Глаголевой (1959), для рек черноморского бассейна реакционноспособные формы Fe (61,5%) и Mn (76,5%) преобладают над обломочными. Основу реакционноспособного Fe в речной взвеси составляют соединения Fe^{3+} в форме аморфной гидроокиси и гидратов окиси разной степени раскристаллизации. Однако около 25% $Fe_{реакц}$ составляют соединения Fe^{2+} и в незначительных количествах (<1% $Fe_{реакц}$) присутствует сульфидное железо. Присутствие во взвеси рек закисного и сульфидного Fe свидетельствует о быстроте транспортировки и кратковременности пребывания их в речной воде. После попадания в море в ходе седиментации даже в прибрежной зоне двухвалентное и тем более сульфидное железо полностью окисляется. Изучение форм $Fe_{реакц}$ в поверхностном слое (0—1, 0—0,5 *см*) мелководных осадков кислородной зоны Черного моря показало, что $Fe_{реакц}$ представлено только соединениями Fe^{3+}; закисное железо полностью отсутствует (Севастьянов, Волков, 1965; Волков, Тихомирова, 1966).

Определение валентного состояния Mn во взвеси рек затруднено из-за его низкого содержания. Такие определения выполнены только для взвеси р. Риони, где концентрация Mn во взвеси повышена (до 1% в сухой взвеси). По данным М. А. Глаголевой (1959), во взвеси р. Риони до 47% $Mn_{вал}$ представлено соединениями Mn^{4+}.

В кислородсодержащей морской воде с высоким положительным значением окислительно-восстановительного потенциала (Eh +400 *мв*) в слабощелочной среде (pH ~ 8,0) содержания растворенных Mn^{2+} и Fe^{2+} чрезвычайно низки. В этих условиях, по расчетам Б. А. Скопинцева (Скопинцев, Попова, 1963), концентрации Fe^{2+} и Mn^{2+} в воде не могут превышать соответственно $1{,}6 \cdot 10^{-15}$ и $1 \cdot 10^{-14}$ *моль/л*. Двухвалентные формы этих элементов, как приносимые в растворе из источников поступления (речные воды, гидротермальные растворы), так и образующиеся в качестве метаболитов из про-

дуктов распада органического вещества, в морской воде неустойчивы, окисляются до Fe^{3+} и Mn^{4+} и быстро гидролизуются. Очень малы концентрации этих форм, допускаемые произведениями растворимости $Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$. Поэтому в окислительной среде воды океана и в иловых водах окисленных осадков концентрации Fe и Mn малы, а основными реакционноспособными формами этих элементов, в которых они поступают на дно и находятся в окисленных отложениях, являются гидроокиси трехвалентного железа и четырехвалентного марганца.

В пелагических осадках океана, содержащих мало органического вещества и сохраняющих окислительные условия на всю изученную толщу, состояние реакционноспособных форм железа и марганца не изменяется. В ходе диагенеза происходит собирательная кристаллизация гидроокисей с образованием Fe—Mn-микро- и макроконкреций, что будет разобрано ниже. Другим процессом, свойственным гидроокисям в условиях окислительной среды, является процесс старения и кристаллизации, подробно разобранный в другой работе (Волков и др., 1979).

В противоположность окисленным осадкам в восстановительных условиях реакционноспособные формы Fe и Mn претерпевают очень значительные изменения. В осадках с повышенным содержанием органического вещества восстановительный процесс часто начинается уже в поверхностном слое осадков. В прибрежных биогенно-терригенных осадках величина окислительно-восстановительного потенциала уже в поверхностном слое отражает происшедшие изменения. Так, в донных отложениях Калифорнийского залива и материкового склона побережья Мексики поверхностный слой имеет значения Eh от +150 до —220 *мв* (Розанов и др., 1976). В таких условиях даже в поверхностном слое отложений отсутствуют соединения четырехвалентного Mn, а в составе реакционноспособного железа присутствуют не только соединения Fe^{2+}, но и заметное количество $Fe_{сульфид}$. Аналогичные условия наблюдаются и в поверхностном слое вулкано-терригенных осадков склона Японских островов (Розанов и др., 1972; Волков и др., 1973). Очень часто поверхностный слой отложений даже в зоне восстановленных осадков имеет окисленный характер. В этом случае мы имеем возможность наблюдать динамику превращений реакционноспособных форм Mn и Fe в полном виде.

В таблице 16.6 сделана подборка верхних горизонтов осадков кислородной зоны Черного моря (Севастьянов, Волков, 1965), Средиземного моря (Севастьянов, 1968; Волков и др., 1975) и Тихого океана, позволяющая проследить изменения реакционноспособных форм Mn и Fe с переходом от окислительных условий поверхностного горизонта отложений к восстановительным условиям подстилающих осадков. Общим для всех приведенных примеров является высокое значение Eh поверхностного слоя. По данным Е. Ф. Шнюкова и сотрудников (1973), поверхностный слой осадков Каламитского поля конкреций, откуда взяты наши пробы в табл. 16.6, характеризуется величиной Eh +500 *мв*. Поверхностный слой осадков содержит значительное количество Mn^{4+} в составе общего Mn. Здесь не наблюдается в составе $Fe_{реакц}$ других форм железа, кроме Fe^{3+}.

Однако уже в пределах первых сантиметров верхнего слоя отложений, в горизонтах, непосредственно подстилающих поверхностный слой, окислительно-восстановительные условия резко изменяются, что приводит в первую очередь к исчезновению в осадках соединений Mn^{4+}, к появлению в составе $Fe_{реакц}$ соединений Fe^{2+} и затем к появлению сульфидных форм Fe в связи с началом процессов бактериальной сульфатредукции.

Мощность окисленного слоя с высоким значением Eh $>$ +400 *мв* и с присутствием в осадках морей и океанов Mn^{4+} и Fe^{3+} меняется в значительной мере в связи с содержанием органического вещества и напряженностью восстановительных процессов в их толще. Ранее (см. рис. 11, 7) было показано,

что с удалением от берега в пелагиаль океана мощность окисленного слоя возрастает вплоть до полного выклинивания восстановленной зоны в толще отложений, что наблюдается, как правило, на границе глин переходного типа и глубоководных пелагических красных глин.

В связи со значительным различием величин нормального окислительно-восстановительного потенциала в системах Mn, Fe и S при возникновении и развитии восстановительных условий в осадках в первую очередь исчезают соединения Mn^{4+}, затем начинаются процессы восстановления Fe^{3+} и SO_4^{2-}. Это можно продемонстрировать примером осадков кислородной зоны Черного моря. Как видно из табл. 16.6 и ранее опубликованных данных (Севастьянов, Волков, 1965), соединения четырехвалентного Mn присутствуют только в очень тонком (0,5—2 *см*) поверхностном слое, содержащем к тому же Fe—Mn-конкреции. В этом случае обнаруживается в составе $Fe_{реакц}$ только Fe^{3+}. В подстилающих горизонтах Mn^{4+} исчезает полностью.

Превращение форм реакционноспособного железа можно видеть из данных рис. 16.21, где для примера взяты две колонки осадков (Волков, Тихомирова, 1966). В верхнем слое осадков в пределах современных отложений очень быстро уменьшается содержание Fe^{3+} за счет увеличения Fe^{2+}. В составе последнего в пределах современных и верхней части древнечерноморских отложений постепенно нарастает содержание сульфидного Fe, представленного здесь пиритом и гидротроилитом. В древнечерноморских отложениях появляется свободный H_2S, количество сульфидных форм Fe в составе $Fe_{реакц}$ достигает максимума и далее с переходом в новоевксинские осадки несколько уменьшается вплоть до черного гидротроилитового прослоя. Происхождение гидротроилитового прослоя мы здесь разбирать не будем, оно подробно изучено и описано ранее (Волков, 1961, 1964; Страхов, 1963; Волков, Тихомирова, 1966).

Если не учитывать специфику черноморских отложений, то приведенная на рис. 16.21 картина превращения форм реакционноспособного Fe полностью сходна с описанной выше для осадков океана (см. рис. 16.19). Общим в динамике преобразования реакционноспособного Fe в восстановительных условиях морских и океанских осадков является опережающий процесс восстановления Fe^{3+} по сравнению с процессом сульфатредукции, стабилизация содержания сульфидных форм Fe в составе $Fe_{реакц}$ с появлением свободного H_2S в осадках. Как показано выше, стабилизация содержания сульфидных форм Fe, своеобразное «насыщение» реакционноспособного Fe осадков сероводородом приводит к фактическому окончанию преобразования не только $Fe_{реакц}$, но и восстановленных соединений серы в осадках. Происходящие позже, в более глубоких от поверхности дна осадках, процессы в такой степени замедлены, что фактически не могут существенно изменить нового аутигенно-диагенетического комплекса минеральных форм железа.

Таким образом, в осадках нормально аэрированных бассейнов при наличии повышенных концентраций органического вещества в результате восстановительных процессов формы соединений марганца, железа и серы претерпевают коренную перестройку в пределах верхнего, 1—1,5-метрового, слоя отложений. Если в поверхностной окисленной зоне марганец в основном находится в виде четырехвалентного в форме гидратированной двуокиси, а реакционноспособное железо было представлено соединениями Fe^{3+} в форме гидроокиси и различных гидратов окиси, то в толще отложений в восстановленных осадках марганец представлен только соединениями Mn^{2+} (главным образом в форме карбонатов), в составе $Fe_{реакц}$ трехвалентное железо либо совершенно отсутствует, либо находится в подчиненных количествах.

Основными формами Fe становятся сульфиды и силикаты, содержащие Fe^{2+}. Основной формой сульфидов в восстановленных современных осадках является пирит. В подчиненных количествах могут присутствовать переход-

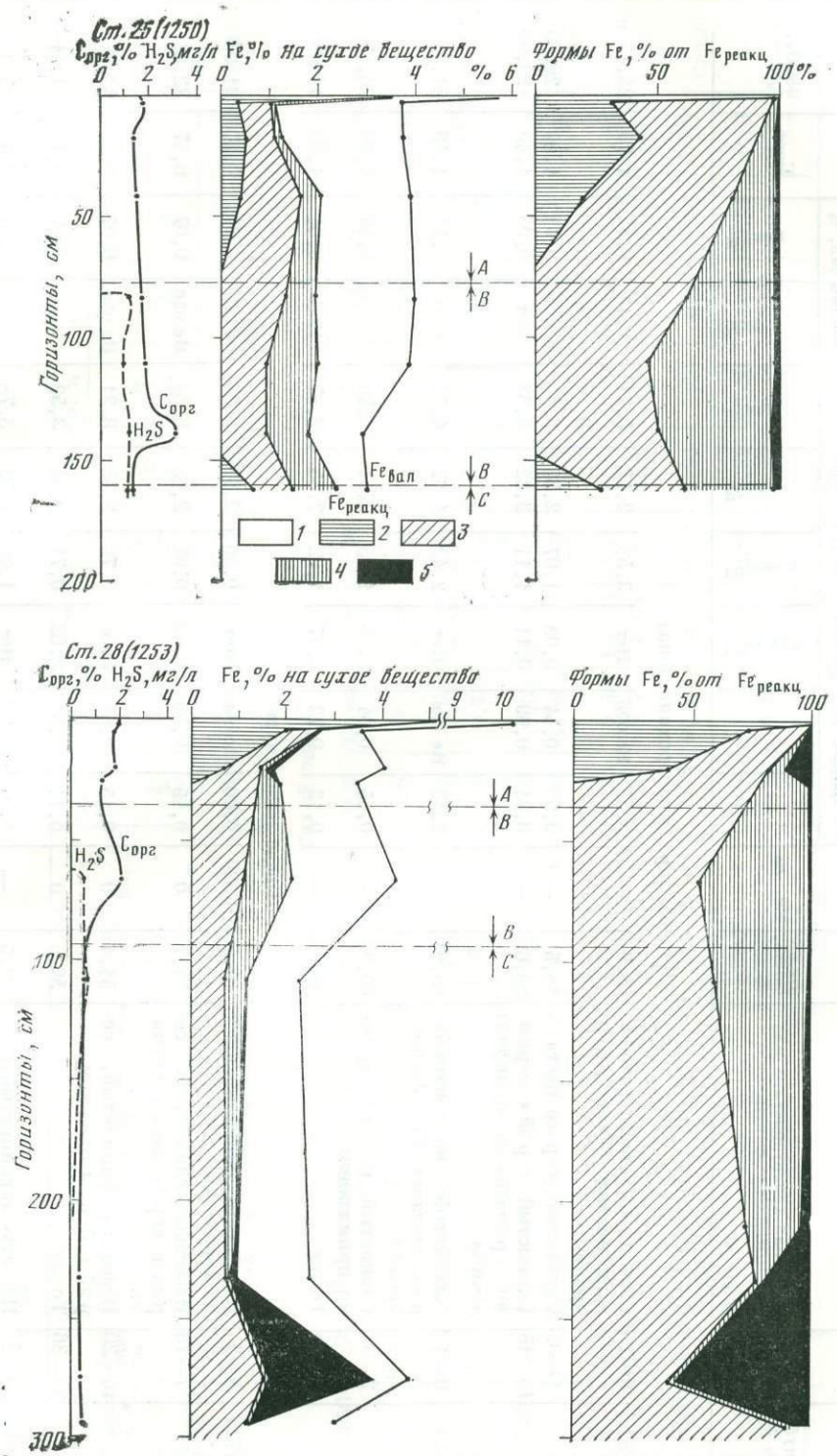


Рис. 16.21. Распределение форм Fe, $C_{орг}$ и свободного H_2S в осадках кислородной зоны Черного моря

A — современные отложения, *B* — древнечерноморские, *C* — новоевксинские; *1* — $Fe_{обл}$; *2* — Fe^{3+}; *3* — Fe^{2+}; *4* — $Fe_{пир}$; *5* — Fe (гидротроилит)

Таблица 16.6. Формы железа и марганца в верхнем слое восстановленных и переходных осадков

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	Краткая характеристика ила	Влажность, %	Eh, мв	Формы Fe в расчете на сухое вещество, %						Формы Mn, %		$C_{орг}$	$CaCO_3$, %
						Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe_{сульф}$	$Fe_{реакц}$	$Fe_{обл}$	$Fe_{вал}$	Mn^{4+}	$Mn_{вал}$		
Черное море (кислородная зона)															
23(1248)	87	0—1	Глинистый, желтовато-бурый, вмещает Fe—Mn-конкреции	68,9	—	3,58	Не обн.	Нет	3,58	2,13	5,71	0,13	0,32	1,70	24,15
		1—3	Глинистый, серого цвета	58,5	—	0,50	0,54	0,03	1,07	2,58	3,65	Не обн.	0,03	1,80	26,00
		10—15	Глинистый, серый с черными примазками сульфида железа	55,60	—	0,31	0,69	0,11	1,11	3,22	4,33	Нет	0,03	1,40	23,90
50(1275)	114	0—1	Глинистый, желтовато-бурый, вмещает Fe—Mn-конкреции	69,81	—	2,42	Не обн.	Нет	2,42	1,92	4,34	0,46	0,54	1,49	21,85
		2—5	Глинистый, серый с черными примазками	60,93	—	0,65	0,64	0,06	1,35	2,41	3,76	Не обн.	0,04	1,90	23,00
		18—20	То же	57,89	—	0,13	0,72	0,17	1,02	2,85	3,87	Нет	0,04	1,50	18,93
Средиземное море															
1795	1725	0—5	Известково-глинистый, светло-коричневый	57,5	+520	0,40	Не обн.	Нет	0,40	2,92	3,32	0,27	0,30	0,56	31,98
		7—15	Известково-глинистый, серый с коричневыми пятнами	51,7	0	0,15	0,49	0,03	0,67	2,65	3,32	Не обн.	0,07	0,47	32,86
		15—20	Известково-глинистый, серый с бурым оттенком	51,4	0	0,15	0,57	0,04	0,76	2,45	3,21	Не обн.	0,07	0,49	33,59
		26—36	То же	50,6	0	0,14	0,55	0,02	0,71	2,81	3,52	Нет	0,07	0,50	31,41
1320	3115	0—2	Известково-глинистый, светло-коричневый	63,5	—	1,06	Не обн.	Нет	1,06	2,72	3,78	0,06	0,11	0,54	35,00

Таблица 16.6 (*окончание*)

Номер станции	Глубина, *м*	Горизонт, *см*	Краткая характеристика ила	Влажность, %	Eh, *мв*	Формы Fe в расчете на сухое вещество, %						Формы Mn, %		$C_{орг}$	$CaCO_3$, %
						Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe_{сульф}$	$Fe_{реакц}$	$Fe_{обл}$	$Fe_{вал}$	Mn^{4+}	$Mn_{вал}$		
		5—7	Глинисто-известковый, серый с коричневым оттенком	46,0	—	0,57	0,07	—	0,64	1,31	1,95	Не обн.	0,05	0,40	70,10
					Тихий океан										
671	2650	0—0,5	Полужидкая коричневая пленка	76,7	+550	0,67	Не обн.	Нет	0,67	Не опр.	Не опр.	0,19	Не опр.	Не опр.	Не опр.
		0,5—2	Глинистый, полужидкий, зеленовато-серый	76,2	+150	0,67	»	0,06	0,73	4,26	4,99	0,14	0,13	2,36	3,53
		2—5	То же, более плотный	71,5	—	0,16	0,68	Не опр.	0,84	4,27	5,11	Не обн.	0,07	2,38	Не опр.
		10—15	То же	68,1	—150	0,15	0,78	0,04	0,97	4,04	5,01	Нет	0,05	2,34	1,82
6163	7430	0—1	Глинистый, серовато-бурый	78,9	Не опр.	0,57	0,05	Не обн.	0,62	1,70	2,32	0,03	0,11	0,92	Не обн.
		1—1,5	Глинистый, буровато-коричневый	76,5	»	0,49	Не обн.	»	0,49	1,59	2,08	0,23	0,27	1,06	Следы
		2—4	Глинистый, серый	73,8	Не опр.	0,24	0,38	Не обн.	0,62	1,72	2,34	Не обн.	0,04	1,43	Не обн.
		15—20	То же	69,9	»	0,17	0,78	0,08	1,03	2,22	3,25	»	0,03	1,70	»
6164	5300	0—3	Глинистый, желтовато-бурый	74,4	»	0,73	Не обн.	Нет	0,73	2,96	3,69	0,20	0,27	0,79	Следы
		3—5	То же	69,6	»	0,68	»	Не обн.	0,68	2,91	3,59	Не обн.	0,11	0,83	»
		10—20	Глинистый, серый	65,8	»	0,16	0,50	»	0,66	2,89	3,55	Нет	0,04	0,90	Не обн.

ные разности сульфидов маккиновит и грейгит (мельниковит) (Berner, 1964; Леин и др., 1978). Только при наличии специфических условий в современных осадках (Черное море) встречаются скопления грейгита, в которых пирит либо отсутствует, либо находится в незначительных количествах. Вопрос об аутигенных силикатах железа, формирующихся в современных осадках в восстановительных условиях, до сих пор не получил окончательного решения. Одним из возможных является глауконит, образование которого в восстановленных осадках краевых частей океана зафиксировано достаточно надежно. Но и здесь есть определенные противоречия. Как показано выше, помимо сульфидов основной формой реакционноспособного железа в осадках является Fe^{2+}; Fe^{3+}, если и есть, то в подчиненных количествах. Однако в составе глауконита, как известно, наблюдаются обратные соотношения между Fe^{3+} и Fe^{2+}.

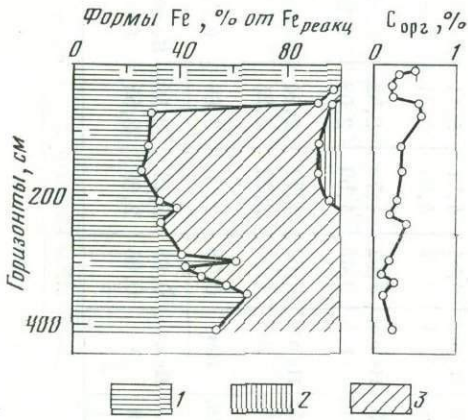


Рис. 16.22. Формы реакционноспособного железа и углерод органического вещества в осадках северо-западной части Тихого океана (ст. 6171)

1 — Fe^{3+}; *2* — Fe^{2+}; *3* — $Fe_{сульф}$

С удалением от берегов в пелагиаль океана, с уменьшением содержания органического вещества в осадках до 0,5—0,8% $C_{орг}$, интенсивность восстановительных процессов в осадках уменьшается, что приводит к увеличению мощности верхнего окисленного слоя, к ослаблению процессов сульфатредукции и уменьшению содержания ΣS_{H_2S}, к изменению соотношения между отдельными формами железа в составе $Fe_{реакц}$. В краевой части восстановленных осадков вблизи границы с красными глубоководными глинами сульфидное железо в составе $Fe_{реакц}$ либо присутствует в следовых количествах, либо отсутствует полностью. В составе $Fe_{реакц}$ в восстановительной зоне таких осадков находятся только Fe^{2+} и Fe^{3+} в переменных соотношениях при полном отсутствии соединений Mn^{4+}. Примером таких осадков являются на транстихоокеанском профиле ст. 672 и 657 (см. рис. 16.18), и особенно ярко это наблюдается на ст. 6171 (рис. 16.22).

Следует отметить две характерные особенности переходных осадков. Первая заключается в нахождении в их толще в восстановленной зоне реликтов диагенетических прослоев, бывших ранее окисленными. Это особенно характерно для краевой части переходных осадков, примыкающих к пелагическим красным глинам. Реликты бывших диагенетических прослоев хорошо диагностируются визуально по изменению цвета прослоев. Химически они определяются по повышению содержания валового и реакционноспособного железа (в составе последнего увеличено содержание Fe^{3+}). Иногда в них несколько повышено содержание Mn. Причина захоронения таких прослоев — дефицит органического вещества для полного восстановления и перемещения Fe^{3+} и Mn^{4+}, накопленных в ходе диагенеза в окисленном слое.

Второй особенностью осадков переходной зоны океана является нахождение здесь в слое восстановленных осадков конкреций карбоната марганца — родохрозита. Прослой, содержащий эти образования, располагается над реликтом захороненного диагенетического прослоя, марганец которого послужил источником для образования родохрозита. Эти конкреции были изучены и описаны нами ранее (Логвиненко и др., 1972). Химический состав

карбонатных компонентов конкреций отвечает формуле $(Mn_{0,82}Ca_{0,14}Mg_{0,036} \cdot Fe_{0,003})CO_3$. Ранее известные находки родохрозитовых конкреций близкого состава в осадках Тихого океана также приурочены, судя по описаниям авторов, к переходным зонам Тихого океана (Zen E-An, 1959; Lynn, Bonatti, 1965).

Наличие контакта окисленных и восстановленных осадков, присутствие в одной колонке соединений Mn^{4+} и Mn^{2+}, Fe^{3+} и Fe^{2+}, SO_4^{2-} и S^{2-} приводит к резким колебаниям величины Eh, которая может изменяться от $+500 \div +600$ *мв* до -100 *мв* и ниже в пределах небольшой мощности осадков. В результате повышения концентраций Mn и отчасти Fe в иловых водах восстановленного слоя осадков происходит диагенетическое перераспределение их и наблюдается обогащение верхнего окисленного слоя этими элементами. Имеющиеся данные показывают, что содержание Mn в иловых водах восстановленных осадков всегда повышено и может достигать 20—30 *мг/л* по сравнению с микрограммовыми количествами в окисленных водах (Горшкова, 1967; Волков, Севастьянов, 1968; Розанов и др., 1976; Пушкина и др., 1977).

Обогащение окисленного слоя осадков Mn и Fe показывалось неоднократно на примере осадков северных морей, Балтийского, Черного, Средиземного, описывалось и для осадков океанов. Результаты перераспределения можно видеть при сравнении содержаний Fe и Mn в восстановленных осадках и окисленном слое по данным табл. 16.6. Для морских условий это можно продемонстрировать средними данными по осадкам кислородной зоны Черного моря (табл. 16.7).

Таблица 16.7. Среднее содержание элементов в окисленных * и восстановленных осадках Черного моря

Характер ила	Содержание в расчете на воздушно-сухое вещество									
	%			10^{-4} %						
	Fe_2O_3	MnO	P_2O_5	NiO	CoO	CuO	MoO_3	WO_3	V_2O_5	As_2O_3
Окисленный	7,27	0,49	0,37	53	18	39	2,4	43	160	47
Восстановленный	5,03	0,05	0,19	56	14	45	2,0	45	170	12

* Без учета конкреций в окисленном слое.

Следует отметить, что данные табл. 16.7 не отражают полностью интенсивности перераспределения элементов между восстановленными осадками и верхним окисленным слоем. Дело в том, что окисленный слой содержит Fe—Mn-конкреции, в которых сконцентрирована часть элементов, уже перешедшая в окисленный слой. Расчет средних коэффициентов обогащения окисленного слоя осадков на поле Fe—Mn-конкреций с учетом массы элементов, заключенной в стяжениях, дает следующие результаты (Волков, Севастьянов, 1968):

$$Mn > As > Fe_{реакц},\ P, Mo > Fe_{вал},\ Co, Ni > V, W > Cu(Si, Al, Ti, Cr, Zr, TR)$$
$$40 \quad 18 \quad 5 \quad 3—4 \quad 2—2,5 \quad 1,1 \quad 1(0,9)$$

Наиболее эффективное перераспределение между восстановленными и окисленными осадками наблюдается у Mn; окисленный слой обогащен марганцем в среднем в 40 раз. Железо перераспределяется со значительно меньшим эффектом даже в расчете на реакционноспособные формы. Интенсивность перераспределения других элементов (кроме As) невелика, что объясняется не-

большим содержанием реакционноспособных форм элементов в прибрежных отложениях Черного моря.

Диагенетическое перераспределение элементов между восстановленными и окисленными осадками является первым и обязательным этапом формирования морских мелководных железо-марганцевых конкреций. Более подробно это изложено в главе, посвященной Fe—Mn-конкрециям.

Большое геохимическое значение имеют процессы перераспределения элементов между восстановленной и окисленной зонами в гемипелагических и переходных осадках океана. Эти осадки характеризуются постепенным уменьшением содержания органического вещества ($C_{орг}$ 1—0,5%) с удалением от берега. В соответствии с этим уменьшается общая активность восстановительных процессов и прежде всего процессов сульфатредукции. Выражается она не только уменьшением содержания ΣS_{H_2S}, но и заглублением начала сульфатредукции в толщу илов. С удалением от берега в пределах переходных осадков увеличивается мощность верхнего окисленного слоя, где Mn и Fe присутствуют соответственно в четырех- и трехвалентном состояниях. В том же направлении с удалением от берегов уменьшаются абсолютные скорости осадкообразования и увеличивается содержание элементов группы Fe и Mn. Важно, что это увеличение происходит за счет реакционноспособных гидрогенных форм элементов, активно участвующих в диагенетических процессах. Результаты изучения этих процессов приведены на рис. 16.23 и 16.24, а также в табл. 16.8.

Из данных табл. 16.8 и рисунков видно, что наиболее ярко обогащение окисленного слоя выражено у Mn. Аналогичным образом себя ведут Mo, Ni, Cu, отчасти Co. Обогащение окисленного слоя железом выражено значительно слабее, причем максимумы Mn и Fe в колонках ст. 6168 и 6171 в пространстве разделены. Максимальное количество Fe в окисленном слое наблюдается под слоем максимума Mn. В колонках ст. 657 (см. рис. 16.24) и 673 это хорошо видно из сравнения распределения $Fe_{реакц}$ и Mn. Фосфор обогащает окисленный слой в целом, хотя максимальное его содержание связано с $Fe_{реакц}$. Мышьяк в одних колонках обогащает окисленный слой в целом, в других его максимум связан с Mn. Безразлично к окислительно-восстановительным условиям распределение Ti. Этот элемент сравнительно равномерно распределен по колонкам. Максимальное содержание Se наблюдается не в окисленных осадках, а в верхней части восстановленных осадков вблизи зоны контакта. Сопоставление данных табл. 16.8 с абсолютными скоростями осадкообразования показывает, что с удалением от берега в пелагиаль (ст. 6163— Японский желоб) увеличивается как максимальная, так и средневзвешенная концентрация Mn в окисленном слое. Это происходит на фоне увеличения средневзвешенного содержания Mn в осадках. Средний коэффициент обогащения окисленного слоя для Mn возрастает от 4,3 (ст. 6163) до 12,7 (ст. 6171). Максимальный коэффициент обогащения изменяется еще больше, с 5,1 до 92.

В основе перераспределения лежит диффузионная миграция элементов в иловых водах. Поэтому чем меньше скорость осадкообразования, тем полнее осуществляется диффузионное перераспределение элементов. Если в осадках ст. 6163 доля элемента, участвующего в перераспределении, практически неощутима, то в осадках ст. 6171 в перераспределении участвует до 71% всего Mn осадков и до 93%Mo. Скорость диффузионного переноса Mn через поверхность контакта окисленной и восстановленной зон увеличивается от ст. 6163 к ст. 6171 для Mn от 1,7 до 5,8 *мкг/см²·год*, для Fe от 2,2 (ст. 6164) до 3,8 *мкг/см²·год* (ст. 6171).

Следует заметить, что окисленный слой осадков переходной зоны океана — образование эфемерное, существующее в динамическом равновесии при данном содержании органического вещества и данной скорости осадко-

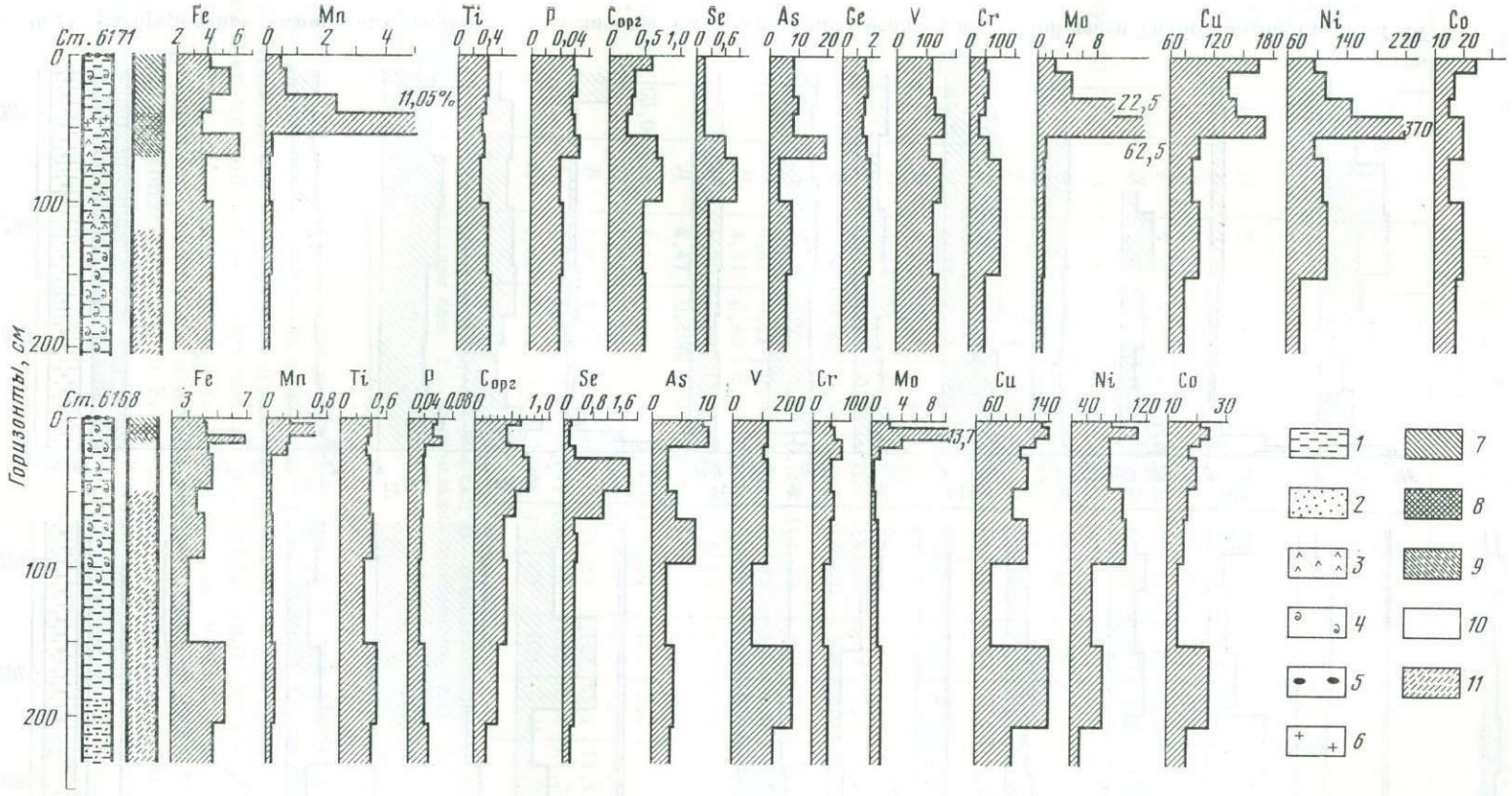


Рис. 16.23. Распределение химических элементов в переходных осадках северо-западной части Тихого океана (Fe, Mn, Ti, P, $C_{орг}$ — в %, остальные элементы в 10^{-4}%)

1 — глинистый ил; *2* — алеврит; *3* — пепловый материал; *4* — диатомовые; *5* — Fe—Mn-конкреции; *6* — микростяжения Fe—Mn; *7* — окисленный осадок; *8* — то же, с обогащением Mn; *9* — то же, с обогащением Fe; *10* — восстановленные осадки; *11* — то же, с сульфидами

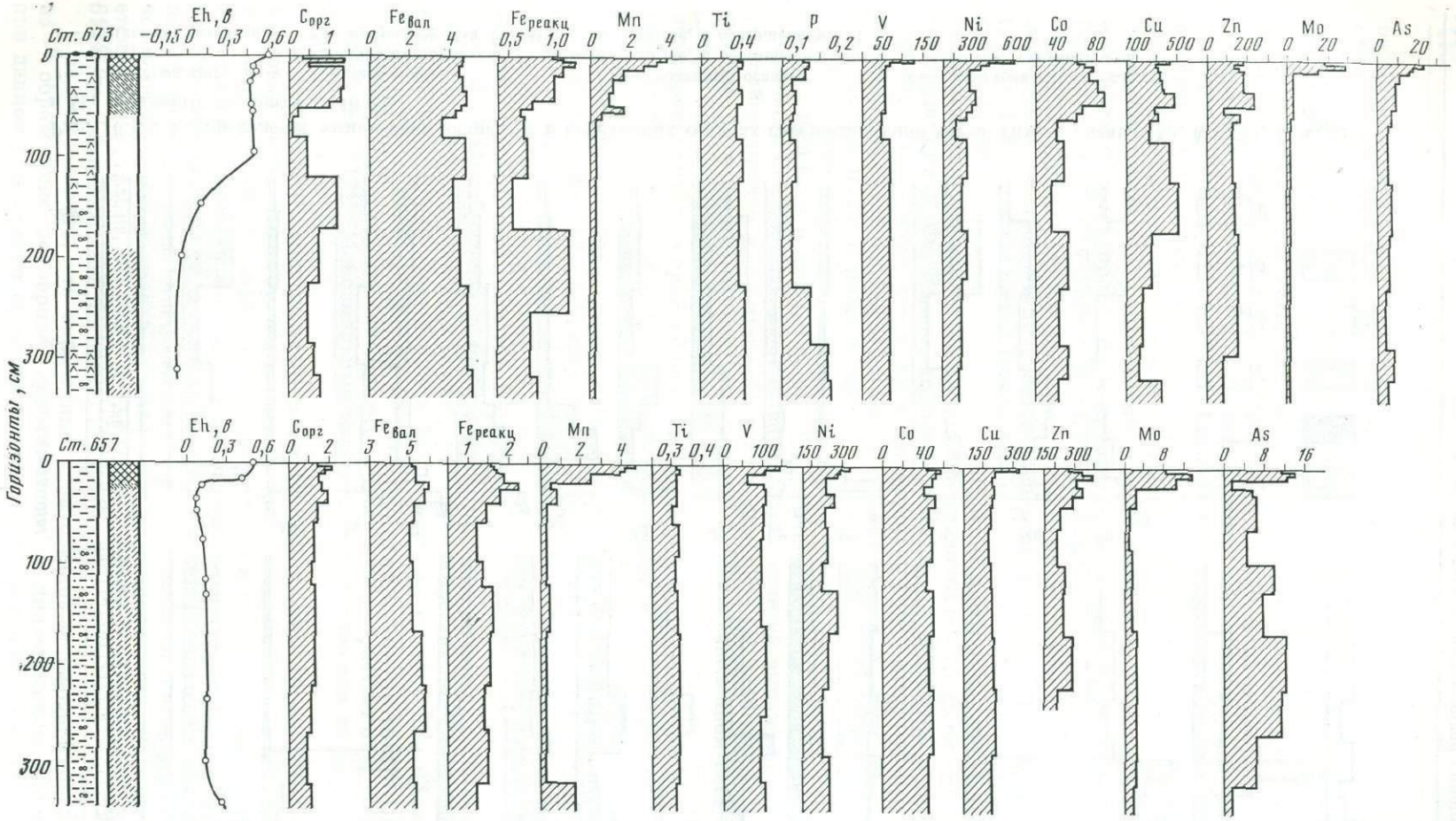


Рис. 16.24. Распределение химических элементов и величины Eh в переходных осадках восточной части Тихого океана ст. 673 и 657

Условные обозначения см. рис. 16, 23

Таблица 16.8. Влияние окислительно-восстановительных процессов на распределение химических элементов по вертикали колонок осадков северо-западной части Тихого океана

Номер станции	Тип осадков*	Мощность окисленного слоя, см	Значение, отнесенное к слою осадка	Fe	Mn	Ti	P	Ni	Co	Cu	Mo	As	Se	V	Cr
				%				10^{-4} %							
6163	II	1,5	*А*	2,83	0,134	0,29	0,065	33	12	73	1,2	2,1	0,97	85	61
			Б	3,55	0,054	0,34	0,052	41	14	95	3,6	3,7	1,3	100	97
			В	2,74	0,232	0,28	0,065	28	13	73	1,4	2,3	0,93	81	61
			Г	2,83	0,273	0,29	0,065	33	14	73	1,5	2,4	0,97	85	61
			Д	3,55	0,054	0,34	0,052	41	14	95	3,6	3,7	1,3	100	97
6164	II	7,0	*А*	4,24	0,31	0,35	0,067	47	15	115	6,5	9,8	0,4	115	115
			Б	3,92	0,055	0,37	0,047	48	14	88	4,3	6,5	1,6	129	70
			В	4,19	0,21	0,35	0,062	41	15,5	95	4,5	9,8	0,45	121	76
			Г	4,24	0,31	0,35	0,067	47	16	115	6,5	9,8	0,5	126	115
			Д	3,92	0,054	0,37	0,047	48	14	88	4,3	6,4	1,7	129	70
6168	III	14,0	*А*	4,42	0,33	0,43	0,047	77	22	139	2,7	9,3	0,2	127	53
			Б	4,58	0,112	0,43	0,043	69	19	110	1,4	5,6	0,4	133	49
			В	4,68	0,53	0,43	0,060	90	24	144	9,5	9,5	0,2	127	64
			Г	7,39	0,68	0,43	0,070	115	25	148	14,5	10,3	0,2	127	85
			Д	4,58	0,085	0,43	0,041	68	19	106	0,95	5,4	0,4	133	48
6169	III	13,0	*А*	4,37	0,72	0,40	0,057	112	26	179	13,2	7,4	0,2	127	53
			Б	4,47	0,17	0,42	0,049	50	19	139	1,2	5,7	0,4	137	51
			В	4,44	0,80	0,40	0,058	102	27	147	15,7	8,4	2,25	138	53
			Г	4,50	0,85	0,40	0,059	112	28	179	17,1	9,0	0,26	148	53
			Д	4,47	0,106	0,42	0,049	48	18	139	0,64	5,5	0,4	137	51
6171	III	65,0	*А*	4,41	0,51	0,43	0,063	100	26	192	2,7	8,8	0,2	128	53
			Б	4,71	0,45	0,42	0,050	112	20	118	2,9	6,8	0,4	141	67
			В	5,48	1,63	0,40	0,066	138	20	148	11,1	11,1	0,45	129	59
			Г	6,59	11,75	0,43	0,071	394	26	202	66,5	21,2	0,85	170	64
			Д	4,62	0,128	0,43	0,045	104	20	109	0,21	6,0	0,4	147	71

Примечание. *А* — в поверхностном слое (0—1 см); *Б* — средневзвешенное по всей колонке; *В* — средневзвешенное в окисленном слое; *Г* — максимальное в окисленном слое; *Д* — средневзвешенное в восстановленном слое.

* См. главу 2.

образования, которые остаются неизменными для этой области океана в течение какого-то периода. В ходе осадкообразования граница окисленных и восстановленных осадков поднимается, мощность окисленного слоя остается неизменной. При чрезмерном накоплении диагенетических Mn и Fe окисленный слой может быть захоронен, так как энергии органического вещества может не хватить на полное восстановление и перенос вверх всего количества накопленных Mn и Fe. Осадками переходной зоны океана в конечном счете наследуется минеральный комплекс (и содержания элементов), находящийся в настоящее время в восстановленном слое отложений.

Глава 17

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ

Наиболее ярким и грандиозным по масштабам примером диагенетических процессов в окислительных условиях морских и океанских осадков являются железо-марганцевые конкреции. Огромный интерес к проблеме железо-марганцевых конкреций вызван не только чисто научными, до конца нерешенными проблемами, но и встающим перед обществом вопросом источников сырья для промышленности. Уже в настоящее время железо-марганцевые конкреции рассматриваются не как потенциальные, а как реальные руды для извлечения ряда дорогих и дефицитных металлов.

Запасы океанской полиметаллической руды, какой являются железо-марганцевые конкреции, огромны, исчисляются они сотнями миллиардов тонн. По оценке Н. М. Страхова (1965), океанские накопления марганца своей колоссальностью совершенно подавляют все остальные фациально-генетические типы марганцевых руд, вместе взятые (рис. 17.1).

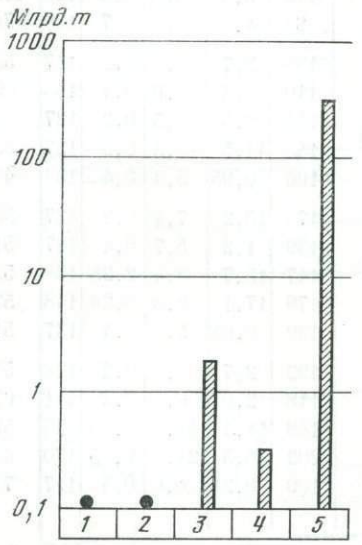


Рис. 17.1. Относительное значение разных фациально-генетических типов марганцевых руд (Страхов, 1965):

1 — озерные; *2* — современные морские; *3* — древние морские прибрежные; *4* — околоочаговые вулканогенно-осадочные; *5* — пелагические океанские

Оценка количества конкреций на дне только Тихого океана (для других океанов и морей такие оценки не делались, да в общем балансе они и несущественны) колеблется от $100 \cdot 10^9$ *т* (Скорнякова, Зенкевич, 1961) до $1660 \cdot 10^9$ *т* (Меро, 1969). Позже был сделан расчет запасов конкреций только для рудных зон океана с весовой концентрацией конкреций на поверхности не менее 9,4 *кг/м*^{2} (9400 *т/км*^{2}); он показал, что только в рудных зонах запасы конкреций составляют $340 \cdot 10^9$ *т*. Запасы основных рудных элементов в этих зонах составляют: Mn $71 \cdot 10^9$ *т*, Ni $2{,}3 \cdot 10^9$ *т*, Co $1{,}0 \cdot 10^9$ *т*, Cu $1{,}5 \cdot 10^9$ *т* (Безруков и др., 1970).

Первые исследования железо-марганцевых конкреций как из глубоководных отложений океана, так и из мелководных (морских) были выполнены после исторической экспедиции «Челленджера» в 1872—1876 гг. (Murray, 1876; Buchanan, 1878) и нашли подробное освещение в сводном отчете этой экспедиции (Murray, Renard, 1891).

Изучение железо-марганцевых конкреций в осадках океанов и морей продолжалось в последующее время неравномерно и только в последние 10—15 лет резко усилилось, что, несомненно, объясняется и чисто практическими интересами. Из довоенных исследований следует упомянуть работы Я. В. Самойлова и А. Г. Титова (1922), В. С. Буткевича (1928) и Т. И. Горшковой (1931). Все они посвящены изучению морских мелководных конкреций. В послевоенное время изучение мелководных конкреций усилилось и нашло отражение в работах Т. И. Горшковой (1957, 1961, 1963, 1967), Ф. Т. Мангейма (Manheim, 1965), Л. Е. Штеренберга (1968, 1971, 1975), Н. М. Страхова (1968), И. М. Ва-

ренцова (1975), И. И. Волкова и В. Ф. Севастьянова (1968), В. Ф. Севастьянова и И. И. Волкова (1966).

Значительно бóльшая литература посвящена изложению результатов изучения глубоководных конкреций океанского дна. В настоящее время ограничимся упоминанием основных работ по геохимии и генезису океанских конкреций. Это монография Дж. Меро (1969) [1] «Минеральные богатства океана», монография Н. М. Страхова, Л. Е. Штеренберга, В. В. Калиненко и Е. С. Тихомировой (1968) «Геохимия осадочного марганцеворудного процесса» и монография коллектива авторов под руководством П. Л. Безрукова (1976) «Железо-марганцевые конкреции Тихого океана». Следует отметить также работы Х. Петтерсона (Petterson, 1943, 1945), Е. Д. Гольдберга и Г. Аррениуса (Goldberg, 1954; Goldberg, Arrhenius, 1958; Arrhenius, 1963), Р. С. Дитца (Dietz, 1955), Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1962, 1964, 1970), П. Ф. Андрущенко, Н. С. Скорняковой (1967), Е. И. Ефимовой (1964), А. Б. Исаевой (1967), М. А. Глаголевой (1972), П. Л. Безрукова и П. Ф. Андрущенко (1972, 1973), И. И. Волкова с соавторами (1976), И. И. Волкова (1977).

К настоящему времени имеется несколько сот химических анализов железо-марганцевых конкреций из осадков морей и океанов, включающих главным образом рудные элементы; полных анализов значительно меньше. Несмотря на то что диагенетическая природа этих образований сейчас уже никем не оспаривается, практически отсутствуют данные по составу вмещающих конкреции осадков.

Поэтому все сопоставления конкреций и осадков — как то: по степени обогащенности конкреций рудными элементами, по фракционированию элементов в ходе образования конкреций — проводятся на основе средних данных по конкрециям и таких же данных по осадкам. При таком подходе неизбежны упущения в трактовке динамики перераспределения элементов при образовании конкреций, поскольку и состав конкреций, и состав вмещающих их осадков даже в пределах одних только пелагических (красных) океанских глин испытывает большие колебания. При этом теряется возможность проникновения в тонкий, достаточно сложный и до конца неясный механизм процесса формирования конкреций.

По указанным причинам при описании общих закономерностей геохимического облика конкреций в морях и океанах мы воспользуемся всем имеющимся в литературе материалом, при описании механизма образования конкреций мы будем опираться в основном на материал, полученный в отделе химии океана Института океанологии АН СССР, где исследование конкреций всегда сопровождалось параллельным изучением геохимии вмещающих осадков, в которых велись определения не только валового содержания элементов, но и их реакционноспособных форм. Это в первую очередь относится к формам железа и марганца — элементов, слагающих основу рудной части конкреций.

17.1. УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ, СТРОЕНИЕ И ВЕЩЕСТВЕННО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Железо-марганцевые конкреции современных осадков, основу которых составляют окисные соединения Fe и Mn, представляют собой образования, формирующиеся в окислительной среде практически всегда на поверхности осадков в контакте с наддонной кислородсодержащей водой.

---

[1] В оригинале: *J. Mero.* The mineral resources of the sea, Amsterdam—London—New York, 1965.

В пелагиали океана вмещающими осадками являются красные глины, глобигериновые и радиоляриевые илы, в переходной зоне океана — верхний *окисленный слой терригенных, гемипелагических осадков и глин* переходного типа. Мощность верхнего окисленного слоя в океане, на котором формируются железо-марганцевые конкреции, как показано выше (см. главу 16), *изменяется от 1—2 до 40—60 см. Стяжения железа и марганца в* переходной зоне осадков океана представляют собой зародышевые конкреции в виде сравнительно рыхлых образований неправильной формы, небольшие по размеру. Они часто встречаются в виде обрастаний на частицах гальки, пемзы, косточках, ходах червей. Мощность рудных корок, как правило, небольшая, и содержание рудного вещества в них редко превышает 20%, в то время как величина нерастворимого остатка редко опускается ниже 70%. Среди глубоководных железо-марганцевых конкреций можно различить три группы тел: собственно конкреции, глыбы и корки. Размеры и толщина рудного слоя меняются в очень широких пределах. Величина нерастворимого в кислотах остатка невелика и изменяется от 15 до 40%, в то время как сумма рудных компонентов конкреций может достигать 60—70%. Продуктивность конкреций на площади дна в переходных осадках невелика и редко достигает 1 *кг/м*^{2}, в пелагических — переменна и может достигать 40 *кг/м*^{2} поверхности осадков. Помимо макроконкреций мягкие зерна микроконкреций диаметром от 0,5 *мм* и менее являются почти постоянным компонентом красных глин.

По частоте встречаемости конкреций первое место среди океанских осадков занимают, безусловно, красные глубоководные глины (табл. 17.1). Из

Таблица 17.1. Частота встречаемости железо-марганцевых конкреций в различных типах осадков (Скорнякова, Зенкевич, 1976)

Осадки	Общее количество проб	Количество дночерпательных проб	Пробы с конкрециями			
			всего		дночерпательные	
			количество	%	количество	%
Пелагические глины	692	163	326	47	105	65
Диатомово-радиоляриевые илы	154	30	42	27	17	56
Карбонатные осадки	688	168	105	15	28	17
Диатомовые илы	75	48	7	10	7	15
Терригенные илы	401	222	13	3	9	4
Вулканогенные осадки	49	29	0	0	0	0

других типов заслуживают внимания радиоляриевые илы. Следует заметить, что на процесс формирования железо-марганцевых конкреций очень большое влияние оказывает абсолютная скорость осадконакопления, Это замечалось давно, и для Тихого океана подтверждено специальным исследованием (Страхов, 1974б), в котором показано, что поля рудных концентраций конкреций полностью совпадают с областями минимальных скоростей осадконакопления. Вопрос о скорости роста конкреций мы разберем ниже, но уже сейчас уместно заметить, что конкреции могут вырастать до значительных размеров в тех участках морского дна, где скорость осадкообразования меньше скорости формирования конкреций.

Форма собственно конкреций в пелагических глинах океанов чрезвычайно разнообразна и достаточно полно описана Д. Меро (1969), Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1964, 1970), П. Ф. Андрущенко и Н. С. Скор-

няковой (1967). Во многих случаях внешняя форма конкреций определяется формой ядра. «Природа конкреционных ядер,— пишет Д. Меро (1969),— очевидно, не влияет как на осаждение окислов марганца и железа, так и на состав самой конкреции. Эти ядра могут быть представлены карбонатами, фосфатами, цеолитами, глинами и различными минеральными зернами кремнезема. В сущности ядром конкреции может быть любой твердый предмет... Наиболее часто ядра конкреций представлены основными и кислыми силикатами, например пемзовыми и стеклянными лапилями, как правило, глубоко измененными. Следующими по распространению являются ядра, представленные зубами акул и других рыб, отолитами, костями китов, кремневыми и известковыми губками. Кроме того, окислы марганца накапливаются на поверхности скаловых обнажений всевозможных форм, вскрывающихся на морском дне, а также на различных предметах, сброшенных с судов в море. В разрезах многих конкреций ядра неразличимы. Весьма вероятно, что коллоидные осадки или микроскопические зерна осадков сами могут служить в качестве ядер конкреций».

В разрезе большинства конкреций и корок отчетливо видна слоистая структура — слои, обогащенные гидроокислами марганца и железа, перемежаются с глинистыми прослойками. Мощность тех и других слоев в конкреции непостоянна, но, как правило, рудные прослойки мощнее глинистых. Хотя концентрически слоистая структура является для конкреций типичной, отдельные рудные прослойки могут отличаться сложным коломорфным, прожилковидным и дендритовым строением.

Исследования минерального состава железо-марганцевых образований на дне океанов и морей показывают сравнительное однообразие их рудной части (Андрущенко, Скорнякова, 1967; Меро, 1969; Скорнякова, Андрущенко, 1970; Безруков, Андрущенко, 1971; Burns, Burns, 1975; Безруков и др., 1976). Рудная часть конкреций и корок в основном представлена слабо сцементированной, коллоидной, плохо раскристаллизованной и тонкозернистой массой. Она представляет собой тесные прорастания гидроокислов железа и марганца, минералов глин и цеолитов (в океанских пелагических конкрециях), что представляет большую трудность при выделении чистых мономинеральных фракций даже для рентгеновского анализа. Химический анализ в большинстве случаев характеризует состав минеральных смесей. П. Л. Безруков и П. Ф. Андрущенко (1972) отмечают: «В результате изучения прозрачных и полированных шлифов конкреций из разных районов океана (Индийского.— *И. В.*), сопоставления данных химического и рентгеновского анализов проб из различных мономинеральных скоплений установлено, что основными рудообразующими минералами являются коллоидный гидрат двуокиси марганца — вернадит и псиломелан. В подчиненных количествах присутствуют тодорокит и бернессит. Широко распространены также гидроокислы железа, в основном гидрогетит».

Основу минеральной составляющей гидроокислов марганца в составе рудных оболочек конкреций составляет псиломелан — $m\mathrm{MnO_2}\cdot n\mathrm{MnO}\cdot p\mathrm{H_2O}$. Этот не совсем определенный в минералогическом отношении термин характеризует гидроокислы марганца, которые отличаются переменным соотношением двух- и четырехвалентного марганца (последний всегда преобладает), переменным содержанием воды, определенной степенью раскристаллизации и специфическим комплексом индексов на дебаеграмме. Порошкограммы часто обнаруживают сильное рентгеновское почернение, которое объясняется присутствием в пробах аморфного или очень слабо раскристаллизованного псиломелана.

Другим основным рудообразующим минералом является коллоидный гидрат двуокиси марганца, содержащий воду,— вернадит (δ-$\mathrm{MnO_2}$). Он рентгеноаморфен или находится на самой начальной стадии раскристаллизации.

Тодорокит (Mn, Ba, Ca, Mg)$Mn_3O_7 \cdot 2H_2O$ находится в марганцевых конкрециях в подчиненных количествах. Он образует в рудных оболочках тончайшие прерывистые выделения среди псиломелана и гидроокислов железа, а также срастание с бернесситом, с которым он изоструктурен. Присутствует в конкрециях, собранных с различных глубин океана. Довольно широко распространен в конкрециях южной части Тихого океана, реже в Индийском и в Атлантическом океанах (данные по последнему приводит Cronan, 1975).

Бернессит (Ca, Mg, Na_2, $K_2)_n$ (Mn(IV), Mn(II)) (O, OH)$_2$ (?) обнаруживается в виде небольших скрытокристаллических, землистых выделений, мягких, сравнительно трудно поддающихся шлифовке. Бернессит всегда находится в тесном срастании с псиломеланом, тодорокитом и гидрогетитом.

Гидроокислы железа наряду с псиломеланом являются основными рудообразующими компонентами, слагающими конкреции. Они представлены в конкрециях главным образом гидрогетитом $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, часто находящимся в рентгеноаморфном состоянии, иногда встречается гетит α-FeOOH и очень редко гематит. Гидрогетит в конкрециях находится в тонком срастании с псиломеланом в глобулярных и концентрических коломорфных образованиях. В конкрециях существенно железистого состава гидрогетит располагается несколько обособленно.

Нерудная часть конкреций в основном представлена глинистым материалом. Основным из глинистых минералов в составе конкреций является монтмориллонит. Он находится в ассоциации с гидроокислами марганца и железа, выполняет промежутки между тонкими коломорфными выделениями гидроокислов Mn и Fe. Особенности строения подобных образований указывают на коллоидную их природу. Метаколлоидные скопления монтмориллонита в значительной части представлены скрытокристаллическими разностями.

Из других глинистых минералов в конкрециях отмечается присутствие гидрослюды, смешанно-слойных слюда—монтмориллонит, хлоритов. Особенно важно подчеркнуть, что состав глинистых минералов ядер конкреций, рудной оболочки и вмещающих конкреции илов одинаков. Это указывает на то, что рудообразование протекает на таком фоне глинистых минералов, который господствует в осадках (Штеренберг, Шурина, 1974).

В нерудной части конкреций из пелагических районов Тихого и Индийского океанов часто присутствуют цеолиты, представленные в основном филлипситом. Он встречается в тесной парагенетической ассоциации с гидроокислами марганца и железа, обильные скопления филлипсита встречаются в ядрах конкреций, представленных измененными эффузивными породами. Отдельные кристаллы, сростки и агрегаты филлипсита почти всегда обрастают гидроокислами железа и марганца.

Рудные минералы марганца и железа мелководных морских конкреций (Балтийское, Черное моря) в основных чертах сходны с перечисленными выше для глубоководных океанских (Варенцов, 1975; Штеренберг и др., 1975). Характерным отличием мелководных морских конкреций является значительно большая рентгеноаморфная фаза в рудной части, что связано, по-видимому, с большей скоростью роста и меньшим возрастом по сравнению с конкрециями океана.

В резко подчиненных количествах в конкрециях встречаются различные обломочные терригенные минералы. Нерастворимый в HCl остаток конкреций представлен глинистыми минералами, а также кварцем, апатитом, биотитом, пироксеном, роговой обманкой, шпинелями, рутилом, анатазом, натриевыми и калиевыми полевыми шпатами. Иными словами, минеральная ассоциация, слагающая нерастворимый в HCl остаток конкреций, состоит из терригенных минералов, попавших в эти конкреции во время их роста (Мero, 1969).

17.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Данных по химическому составу железо-марганцевых конкреций в настоящее время очень много, и количество их постоянно растет. Сводные результаты химического состава железо-марганцевых конкреций, корок и обрастаний в осадках океанов приведены в табл. 17.2. Поскольку менее всего данных имеется для Атлантического океана, целесообразно привести результаты (Cronan, 1975), полученные с помощью вытяжки горячей HCl (1 : 1) для 140 проб (табл. 17.3). Ранее (Riley, Sinhaseni, 1958) было показано, что при такой обработке рудная часть конкреций растворяется практически нацело. Данные по содержанию редкоземельных элементов и иттрия в океанских конкрециях выделены в табл. 17.4.

Химический состав железо-марганцевых конкреций из мелководных отложений окраинных и внутренних морей приведен в табл. 17.5, по данным Н. М. Страхова и др. (1968), И. И. Волкова и В. Ф. Севастьянова (1968), И. М. Варенцова (1975).

Рассмотрение данных табл. 17.2, 17.3 и 17.5 показывает, что основу рудного вещества конкреций и океанов, и мелководных отложений морей составляют железо и марганец в своих окисных соединениях. Если обратиться к предельным значениям концентраций этих элементов (см. табл. 17.2, 17.3), то видно, что конкреции океанов могут быть представлены как существенно железистыми, так и марганцовистыми разностями. Следует заметить, что такие разности конкреций встречаются в осадках океанов сравнительно редко и образование их происходит, как правило, в специфических условиях. В типичном случае в большинстве конкреций содержания Mn и Fe соизмеримы. В зависимости от величины отношения Mn/Fe на примере наиболее изученных конкреций Тихого океана выделены следующие типы (Скорнякова, 1976):

Железистые	$< 0{,}25$	Железо-марганцевые	1—4
Марганцево-железистые	0,25—1	Марганцевые	>4

По-видимому, эту классификацию целесообразно использовать для характеристики железо-марганцевых образований современных осадков вообще. Сравнение марганцевого модуля (отношение Mn/Fe) на основе данных среднего химического состава конкреций океанов и морей (табл. 17.6) показывает закономерное изменение его при переходе от морских осадков к океанским и далее от мелководных океанских к пелагическим. В ряду мелководные осадки морей—Атлантического—Индийского—Тихого океанов средняя величина отношения Mn/Fe в конкрециях непрерывно возрастает.

За редкими единичными исключениями конкреции из мелководных осадков морей относятся к типу марганцево-железистых и даже железистых, к марганцево-железистому типу, по данным Д. Кронана (Cronan, 1975), относятся и конкреции Атлантического океана, только конкреции Индийского и особенно Тихого океана по средним данным представлены железо-марганцевыми образованиями.

На закономерное изменение отношения Mn/Fe (марганцевый модуль) в конкрециях с глубиной залегания обратил внимание Ф. Мангейм (Manheim, 1965), сравнивая состав мелководных морских и океанских конкреций (рис. 17.2). Иначе, с генетических позиций, объясняет изменение марганцевого модуля конкреций при переходе от морей к океанам и между океанами Н. М. Страхов с соавторами (1968). В его трактовке, закономерное изменение отношения Mn/Fe в конкрециях связано с ростом марганцевого модуля вмещающих осадков. Иначе говоря, чем выше отношение Mn/Fe во вмещающих осадках, тем выше оно в конкрециях, с той разницей, что в конкрециях Mn/Fe растет в прогрессирующей степени по сравнению с осадками. «...формирова-

Таблица 17.2. Химический состав океанских железо-марганцевых конкреций *1

Элемент	Тихий океан				Индийский океан				Атлантический океан			
	число проб	содержание, %			число проб	содержание, %			число проб	содержание, %		
		макс.	мин.	среднее		макс.	мин.	среднее		макс.	мин.	среднее
B	54	0,06	0,007	0,029	—	—	—	—	4	0,05	0,009	0,03
Na	79	4,7	0,46	2,06	—	—	—	—	4	3,5	1,4	2,3
Mg	110	2,4	0,42	1,76	20	2,68	0,89	1,51	4	2,4	1,4	1,7
Al	142	7,93	0,48	3,27	20	4,80	1,04	2,41	17	5,50	1,37	3,20
Si	142	20,56	0,52	8,27	72	20,75	1,08	7,46	29	25,66	0,93	7,36
P	102	0,48	0,031	0,196	44	5,80	0,043	1,34	13	2,09	0,028	0,299
K	125	2,41	0,20	0,74	—	—	—	—	12	0,95	0,30	0,56
Ca	142	12,16	0,60	1,98	47	14,96	0,61	4,10	25	11,10	0,41	2,84
Se	54	0,003	0,001	—	—	—	—	—	4	0,003	0,002	0,002
Ti	519	2,65	0,02	0,80	73	1,76	0,14	0,63	20	0,91	0,053	0,434
V	153	0,15	0,009	0,056	56	0,091	0,017	0,049	4	0,11	0,02	0,07
Cr	54	0,007	0,001	0,001	20 *2	0,0012	0,00014	0,0004	4	0,003	0,001	0,002
					49 *3	0,0110	0,0003	0,0019				
Mn	613	42,3	0,47	17,94	122	37,00	1,60	14,74	36	23,9	2,4	14,93
Fe	613	33,17	0,60	11,72	123	22,48	1,20	13,05	40	25,9	1,54	13,08
Co	605	2,53	Не обн.	0,33	119	0,998	0,014	0,254	39	0,91	0,09	0,323
Ni	611	2,48	0,025	0,59	122	1,42	0,040	0,441	39	1,3	0,013	0,484
Cu	605	1,90	0,01	0,39	122	1,37	0,009	0,173	39	0,50	0,030	0,155
Zn	191	0,31	0,019	0,084	37	0,23	0,017	0,061	21	0,144	0,035	0,066

*1 При составлении таблицы использованы данные следующих работ: Г. Н. Батурин (1975); П. Л. Безруков, П. Ф. Андрущенко (1973); И. И. Волков и др. (1976); М. А. Глаголева (1972); Дж. Мero (1969); Н. С. Скорнякова (1976); Н. С. Скорнякова, П. Ф. Андрущенко (1970); Н. М. Страхов и др. (1968); Д. Кронан, И. Тумс (Cronan, Tooms, 1967, 1969), Г. Глесби (Glasby et. al., 1971, 1974); К. Саммерхайс, Дж. Виллис (Summerhayes, Willis, 1975); С. Калверт, Н. Прайс (Calvert, Price, 1977), а также наши неопубликованные данные.

*2 Cr определялся фотометрически дифенилкарбазидом.

*3 Cr определялся методом атомной абсорбции.

Таблица 17.2 (*окончание*)

Элемент	Тихий океан				Индийский океан				Атлантический океан			
	число проб	содержание, %			число проб	содержание, %			число проб	содержание, %		
		макс.	мин.	среднее		макс.	мин.	среднее		макс.	мин.	среднее
Ga	54	0,003	0,0002	0,001	7	0,0042	0,0006	0,0014	—	—	—	—
Sr	151	0,16	0,024	0,038	—	—	—	—	16	0,19	0,058	0,110
Zr	102	0,12	0,009	0,050	33	0,149	0,002	0,035	3	0,045	0,021	0,035
Mo	192	0,15	0,0007	0,033	95	0,091	0,0016	0,0313	25	0,055	0,014	0,0369
Ag	5	0,0006		0,0003	—	—	—	—	—	—	—	—
Ba	210	0,98	0,02	0,39	53	0,50	0,030	0,158	16	0,80	0,14	0,498
Ge	9	0,00013	0,00005	0,00009	7	0,00011	0,00008	0,00009	—	—	—	—
S	34	0,306	0,071	0,188	20	0,20	0,07	0,14	—	—	—	—
As	53	0,0289	0,0002	0,0114	15	0,049	0,0039	0,0174	3	0,021	0,009	0,014
W	32	0,058	0,0023	0,0163	20	0,0127	0,0010	0,0067	—	—	—	—
Tl	47	0,030	0,0001	0,0102	7	0,0290	0,0077	0,0134	—	—	—	—
Pb	263	0,36	0,005	0,11	75	0,25	0,005	0,076	22	0,230	0,070	0,134
Be	7	0,0005	0,0002	0,0003	—	—	—	—	—	—	—	—
Nb	8	0,0150	0,0030	0,0085	14	0,0060	0,0002	0,0031	3	0,0028	0,0009	0,0021
U	114	0,0047	0,0003	0,00123	14	0,00122	0,00016	0,00059	15	0,00111	0,00083	0,00098
Th	55	0,0135	0,0003	0,0044	13	0,0075	0,0025	0,0044	15	0,0152	0,0010	0,0064
$C_{орг}$	32	0,33	0,06	0,15	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 17.3. Химический состав железо-марганцевых конкреций и корок Атлантического океана (Cronan, 1975)

Элемент	Содержание, %					Элемент	Содержание, %				
	макс.	мин.	среднее				макс.	мин.	среднее		
			северная часть	южная часть	океан в целом				северная часть	южная часть	океан в целом
Mn	37,69	1,32	15,86	16,02	15,97	Zn	0,806	0,038	0,075	0,098	0,086
Fe	41,79	4,76	20,94	22,24	21,55	Ca	17,10	1,24	3,50	4,51	2,90
Ni	1,41	0,019	0,287	0,345	0,312	Mg	13,20	0,931	1,95	1,75	1,86
Co	1,01	0,017	0,364	0,239	0,318	Na	4,77	0,365	1,55	2,40	1,88
Cu	0,884	0,022	0,088	0,147	0,115	K	2,71	0,110	0,38	0,83	0,57

Таблица 17.4. Содержание (в 10^{-4} %) редкоземельных элементов и иттрия в конкрециях Тихого и Индийского океанов (Волков, Фомина, 1967, 1973; Piper, 1974)

Элемент	Тихий океан*1			Индийский океан*2			Среднее для конкреций океанов
	мин.	макс.	среднее	мин.	макс.	среднее	
ΣTR	96	~3670	1378	788	1700	1306	1360
La	16	514	184	87	292	163	179
Ce	39	2126	678	249	937	585	657
Pr	5	232	78	75	148	114	90
Nd	18	596	204	69	192	124	186
Sm	4	114	44	20	109	56	47
Eu	4	24	9,8	6,5	10,1	8,5	9,5
Gd	5	61	32	29	100	56	37
Tb	3,2	19	7,2	5,6	8,0	7,0	7,2
Dy	2	68	23	5	71	46	31
Ho	Не обн.	24	4,5	Не обн.	42	18	9,0
Er	1,2	42	15	5	41	26	19,0
Tu	Не обн.	19	1,7	Не обн.	14	3,2	2,2
Yb	»	54	17,7	4	81	25,6	19,5
Lu	»	9,3	2,2	Не обн.	9	1,7	2,1
Y	13	161	77	54	107	72	76

*1 42 пробы. *2 12 проб.

ние современных биметаллических железо-марганцевых накоплений всех фациально-генетических типов обязано отнюдь не прогрессирующему отделению железа от марганца, а, наоборот, ярко выраженному их смешению (интеграции). Процессы дифференциации выражены в отделении обоих этих элементов от силикатного вмещающего материала, сами же рудные элементы *испытывают прогрессирующее смешение друг с другом»* (Страхов и др., 1968, с. 167).

Другой характерной особенностью и отличием конкреций мелководных морей от конкреций океанских пелагических является бóльшая окисленность соединений марганца в последних. Это различие хорошо видно на диаграмме (рис. 17.3), построенной Ф. Мангеймом (Manheim, 1965). Конкреции, залегающие на глубоководных пелагических осадках океанов, несут в своем составе больше соединений Mn^{4+}, и формула окислов марганца в их составе ближе к MnO_2 (иногда достигается и такое соотношение), чем в мел-

Таблица 17.5. Химический состав железо-марганцевых конкреций морей

Элемент	Балтийское море			Белое море	Карское море	Черное море	Элемент	Балтийское море			Белое море	Карское море	Черное море
	Финский залив	Рижский залив	Центральный регион					Финский залив	Рижский залив	Центральный регион			
Si	8,14	11,42	16,50	—	—	5,56	Cr	17	23	25	31	28	20
Al	1,66	1,84	2,88	—	—	1,69	V	40	98	128	224	560	186
Ti	0,29	0,29	0,31	0,19	0,31	0,10	Cu	9	17	42	16	15	37
Fe	18,96	22,80	16,62	16,94	14,22	26,62	Ni	35	47	71	35	62	283
Mn	15,76	10,21	10,80	1,06	13,39	6,79	Co	96	64	100	30	30	83
Ca	1,66	1,36	1,15	—	—	4,45	Zn	113	135	132	51	70	—
Mg	0,60	0,42	0,72	—	—	1,04	Pb	9	25	16	8	11	16
K	1,42	1,42	1,86	—	—	—	As	—	—	—	—	—	685
Na	2,04	0,77	0,84	—	—	—	Mo	221	69	82	20	37	18
P	1,20	0,72	0,91	0,54	1,09	1,10	W	34	31	42	44	52	40
CO_2	2,38	2,41	1,07	—	—	5,51	Ge	1	1	2	1	1	1,5
$C_{орг}$	0,97	1,06	0,47	—	—	0,68	Ga	8	9	17	11	12	—
							Zr	—	—	—	—	—	48
							ΣTR	—	—	—	—	—	43

Примечание. Содержание Si—$C_{орг}$ приведено в %, Cr—ΣTR—в 10^{-4}%.

Таблица 17.6. Содержание Fe и Mn в конкрециях морей и океанов (по Страхову и др., 1968)

Водоем	Fe, %	Mn, %	Mn/Fe	Водоем	Fe, %	Mn, %	Mn/Fe
Баренцево море				Карское море	14,22	13,39	0,94
пески	14,67	27,66	1,47	Черное море	26,62	6,79	0,26
илистые пески	18,13	15,12	0,83				
песчаные илы	21,35	0,89	0,042	Атлантический океан	13,08	14,93	1,14
илы	19,71	0,12	0,005		21,55 *	15,97 *	0,74 *
Белое море	16,94	1,06	0,062	Индийский океан	13,05	14,74	1,13
Балтийское море				Тихий океан	11,72	17,94	1,53
Финский залив	18,96	15,76	0,83				
Рижский залив	22,80	10,21	0,45				
Центральный регион	16,62	10,80	0,65				

* По данным Д. Кронана (Cronan, 1975).

ководных осадках морей. Объяснение этому следует искать не только в разнице глубины бассейнов, но и в разнице скоростей осадкообразования, скоростей роста самих конкреций, в разном времени контакта соединений марганца в осадках и конкрециях с придонной кислородсодержащей водой. Увеличение окисленности кислородных соединений марганца в осадках и конкрециях наблюдается и при переходе от гемипелагических (периферийных) осадков океана к пелагическим (рис. 17.4). Как показано М. А. Глаголевой (1972), на разрезе в северо-западной части Тихого океана от гемипелагических осадков (ст. 6165) до центральных частей Северо-Западной котловины (ст. 6175, 6177) происходит увеличение содержания Mn^{4+} в поверхностных осадках, сопровождаемое таким же процессом в конкрециях.

Следующее очень важное отличие мелководных конкреций морей от

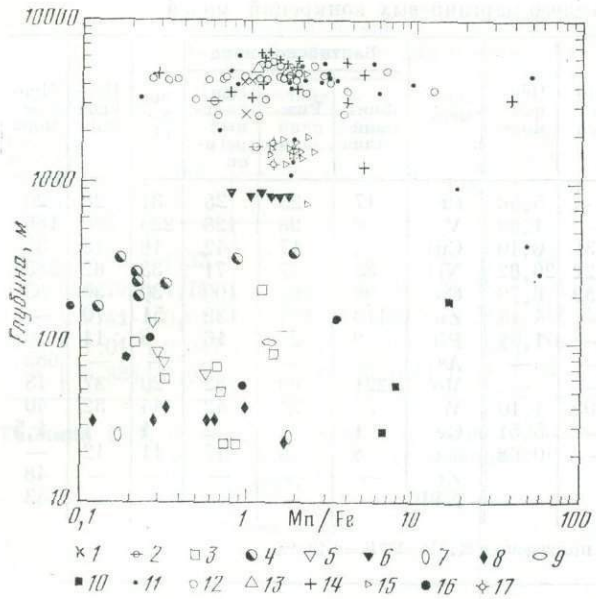


Рис. 17.2. Соотношение Mn/Fe в конкрециях морей и океанов в зависимости от глубины бассейнов (*Manheim, 1965*)

1 — Атлантический океан; *2* — подводные горы и каньоны Атлантического океана; *3—4* — Балтийское море (центральная часть и Финский залив); *5* — Черное море; *6* — плато Блек в Атлантическом океане; *7* — Ботнический залив; *8* — Рижский залив; *9* — Карское море; *10* — Северное море; *11—14* — Тихий океан (*по данным* разных авторов); *15* — подводные горы Тихого океана; *16* — Тиморское и Церамское моря; *17* — Белое море

океанских пелагических конкреций заключается в несравнимой бедности их микроэлементами. Это в первую очередь Ni, Co, Cu, накопление которых в океанских конкрециях происходит до рудных концентраций; Mo, Zn, Pb, Ba, Tl, TR и другими элементами океанские конкреции также обогащены значительно сильнее по сравнению с морскими. Это видно из сопоставления данных табл. 17.2 и 17.5. *Для части названных элементов более наглядна* диаграмма (см. рис. 6.24). В свою очередь, мелководные конкреции морей в значительно большей степени обогащены P и As по сравнению с океанскими конкрециями, в которых они также накапливаются. Причины такого различия следует искать в разнице концентраций, а также в изменении форм присутствия *элементов во вмещающих осадках.*

В вещественном и химическом составе конкреций можно выделить две фазы: рудную фазу, состоящую из гидратированных окисей марганца и железа, и нерудную — обломочную, глинистую, за редким исключением силикатную. Соотношения между ними различны даже в пределах одного океана. *Содержание* Mn, Fe *и других металлов в составе конкреций определяется* в первую очередь соотношением рудных и нерудных компонентов. В сумме рудных компонентов основную массу составляют окиси Mn и Fe. В пелагических конкрециях океана сумма Mn и Fe в рудной части конкреций практически не опускается ниже 90%.

В морских конкрециях сумма Mn *и* Fe *еще выше, так как содержание* микроэлементов, даже в расчете на рудную часть конкреций, ничтожно. Как бы ни изменялось в составе конкреций соотношение между Fe и Mn, в сумме они составляют основу рудной части. Поэтому неудивительно, что в конкрециях, как мелководных, так и глубоководных океанских, наблюдается *хорошо выраженная обратная зависимость меду содержаниями этих элементов* (рис. 17.5). Значения коэффициентов корреляции между содержаниями Mn и Fe в составе конкреций Черного моря и океанов приведены в табл. 17.7—17.9. Из рис. 17.5 и таблиц видна хорошо выраженная обратная зависимость между Fe и Mn в составе конкреций. Наблюдаемый из рис. 17.5, *б значительный разброс точек на диаграмме в большой мере определяется тем,* что сравниваются конкреции с разным содержанием суммы рудных компонентов. В расчете содержания Mn и Fe на сумму рудных компонентов раз-

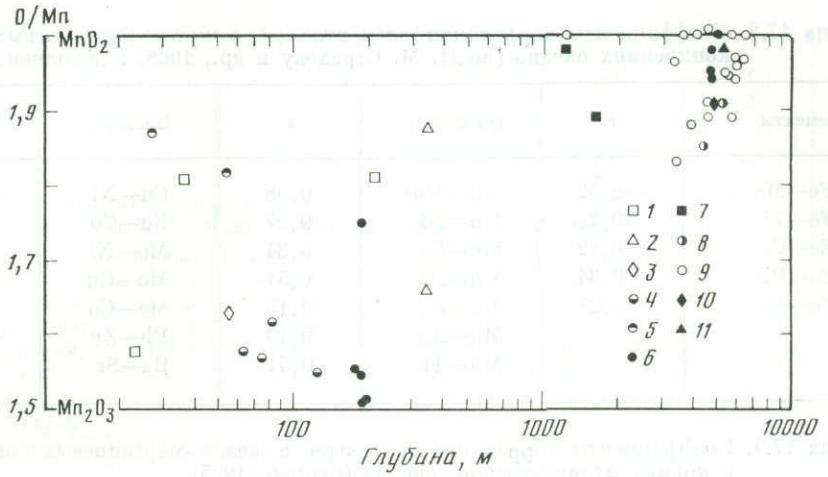


Рис. 17.3. Степень окисленности марганца в конкрециях и стяжениях морей и океанов в зависимости от глубины (Manheim, 1965)

1 — Балтийское море; *2* — Баренцево море; *3* — Белое море; *4* — Черное море; *5* — эстуарий р. Клайд; *6* — южная часть Тихого океана; *7* — Тиморское и Церамское моря; *8—10* — Тихий океан (по данным разных авторов); *11* — Атлантический океан

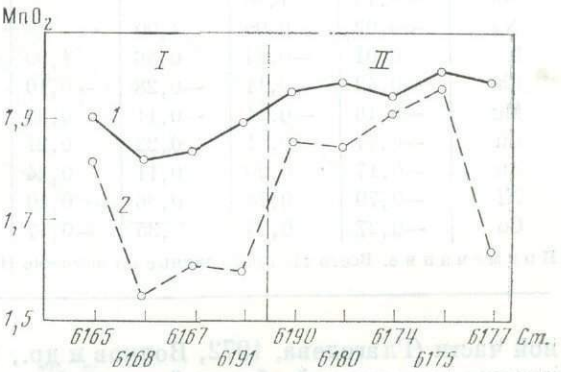


Рис. 17.4. Степень окисленности марганца в конкрециях и вмещающих осадках на разрезе от берега в пелагиаль Северо-Западной котловины Тихого океана (Глаголева, 1972)

I — гемипелагические осадки; *II* — пелагические красные глины; *1* — конкреции; *2* — вмещающие осадки

брос на диаграмме уменьшается, а величина коэффициента парной корреляции значительно возрастает.

На рисунке 17.6 и в табл. 17.10 приведены данные, полученные при изучении конкреций транстихоокеанского профиля от берегов Японии до мексиканского побережья Америки, пересчитанные на содержание Fe и Mn в руд-

Таблица 17.7. Коэффициенты корреляции элементов (r) в железо-марганцевых конкрециях Черного моря

Элементы	r	Элементы	r	Элементы	r
Fe—Mn	—0,94	Mn—Mn^{4+}	0,98	Ni—Co	0,71
Fe—Co	—0,77	Mn—Co	0,81	Ni—Mo	0,81
Fe—P	0,97	Mn—Ni	0,92	Ni—Cu	0,88
Fe—As	0,61	Mn—Cu	0,83	Co—Mo	0,65
Fe—V	0,62	Mn—Mo	0,92	P—As	0,62

Примечание. Число проб равно 15.

Таблица 17.8. Коэффициенты корреляции элементов (r) в железо-марганцевых конкрециях океана (по Н. М. Страхову и др., 1968, с дополнениями)

Элементы	r	Элементы	r	Элементы	r
Fe—Mn	—0,52	Mn—Mn^{4+}	0,98	Cu—Ni	0,78
Fe—Ti	0,26	Mn—Ni	0,37	Cu—Co	—0,11
Fe—Co	0,12	Mn—Cu	0,34	Mo—Ni	0,39
Fe—Pb	0,34	Mn—Mo	0,51	Mo—Cu	0,32
Fe—Sr	0,25	Mn—Zn	0,19	Mo—Co	0,74
		Mn—As	0,49	Pb—Zn	—0,43
		Mn—Tl	0,51	Ba—Sr	0,32

Таблица 17.9. Коэффициенты корреляции элементов в железо-марганцевых конкрециях и корках Атлантического океана (Cronan, 1975)

Элемент	Fe	Mn	Na	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Ni	Co
Fe	1,00									
Mn	—0,74	1,00								
Na	—0,02	0,06	1,00							
K	0,01	—0,14	0,56	1,00						
Ca	—0,42	—0,11	—0,28	—0,10	1,00					
Mg	—0,16	—0,21	—0,11	—0,08	—0,18	1,00				
Cu	—0,41	0,51	0,22	0,27	—0,18	0,02	1,00			
Zn	—0,17	0,20	0,11	0,24	0,02	—0,10	0,28	1,00		
Ni	—0,70	0,78	0,06	0,10	0,03	0,06	0,75	0,27	1,00	
Co	—0,27	0,35	—0,35	—0,47	0,05	—0,20	—0,26	—0,11	0,07	1,00

Примечание. Всего 140 проб, данные по вытяжке HCl (1:1) при нагревании.

ной части (Глаголева, 1972, Волков и др., 1976). Из данных рис. 17.6 вместо хорошо выраженной обратной зависимости между Mn и Fe в составе конкреций профиля мы имеем две отчетливо выраженные тенденции. При низких содержаниях Mn и Fe (сумма рудных компонентов мала) между ними наблюдается прямая зависимость. Эти данные принадлежат конкрециям из гемипелагических осадков и глин переходного типа Северо-Западной котловины Тихого океана. Большая доля нерудного материала в составе конкреций является здесь основной причиной нехарактерной для Fe—Mn-конкреций прямой связи между содержаниями железа и марганца. Нерудный материал конкреций маскирует здесь истинное соотношение между Mn и Fe в рудном веществе конкреций. После пересчета на содержание Fe и Mn в составе рудного вещества истинное соотношение между этими элементами в конкрециях проявляется более чем наглядно (см. рис. 17.6, табл. 17.10). Таким образом, соотношения между элементами в составе рудной части конкреций выявляются более отчетливо в расчете их содержаний именно на сумму рудных компонентов.

Микроэлементы, находящиеся в рудной части конкреций, собственных минеральных фаз не образуют. Они связаны с основными рудообразующими металлами — марганцем и железом — и входят в состав гидроокислов железа и марганца. За исключением очень небольшого числа элементов, которые в составе конкреций находятся главным образом в нерудной части (Si,

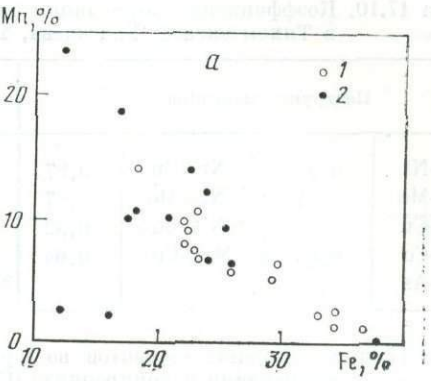
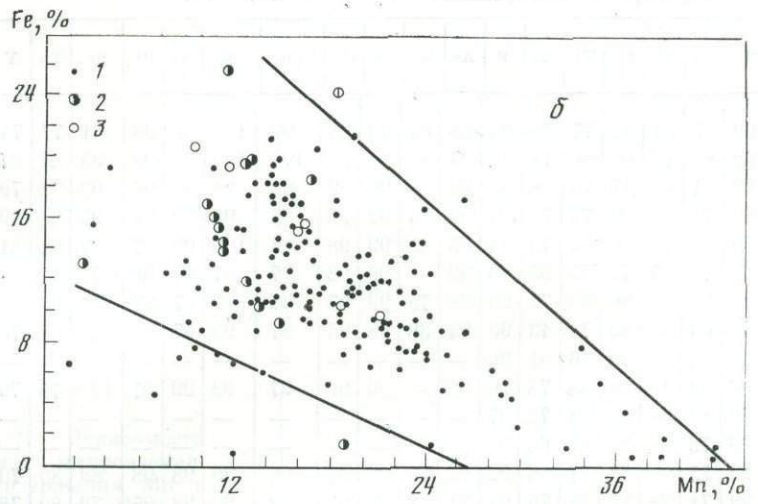


Рис. 17.5. Взаимосвязь содержания Fe и Mn в конкрециях

а — морские конкреции: *1* — Черное, *2* — Балтийское моря; *б* — океанские конкреции (Страхов и др., 1968): *1* — Тихий, *2* — Атлантический, *3* — Индийский океаны



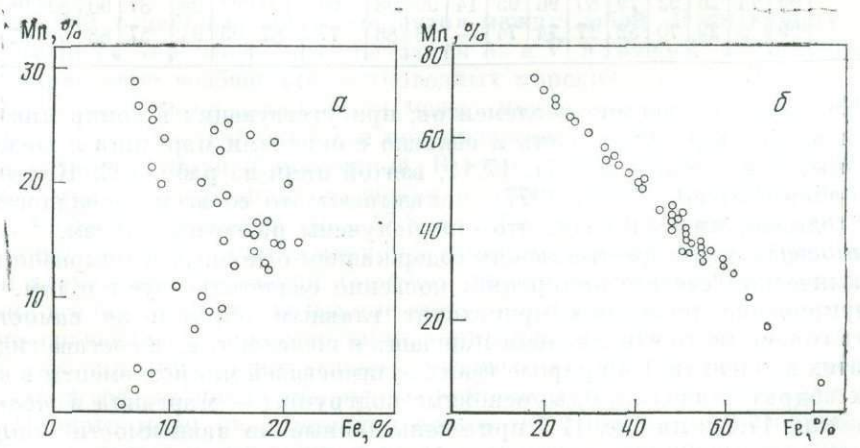


Рис. 17.6. Соотношение между содержаниями Fe и Mn в конкрециях профиля через Северо-Западную и Северо-Восточную котловины Тихого океана

а — содержания в сухом веществе конкреций; *б* — то же, в расчете на рудное вещество конкреций

Таблица 17.10. Коэффициенты корреляции элементов рудной части конкреций профиля в Тихом океане (Глаголева, 1972; Волков и др., 1976)

Подгруппа марганца				Подгруппа железа			
Mn—Ni	0,93	Ni—Cu	0,97	Fe—Mn	—0,99	Fe—Zr	0,66
Mn—Mo	0,91	Ni—Mo	0,87	Fe—Co	—0,67	Fe—V	0,48
Mn—Cu	0,89	Ni—Co	0,52	Fe—As	—0,52	Ti—Zr	0,63
Mn—Co	0,68	Mo—Co	0,64	Fe—Ti	0,93	Ti—V	0,56
Mn—As	0,31						

Таблица 17.11. Содержание элементов во фракции окисей Mn и Fe (в % от общего их содержания в конкрециях) (Calvert, Price, 1977)

Образец	Mn	Ca	K	Fe	Ti	Mg	P	As	Ba	Ce	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Sr	Th	Y	Zn	Zr
JYN 47	99	85	31	82	77	79	93	88	64	98	98	99	100	99	98	91	77	74	94	84
JYN 50	99	84	12	86	82	78	91	94	85	99	99	100	100	98	98	93	87	97	83	88
JYN 8	99	81	—	87	74	48	89	92	—	96	99	96	98	99	96	62	93	79	89	86
JYN 11	99	74	—	90	79	70	94	96	84	99	98	98	98	99	98	95	92	89	91	87
JYN 31	99	82	15	86	83	72	94	95	45	99	98	98	100	99	97	92	64	81	90	89
MERO 2P52	99	73	5	72	57	55	86	82	—	96	93	97	97	93	96	74	42	—	87	72
PROA 105	99	82	0	96	90	79	96	98	75	99	97	97	97	97	97	94	90	82	93	94
PROA 108	99	63	—	83	74	43	90	94	38	98	95	91	95	97	93	78	68	76	75	84
PROA 113	95	68	—	90	86	51	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PROA 156	99	93	16	94	88	78	96	96	—	96	99	97	98	99	97	100	75	79	94	95
AMPH 80	99	89	—	95	88	72	97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
AMPH 85	99	73	—	92	88	68	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAH 2	99	75	—	88	87	68	92	95	50	98	97	96	99	98	98	89	80	70	84	90
TRIP 9	99	71	28	87	68	76	91	91	8	99	97	98	98	98	95	79	80	78	93	87
DODO 20	99	71	—	83	79	67	91	93	13	98	96	96	98	98	96	86	70	59	86	86
LSH 89	99	67	—	88	81	66	92	95	29	98	98	96	98	97	97	70	73	70	87	83
RIS 4	99	74	26	92	79	80	96	95	14	99	98	99	100	99	98	87	90	89	95	93
DWBD 1	99	5	29	70	52	27	74	74	—	93	86	77	87	93	94	57	88	58	97	71

Al, K, Rb и др.), большинство элементов, присутствующих в конкрециях, в *основном* входит в рудную часть и связано с окислами марганца и железа. Результаты, приведенные в табл. 17.11, взятой нами из работы С. Калверта и Н. Прайса (Calvert, Price, 1977), показывают это со всей очевидностью. Следует, однако, иметь в виду, что они получены расчетным путем.

Взаимосвязи, наблюдаемые между содержанием основных и микроэлементов в химическом составе конкреций, косвенно свидетельствуют о том, что концентрирование последних происходит главным образом не самостоятельно, а совместно со стягиванием марганца и железа, т. е. в составе гидроокисей этих элементов. По природе таких взаимосвязей микроэлементы в конкрециях подразделяются на две основные подгруппы — марганца и железа.

В таблице 17.7 и на рис. 17.7 приведены данные по зависимости концентрации микроэлементов от содержания Mn и Fe в конкрециях Черного моря. Эти данные показывают, что такие элементы, как Cu, Ni, Co, Mo, накапливаются в конкрециях совместно с Mn; между содержаниями этих элементов и марганца наблюдается отчетливая взаимосвязь с высоким значением коэффициента корреляции. *Из табл. 17.7 видна хорошо выраженная взаимосвязь*

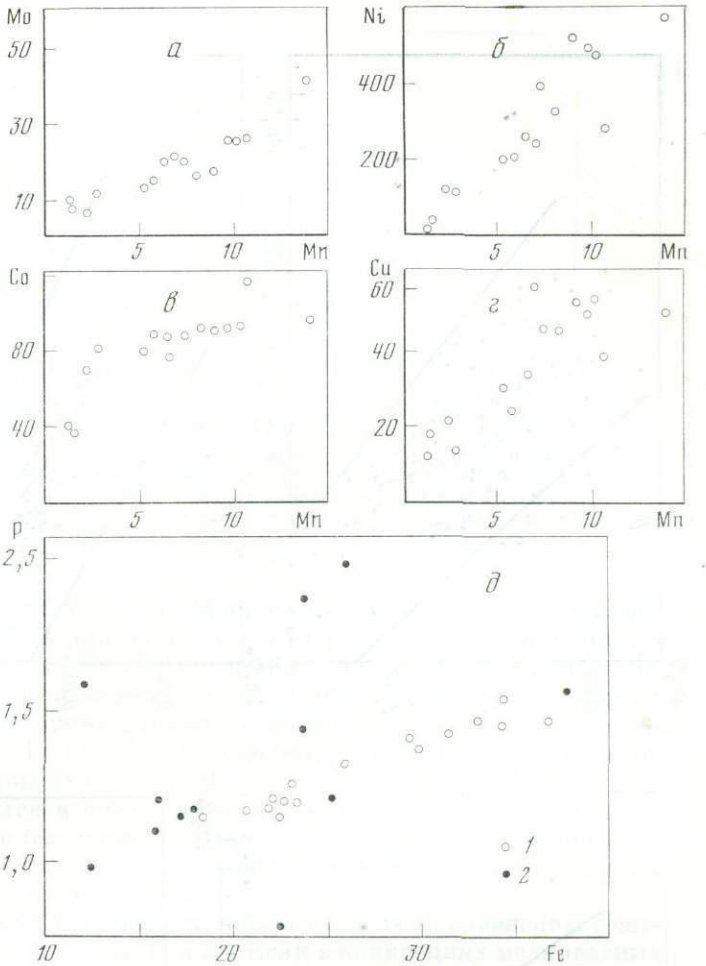
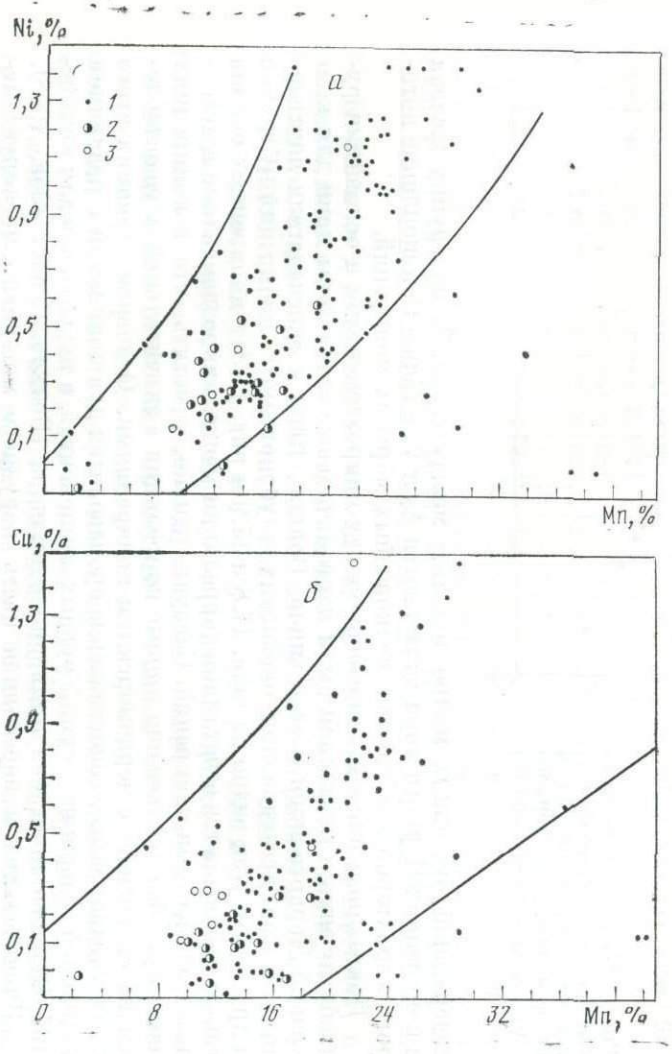


Рис. 17.7. Зависимость содержания микроэлементов от содержания Mn и Fe в конкрециях Черного (*1*) и Балтийского морей (*2*)

содержаний отдельных микроэлементов между собой. В подгруппу железа в конкрециях Черного моря включаются As и V, а также P, накопление которого характерно вообще для мелководных морских конкреций.

Показанные выше взаимосвязи между микроэлементами и основными рудообразующими металлами были первоначально установлены нами для конкреций Черного моря (Севастьянов, Волков, 1966) и впоследствии подтвердились при исследовании океанских глубоководных конкреций (Страхов и др., 1968). Как видно из табл. 17.8 и 17.9 и рис. 17.8, в конкрециях океана также наблюдаются отчетливые корреляции между микроэлементами и основными элементами конкреций. Следует, однако, отметить, что в конкрециях океана все без исключения парные корреляции в значительной мере ослаблены по сравнению с черноморскими конкрециями. Основная причина этого была указана выше: сопоставление производится для конкреций с различной величиной содержания суммы рудных компонентов, в то время как для конкреций Черного моря она примерно одинакова (Волков, Севастьянов, 1968).

Значительная и переменная часть нерудного материала маскирует истинные соотношения и взаимосвязи между элементами в составе конкреций. При расчете содержаний элементов в рудной части конкреций все взаимосвязи выражаются значительно отчетливей (см. табл. 17.10). В таблице сведены данные для конкреций из Северо-Западной и Северо-Восточной котловин



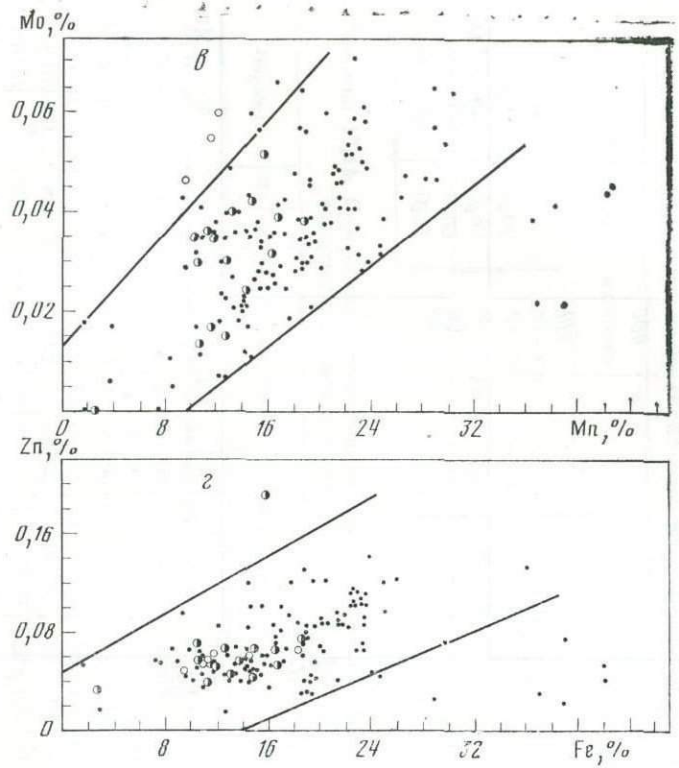


Рис. 17.8. Зависимость содержания микроэлементов от содержания Mn и Fe в конкрециях океанов (Н. М. Страхов и др., 1968)

Условные обозначения см. рис. 17.5, б

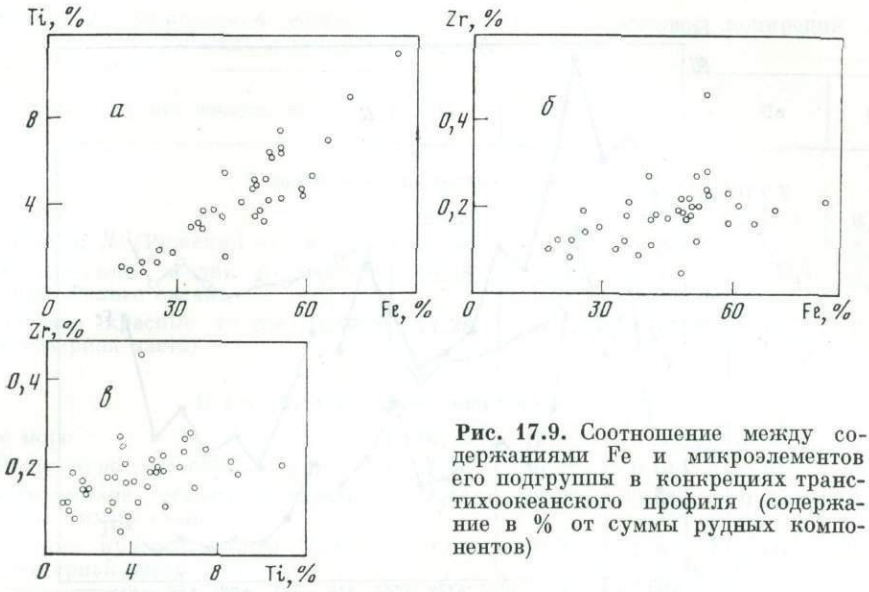


Рис. 17.9. Соотношение между содержаниями Fe и микроэлементов его подгруппы в конкрециях транстихоокеанского профиля (содержание в % от суммы рудных компонентов)

Тихого океана. Сравнение значений коэффициентов корреляции как для элементов подгруппы Mn, так и для элементов подгруппы Fe, приведенных в табл. 17.10, с данными табл. 17.8 и 17.9 показывает, насколько яснее выступают как положительные, так и отрицательные связи при пересчете данных на содержание элементов в сумме рудных компонентов конкреций.

По данным табл. 17.8—17.10, в глубоководных конкрециях океана в состав марганцевой подгруппы входят Ni, Mo, Co, Cu, Zn, As, Tl. Все эти элементы, как и Mn, относятся к числу наиболее геохимически подвижных в океанском седиментогенезе (см. главу 6). Они в наибольшей степени повышают свои концентрации при переходе от прибрежных терригенных осадков океана к пелагическим красным глинам.

Подгруппа Fe в океанских конкрециях, потеряв P и As по сравнению с черноморскими, включает помимо V еще Ti и Zr. Если в конкрециях мелководных морей эти элементы входят главным образом в нерудную часть и в конкрециях не накапливаются, то в океанских конкрециях их содержание повышено (*по сравнению с вмещающими осадками*), они входят в рудную часть и накапливаются там совместно с Fe (рис. 17.9).

По данным табл. 17.8—17.10 между микроэлементами подгрупп Fe и Mn внутри каждой из подгрупп существуют хорошо выраженные прямые взаимосвязи. Связи между элементами разных подгрупп, как и между Mn и Fe имеют отрицательный знак.

При расчете содержания элементов на рудное вещество конкреций положительные коррелятивные связи внутри подгрупп Fe и Mn проявляются и при изучении изменения химического состава по простиранию осадков. На рис. 17.10 показано изменение состава рудного вещества конкреций в осадках трансокеанского профиля в Тихом океане от берегов Японии до американского побережья. Из рисунка видно, что V и Ti практически в точности повторяют изменения содержания Fe в рудном веществе конкреций. То же можно сказать о Ni, Co, Cu и Mo, содержания которых в рудном веществе конкреций *изменяются параллельно с изменением содержания* Mn. Сравнение рис. 17.10, *а* и 17.10, *б* показывает в то же время, что изменение содержания Mn и Fe в рудном веществе конкреций трансокеанского профиля имеет зеркальный характер. Вслед за основными элементами хорошо выраженная обратная связь наблюдается между содержаниями микроэлементов двух групп.

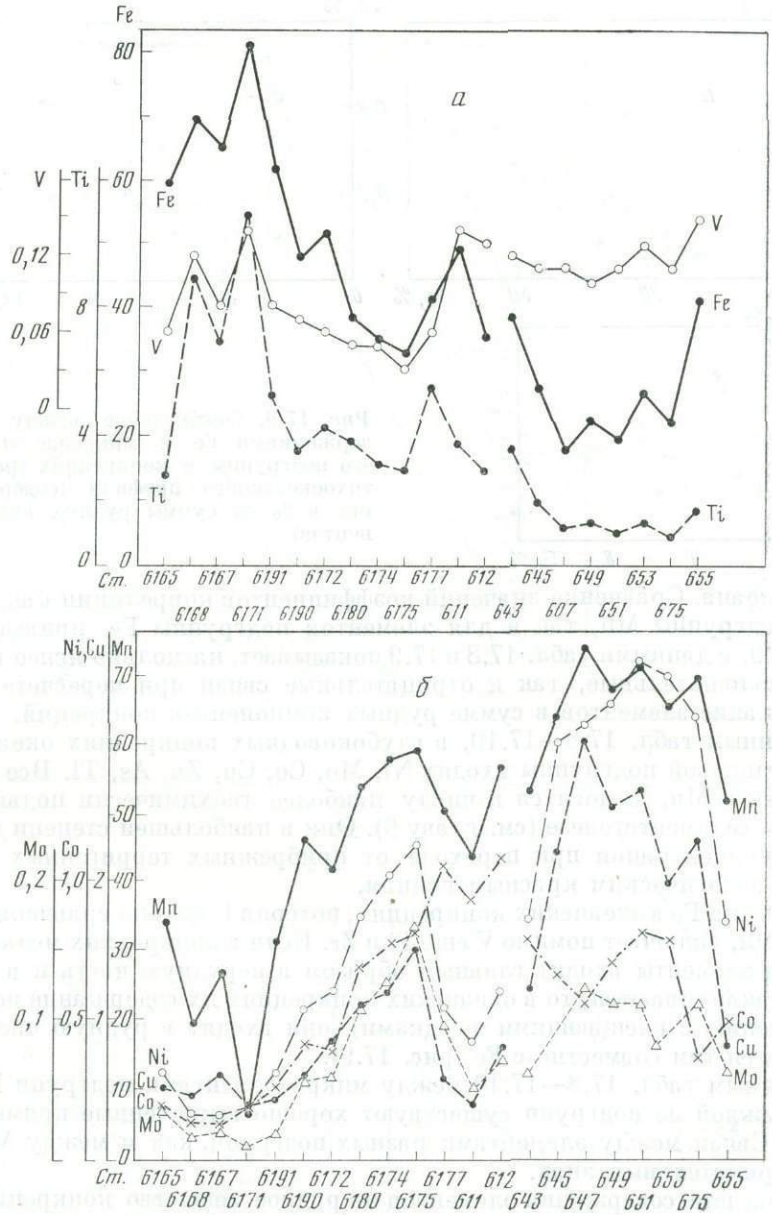


Рис. 17.10. Распределение Fe, Mn и микроэлементов в конкрециях транстихоокеанского профиля (содержание в % от суммы рудных компонентов)

а — элементы подгруппы Fe; *б* — элементы подгруппы Mn

Изменения химического состава рудной составляющей железо-марганцевых конкреций современных осадков с переходом от мелководных морей к пелагиали океанов хорошо видны из данных табл. 17.12. Из таблицы видно, что по соотношению железа и марганца конкреции окраин океана (гемипелагические осадки и пелагические глины переходного типа) очень близки конкрециям мелководных морей. Всех их объединяет существенное преобладание Fe над Mn в составе рудной фазы. В пелагических осадках (красные глины)

Таблица 17.12. Химический состав (в % на сухое вещество) конкреций морей, окраинных и пелагических частей океана

Местоположение конкреций	Fe	Mn	Ni	Co	Cu
В расчете на вещество конкреций					
Черное море	26,62	6,79	0,028	0,008	0,004
Балтийское море (Рижский залив)	22,80	10,21	0,005	0,006	0,002
Гемипелагические осадки и переходные глины Тихого океана	10,18	5,83	0,153	0,055	0,101
Пелагические красные глины Тихого океана (северная часть)	14,28	18,74	0,655	0,258	0,484
В расчете на рудное вещество конкреций					
Черное море	76,70	19,60	0,080	0,023	0,012
Балтийское море (Рижский залив)	67,46	30,21	0,015	0,018	0,006
Гемипелагические осадки и переходные глины Тихого океана	63,11	28,06	0,65	0,20	0,54
Пелагические красные глины Тихого океана (северная часть)	40,02	50,80	1,80	0,65	1,44
Среднее для Тихого океана (см. табл. 17.2)	36,74	56,24	1,85	1,03	1,22

Местоположение конкреций	Mo	As	Ti	Zr	V
В расчете на вещество конкреций					
Черное море	0,002	0,069	0,10	0,005	0,019
Балтийское море (Рижский залив)	0,007	—	0,29	—	0,010
Гемипелагические осадки и переходные глины Тихого океана	0,006	0,008	0,79	0,029	0,018
Пелагические красные глины Тихого океана (северная часть)	0,027	0,012	1,37	0,059	0,039
В расчете на рудное вещество конкреций					
Черное море	0,006	0,199	—	—	0,054
Балтийское море (Рижский залив)	0,021	—	—	—	0,030
Гемипелагические осадки и переходные глины Тихого океана	0,030	0,024	6,40	0,180	0,100
Пелагические красные глины Тихого океана (северная часть)	0,070	0,030	3,86	0,170	0,110
Среднее для Тихого океана (см. табл. 17.2)	0,103	0,034	2,50	0,157	0,176

в рудном веществе конкреций Mn преобладает над Fe. Еще более резко выражено различие между содержанием микроэлементов. Такие элементы, как Ni, Co, Cu, содержание которых в конкрециях из красных глин океана повышено до действительно рудных, в конкрециях морей концентрируются незначительно, а в конкрециях окраин океана их содержание много выше, чем в морских, но примерно втрое ниже, чем в конкрециях пелагиали. Таким образом, по химическому составу рудной составляющей конкреции окраинных частей океана в части основных элементов (Fe и Mn) близки к морским, а по содержанию микроэлементов занимают промежуточное положение.

17.3. ВОЗРАСТ И СКОРОСТЬ РОСТА

Вопрос о возрасте конкреций является дискуссионным. Дело в том, что чем больше появляется фактического материала, получаемого методами изотопной геохронологии, тем устойчивее становится мнение о чрезвычайно низких скоростях роста конкреций (порядка миллиметров за миллион лет). Исключением является радиевый метод, дававший скорости роста порядка миллиметров за 1000 лет и затем забракованной из-за высокой якобы геохимической подвижности радия и способности к миграции в осадках и конкрециях. Применение ионием-ториевого ($^{230}Th/^{232}Th$), уранового ($^{234}U/^{238}U$) и ионием-протактиниевого ($^{230}Th/Pa$) методов определения показало, что скорость роста конкреций значительно меньше, чем дает радиевый метод, и колеблется по данным разных авторов и разным образцам конкреций океана от 0,8 до 420 *мм*/10^6 лет (Goldberg, 1961; Ефимова, 1964; Bender et al. , 1966; Ku, Broecker, 1969; Krishnaswami et al., 1972). Что касается применения K/Ar и ^{10}Be методов (Barnes, Dymond, 1967; Krishnaswami et al., 1972), то они дают возможность оценить возраст ядер конкреций и других нерудных, главным образом силикатных, включений, и к возрасту и скорости роста рудной составляющей отношения не име т.

Скорости роста конкреций порядка миллиметров за миллион лет, сопоставленные с размерами конкреций или толщиной рудных корок, встречающихся в пелагических осадках океана в пределах полей рудных концентраций конкреций, приводят к выводу о весьма почтенном возрасте этих образований, исчисляемом в многие миллионы лет. Основная масса конкреций располагается на поверхности дна. Возраст их не может быть больше возраста вмещающих осадков. Отсюда вольно или невольно следует вывод о том, что рудные скопления конкреций находятся только в местах перерывов осадкообразования, в местах практически полного отсутствия современного, да и четвертичного осадконакопления. Особенно настойчиво эта мысль повторяется в монографии «Железо-марганцевые конкреции Тихого океана», вышедшей в 1976 г. под редакцией П. Л. Безрукова (Безруков и др., 1976). Однако это мнение не кажется убедительным. Достаточно взглянуть на карту распространенности конкреций (особенно в пределах рудных полей) в осадках Тихого океана (см. рис. 6.22) и окажется, что основные пелагические котловины — Северо-Западная, Северо-Восточная, Центральная и Южная,— где расположены главные рудные поля и конкреции находятся практически повсеместно, целиком лишены современных осадков. В такое поверить трудно.

Имеются и прямые определения абсолютного возраста и скорости осадкообразования в пелагических красных глинах из указанных котловин (Лисицын, 1971, 1974). Прямых и надежных определений скоростей осадкообразования в пределах котловин немного, но во всяком случае их не меньше, чем данных по скорости роста конкреций. Уже отмечено, что зоны рудных полей практически совпадают с полями скоростей осадкообразования 1—3 *мм* и особенно $<$ 1 *мм*/1000 лет. Минимальные значения скорости, показанные на карте скоростей осадкообразования для Тихого океана — 0,2 *мм*/1000 лет (Лисицын, 1974, схема X, Северо-Восточная котловина). Безусловно, что в пределах указанных котловин имеются отдельные места, где современные и четвертичные осадки отсутствуют, но говорить о полном прекращении современного осадконакопления в данном случае не приходится. Однако даже минимальные скорости осадконакопления в Тихом океане по крайней мере в 100 раз выше, чем измеряемая скорость роста железо-марганцевых конкреций.

Следовательно, парадокс заключается том, что при измеряемых современными методами скоростях осадкообразования и роста конкреций последние просто не могут вырасти либо (при таком возрасте) должны быть захоронены

в толще осадков. В окраинных частях пелагических котловин положение еще более усугубляется, так как скорости осадкообразования увеличиваются до 1—3 *мм*/1000 лет и более, а измерение скоростей роста конкреций и в этом случае показывает результаты порядка миллиметров за миллион лет. Такие факты описаны В. Броккером (Broecker, 1974), который в связи с этим справедливо замечает, что за время, необходимое для роста конкреций радиусом 2 *см* при скорости 4 *мм*/10^6 лет, т. е. за 5 млн. лет, на месте ее образования должно отложиться 10 *м* осадков при скорости осадкообразования 2 *мм*/1000 лет.

В то же время имеется масса фактов, которые показывают, что конкрециеобразование в некоторых условиях может происходить достаточно быстро и измеряться скоростями роста до нескольких сантиметров за 1000 лет и даже еще большими. Все Fe—Mn-конкреции, формирующиеся на поверхности осадков озер, заливов, фиордов, внутренних и окраинных морей, имеют современный голоценовый возраст и растут со скоростями порядка сантиметров за 1000 лет. В окраинных частях океанов, в областях распространения терригенных и гемипелагических осадков, конкреции, образующиеся в верхнем окисленном слое отложений, растут со скоростями, приближающимися к единицам сантиметров за 1000 лет, а их возраст и величина (толщина рудной корки) определяются здесь главным образом только скоростями осадконакопления, поскольку, при опускании конкреций в ходе осадкообразования в восстановительную зону осадков происходит растворение их и переотложение Mn^{4+} и Fe^{3+} вновь на поверхности осадков и в новой генерации конкреций.

Здесь уместно вспомнить, может быть, и не типичные случаи нахождения корок окислов железа и марганца на осколках снарядов; скорость роста рудной оболочки таких конкреций измерялась до 10 *см*/100 лет (Меро, 1969). Случай, повторим, не типичный, но отражающий способность гидроокисей марганца и железа к чрезвычайно быстрой собирательной кристаллизации. Следовательно, при определенных условиях образование конкреций, состоящих из окисей железа и марганца, может происходить со сравнительно высокой скоростью. Проблема заключается в определении факторов, регулирующих скорость роста конкреций.

Первые определения возраста конкреций были сделаны Л. М. Курбатовым (Kurbatov, 1935) на основании изучения распределения радия и установленного уменьшения концентрации Ra от периферии к центру конкреций (2000—5000 лет). Позже с помощью радиевого метода были определены скорости роста конкреций другими исследователями, они составили 0,6—1,3 *мм*/1000 лет (Petterson, 1943; von Buttlar, Houtermans, 1950). Большое исследование скоростей роста и возраста конкреций было выполнено Е. И. Ефимовой (Ефимова, 1964; Николаев, Ефимова, 1963, 1965). При этом были установлены весьма интересные и важные особенности распределения U, Th, Jo (^{230}Th), Ra в железо-марганцевых конкрециях. Оказалось, что содержание указанных элементов в конкрециях большей частью значительно превышает их содержание в донных отложениях океана.

Наблюдается резкое смещение радиоактивного равновесия между U, Jo, Ra как в различных конкрециях, так и в отдельных слоях одной конкреции. Величина Ra/U и Jo/U во всех случаях значительно выше равновесного значения, отношение Ra/Jo может быть во внешних слоях выше и ниже равновесного, а во внутренних практически всегда ниже равновесного (последнее наблюдается только в океанских пелагических конкрециях). Основной вывод этих исследований: «Установленные соотношения между радиоактивными элементами. . . исключают возможность принятия за достоверный вычисленный возраст у большинства изученных конкреций» (Ефимова, 1964). К аналогичному выводу приходят В. В. Чердынцев с сотрудниками (1971), изучавшие распределение радиоизотопов в осадках и конкрециях Тихого океана

(^{238}U, ^{234}U, ^{235}U, ^{232}Th, Jo, ^{228}Th, ^{231}Pa). «Значительные и незакономерные изменения относительного содержания короткоживущих изотопов ^{234}U, Jo, Pa (Ra не изучался.— *И. В.*) в отдельных слоях — от корки до ядра — морских конкреций исключают возможность применения методов неравновесного урана для определения их абсолютного возраста, но во всяком случае указывают на возраст, не превышающий или ненамного превышающий период полураспада ^{231}Pa ($T_{1/2}$ = 34 тыс. лет)»,— пишут указанные авторы.

Отношение Ra/Jo (при равновесном $1{,}9 \cdot 10^{-2}$) изменяется в океанских конкрециях от 4,5 до 0,5, а во внутренних слоях от 1,65 до 0,5. Наличие избыточного радия косвенно свидетельствует о «молодости» конкреций. Радиевым методом для морских и океанских конкреций были получены значения возраста от 100 (морские) до 7900 (океанские) лет, и скорости роста для океанских конкреций *от 0,6 до 26 мм/1000 лет. Полученные позже данные* Т. Ку и В. Броккера (Ku, Broecker, 1969) также показывают изменение Ra/Jo-отношения от 5,9 до 0,16. Следует заметить, что эти данные получены для поверхностных микрослоев конкреций толщиной от 0,01 до 3 *мм*, причем пробы брались как с верхней (обращенной к воде), так и с нижней (погруженной в осадок) частей конкреций. Для поверхностных пленок конкреций океана характерна очень высокая концентрация Jo, которая быстро убывает внутрь конкреций. Это явление объясняется сорбционным накоплением Jo на поверхности конкреций, а не их древним возрастом и малой скоростью роста (Arrhenius, 1967; Bonatti, Nayudu, 1965; Чердынцев и др., 1971).

Наблюдаемое в конкрециях неравновесное соотношение между радием и ионием как в поверхностных слоях конкреций, так и во внутренних, прилегающих к ядрам, свидетельствует о их действительно молодом возрасте и *сравнительно высокой скорости роста.*

Избыточное содержание Ra в конкрециях свидетельствует о возрасте не более 8000 лет (5 $T_{1/2}$ Ra). Дефицит радия и низкое Ra/Jo-отношение в поверхностных слоях конкреций, наблюдавшиеся Т. Ку и В. Броккером (1969), объясняются преимущественным сорбционным накоплением иония, а во внутренних слоях конкреций (Николаев, Ефимова, 1965) свидетельствуют о еще более молодом возрасте конкреций, сравнимым с периодом полураспада ($T_{1/2}$ Ra = 1617 лет). Однако авторы последней работы причины дефицита радия в центральных частях конкреций видят в миграции радия из центральных частей конкреций через капилляры в иловую и наддонную воду. Факт миграции Ra в конкрециях и выхода его из состава конкреций не доказан и весьма сомнителен.

Если признать, что радий, как и другие химические элементы, входящие в рудную часть конкреций, находится в марганцевистых или железистых минералах, то его перераспределение в конкрециях происходит только в составе этих минералов при частичном обособлении марганцевых и железистых фаз, связанном с раскристаллизацией аморфных минералов, и ограничено сравнительно узкими микрослоями. В таком случае изменение (уменьшение) содержания Ra и Ra/Jo-отношения от поверхности к центральным частям конкреций определяется только распадом, а дефицит радия по отношению к иония прямо указывает, что возраст конкреций небольшой и вполне укладывается в несколько тысяч лет, т. е. конкреции имеют заведомо голоценовый возраст. Соответственно и скорости роста конкреций измеряются порядками миллиметров за 1000 лет и превышают скорости осадконакопления.

К аналогичному выводу приходят и В. В. Чердынцев, Н. Б. Кадыров и Н. В. Новичкова (1971). Распределение радия ими не изучалось. На основании изучения в конкрециях ^{234}U, ^{235}U, Jo и Pa они пришли к выводу, что радиохимические данные свидетельствуют о возрасте, не превышающем или близком к периоду полураспада Pa (34 тыс. лет). Расчет ими максимального возраста для образцов, в которых концентрация Jo и Pa ниже равновесной,

показал его колебания от менее 17 тыс. лет до 38 тыс. лет при возрасте вмещающих осадков (слой 7 *см*) в пределах от 60 до 135 тыс. лет. Эти авторы отмечают также, что значительно меньшие скорости, полученные Т. Ку и В. Броккером и равные 1 *мм* за 300—400 тыс. лет, основаны на неверном предположении, что уменьшение концентрации иония в поверхностной пленке конкреций обусловлено их древним возрастом. Оно вызвано, как уже было сказано выше, сорбционным накоплением Jo на поверхности конкреций.

Имеющийся в настоящее время фактический материал по распределению радиоактивных элементов в конкрециях сравнительно невелик. Кроме того, он страдает отсутствием систематичности. Имеется всего лишь несколько определений всего комплекса элементов (^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th (Jo), ^{226}Ra, ^{235}U, Pa, ^{232}Th) при послойном изучении от поверхности конкреций до ядра. В одних случаях определения ведутся для конкреции в целом, в другом берется для изучения только поверхностный микрослой конкреций и не затрагиваются внутренние слои, в последние годы из программы исследований практически выпал Ra. В то же время интерпретация полученных данных представляет большую трудность.

^{238}U, ^{234}U, ^{235}U, ^{232}Th, ^{230}Th, Pa, Ra в процессе образования конкреций ведут себя как четыре индивидуальных химических элемента, т. е. накапливаются первоначально в рудной части конкреций с различной степенью концентрирования и по отношению к вмещающим осадкам, и по отношению к наддонной воде [1]. В этом основная причина наблюдаемого в конкрециях смещения практически всех радиоактивных равновесий как в поверхностных, так и во внутренних слоях рудной оболочки. Поэтому вполне обоснован основной вывод о невозможности достоверного определения возраста конкреций цитированный нами выше (Ефимова, 1964; Чердынцев и др., 1971). Таким образом, для суждений о возрасте конкреций можно воспользоваться только косвенными методами.

По данным Т. Ку и В. Броккера, отношение ^{234}U/^{238}U изменяется в сравнительно узких пределах от 0,86 до 1,20, по данным В. В. Чердынцева с сотрудниками (1971), от 0,78 до 1,12 по всем изученным образцам, включая ядра конкреций. Отношения ^{230}Th (Jo)/^{238} U(^{234}U) во внутренних слоях конкреций чаще наблюдаются выше равновесных, что свидетельствует об абсолютном возрасте не более 400 тыс. лет ($5T_{1/2}$ Jo). Известны случаи, когда Jo/U-отношение во внутренних слоях ниже равновесных, и это показывает, что возраст конкреций менее или близок к $T_{1/2}$ Jo, т. е. к 80 тыс. лет. Аналогичная ситуация наблюдается и с соотношением Pa/^{235}U. В этом случае при избытке Pa возраст следует оценивать не более 175 тыс. лет, а при недостатке — не более 35 тыс. лет (Чердынцев и др., 1971). Наконец, то же имеет место для отношения ^{226}Ra/Jo. Здесь при избытке Ra возраст конкреций не может быть более 8 тыс. лет, а при дефиците — не более 1620 лет.

Если бы возраст конкреции был ~ 400 тыс. лет, то мы должны были бы наблюдать равновесие Pa/^{235}U и тем более Ra/Jo. Если бы возраст конкреций был хотя бы 35 тыс. лет, то мы наблюдали бы равновесное соотношение между Ra и Jo. Поскольку и этого равновесия в конкрециях не наблюдается, остается признать конкреции очень «молодыми» с возрастом менее 8000 лет.

Есть основания (дефицитное Ra/Jo-отношение во внутренних слоях конкреций) считать в некоторых случаях возраст конкреций еще меньшим, сравнимым с периодом полураспада радия, т. е близким к 2000 годам. Этому препятствует только предположение о возможности миграции Ra из внутренних слоев в иловую и наддонную воду. Это предположение для конкреций не имеет под собой фактической основы и, добавим, логической тоже. Не говоря

[1] По данным Ю. В. Кузнецова (1976), различно поведение даже ^{232}Th и ^{230}Th в процессах осадкообразования и диагенеза.

уже о конкрециях, в последнее время появились данные, ставящие под сомнение широко распространенное мнение о значительной миграции радия из пелагических осадков в наддонную воду (Кузнецов, 1976).

Наше заключение о голоценовом возрасте железо-марганцевых конкреций океана ни в коей мере не исключает возможности наличия на поверхности дна в настоящее время более древних рудных образований. Возможно, видимо, в некоторых местах нахождение в пределах поля конкреционных образований даже нескольких возрастных генераций (места отрицательного осадконакопления). Однако в целом в пределах рудных полей конкреций океана при наличии современных голоценовых осадков (а это при скорости осадкообразования <1 *мм*/1000 лет в максимальном случае только <1—2 *см* мощности осадков) конкреции имеют также голоценовый возраст.

К такому выводу приводит нас рассмотрение результатов исследований возраста и скорости роста конкреций радиоизотопными методами. Однако существуют и другие доказательства сравнительной молодости современного рудообразующего процесса в пелагиали океанов.

Известно, что основная масса рудных конкреций, корок, всякого рода обрастаний и инкрустаций сосредоточена на поверхности пелагических осадков дна. В толще пелагических осадков конкреции встречаются значительно реже. К примеру, на трансокеанском профиле через Северо-Западную и Северо-Восточную котловины Тихого океана в толще отложений конкреции встречены только в одной колонке (ст. 623) из 15, где осадки представлены глубоководными пелагическими глинами (Волков и др., 1976). На этой станции кроме поверхностного наблюдаются еще 3 горизонта в толще отложений, где встречены конкреции. Межу ними располагаются слои осадков от 20 до 170 *см*, конкреций не содержащие. Д. Меро (1969) приводит довольно много случаев наличия конкреций помимо поверхности и в толще отложений. Но во всех случаях минимальное расстояние между конкреционными слоями по вертикали не менее 15—20 *см*. Но даже 20 *см* пелагических отложений при абсолютных скоростях осадконакопления ~ 1 *мм*/1000 лет и менее — это периоды в сотни тысяч лет, когда конкрециеобразование отсутствовало. В большинстве колонок красных глин океана, где конкреции встречены только на поверхности, они не образовывались в течение миллионов лет. Все сказанное позволяет заключить, что Fe—Mn-рудообразование в пелагиали океанов — процесс периодический и прерывистый. Сказанное не относится к микроконкрециям, повсеместно встречаемым как в поверхностном слое, так и по всей толще красных глин океана, но абсолютные массы их и абсолютные массы элементов, в них заключенные, незначительны по сравнению с настоящим рудообразованием.

Вряд ли встретит возражение утверждение, что Fe—Mn-конкреции пелагиали океанов образуются и растут только на поверхности дна. После захоронения слоем осадков их рост прекращается или столь сильно замедляется, что становится незначительным. Во всяком случае величина и масса конкреций, которые находят во втором и третьем слое толщи отложений, не превышает наблюдаемые на поверхности дна в настоящее время.

Поскольку в сплошь сильно окислительных условиях пелагических красных глин, при отсутствии значительных градиентов концентраций элементов, в иловых водах нет условий к значительному и направленному перераспределению, образование конкреций в пелагиали океанов может происходить только за счет запаса рудообразующих элементов в слое, вмещающем конкреции, формирующемся при океанском седиментогенезе. В другом варианте образование конкреций — процесс, одновременный с образованием определенного слоя отложений, т. е. параллельно в течение периода рудообразования образуются за счет седиментации и конкреции, и синхронный им слой рыхлых иловых отложений.

Таблица 17.13. *Характеристики конкреций и вмещающих осадков профиля Гавайские острова — побережье Мексики*

Параметр	Пелагические красные глины с цеолитами (тип *IVб*)					Пелагические красные глины с пеплами (тип *IVа*)			Пелагические глины переходного типа (*III*)	
	ст. 643	645	647	649	651	653	675	655	674	ст. 673
Скорость осадкообразования, *мм* за 1000 лет										
по А. П. Лисицыну (1974)	<1	<1	<1	<1	<1	1—3	1—3	3—10	3—10	3—10
Н. А. *Лисицыной* и др. (1976)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	10,0
Продуктивность конкреций, *кг/м²*	4,0	2,0	1,0	0,93	4,56	8,6	5,4	12,0	Ничтожно мала	
Максимальный размер конкреций, *см*	6	5	5	7	6	10		10	Тонкие рудные обрастания	

Если процесс железо-марганцевого рудообразования в пелагических осадках океана является периодическим, то он имеет временные границы, которые должны быть достаточно определенными. Поскольку в настоящий момент мы находим рудные концентрации конкреций на поверхности пелагических осадков со скоростями осадкообразования как <1 *мм*/1000 лет, так и со значительно бóльшими (3—10/1000 лет), естественно предположить, что конкрециеобразование продолжается в настоящее время. Задача состоит в определении времени начала современного рудообразования в океанах.

Для решения этой задачи воспользуемся имеющимися материалами по профилю Гавайские острова — побережье Мексики, проходящему примерно по 19° с. ш. через Северо-Восточную котловину Тихого океана. Осадки и конкреции этого профиля были изучены и описаны ранее (Волков и др., 1976; Лисицына и др., 1976; Глаголева и др., 1975, 1976). Поскольку скорость роста конкреций при условии, что они образуются и растут только на поверхности осадков, должна быть выше абсолютной скорости осадконакопления, то, учитывая размеры конкреций, время их образования в зоне пелагических красных глин с цеолитами (тип *IVб*) меньше 100 000 лет. Как видно из табл. 17.13, в восточной части профиля на поверхности отложений ст. 653, 675 и 655 (тип *IVа*) с повышенными скоростями осадкообразования по сравнению со ст. 643—651 наблюдаются максимальная продуктивность и максимальный размер конкреций (до 10 *см* диаметром).

Если принять, что конкреции образуются за счет того слоя осадков, в котором они залегают, то питающим слоем служит слой осадков, равный радиусу конкреции. Для ст. 655 он составит 5 *см*. Предельным будет слой, равный диаметру, т. е. 10 *см*. При скорости осадкообразования здесь 5 *мм*/1000 лет указанные мощности слоев осадков соответствуют возрасту 10 000 и 20 000 лет. Последняя цифра является предельной, поскольку конкреции целиком в осадок не погружены. Для данного разреза всякое иное толкование возраста современного рудообразования в океане приводит к тупиковым ситуациям и встречает противоречия. Так, если взять для аналогичных рассуждений одну из станций в осадках типа *IVб*, то при диаметре конкреций 5 *см* и скорости осадкообразования 0,5 *мм*/1000 лет возраст рудообразования будет оцениваться в 50—100 тыс. лет. В этом случае конкреции ст. 655 и 675 не могут находиться на поверхности, а должны быть погребены под слоем осадков 20—40 *см*.

Если время начала современного рудообразования принять, как указано выше, в 10—20 тыс. лет, то в осадках зоны *IVб* со скоростью осадконакопления 0,5 *мм*/1000 лет этому возрасту соответствует слой 0,5—1 *см* пелагических красных глин. Скорость роста в таком случае для пелагических конкреций океана будет изменяться от долей миллиметра до ~5 *мм*/1000 лет. На профиле от переходных осадков океана к эвпелагическим глинам (в приложении к нашему разрезу) конкреции окраин пелагиали будут иметь бо́льшие скорости роста (ст. 655, 653 до 5 *мм*/1000 лет), чем конкреции зоны *IVб* (от долей *мм* до 2,5 *мм*/1000 лет).

Полученный нами косвенным методом по сопоставлению абсолютных скоростей осадкообразования и размеров конкреций возраст океанских пелагических конкреций и рассчитанные по этому возрасту скорости роста конкреций находятся в противоречии с большинством данных, полученных изотопными методами. Однако они хорошо согласуются со скоростями роста и возрастом конкреций, которые дает радиевый метод (Kurbatov, 1935; Petterson, 1943, 1945; Николаев, Ефимова, 1963). Согласуются они также с выводами В. В. Чердынцева и др. (1971) и К. Лалу (Lalou et al., 1972, 1973*а*, *б*, 1976), внимательно анализировавших изотопные данные для конкреций океана. Имеются и другие факты, указывающие на сравнительную молодость океанских пелагических конкреций. Эти данные по формам железа в составе конкреций и вмещающих осадков. В результате исследований Р. Честера (Chester, Hughes, 1967) было установлено, что примерно 90% валового железа конкреций находится в форме аморфной неокристаллизованной гидроокиси, извлекаемой в раствор при обработке образца раствором гидроксиламина в уксусной кислоте. В то же время в пелагических осадках, вмещающих конкреции, Fe в форме аморфной гидроокиси составляет только 3—4% от валового содержания, по данным Р. Честера (Chester, Hughes, 1967, 1969), около 6%, по нашим данным, для осадков Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана (Волков и др., 1979). Даже в областях распространения рудоносных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия, где основную часть железа составляет не терригенное, а эндогенно-эксгалятивное, доля аморфной гидроокиси не превышает 11% (Багин и др., 1975).

Превращение аморфной гидроокиси железа в окристаллизованные разности гидратов окиси связано с временем старения; по вертикали окисленных пелагических осадков в связи с этим процессом уменьшается относительное содержание $Fe_{реакц}$ в составе $Fe_{вал}$ (это относится к формам реакционноспособного железа, извлекаемым $3N$ H_2SO_4 на холоду и 0,5 N HCl при нагревании) (Розанов и др., 1972, 1976; Волков и др., 1979).

Таким образом, факт присутствия в составе конкреций железа главным образом в форме аморфной гидроокиси по сравнению с очень небольшим количеством этой формы во вмещающих осадках указывает прежде всего на небольшой абсолютный возраст этих образований и на то, что конкреции моложе вмещающих их осадков.

Главный вывод, который мы должны сделать после рассмотрения материалов этого раздела, заключается в том, что современный период железо-марганцевого рудообразования в пелагиали океанов начался сравнительно недавно, несколько тысяч лет назад. Возраст железо-марганцевых конкреций, по всей вероятности, не более 10 000 лет, т. е. соответствует голоцену.

17.4. КОЭФФИЦИЕНТЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

В процессе образования железо-марганцевых конкреций происходит перераспределение элементов, находящихся в верхнем слое донных отложений. Представление о характере поведения элементов и об интенсивности процес-

са перераспределения дают коэффициенты концентрирования элементов, которые получаются путем деления содержания элементов в конкрециях на содержание их во вмещающих осадках. Ряды подвижности элементов, приведенные на схеме, и величины коэффициентов концентрирования получены сопоставлением содержаний элементов при параллельном анализе конкреций и вмещающих осадков по отдельным станциям в Черном море (Волков, Севастьянов, 1968) и на геохимическом профиле через Тихий океан (Глаголева, 1972; Волков и др., 1976). Для тихоокеанских конкреций и осадков данные по Si и Al взяты по средним данным Д. Меро (1969) и А. В. Виноградова (1967) для пелагических глин. Использованы также данные С. Калверта и Н. Прайса (Calvert, Price, 1977).

Сравнение коэффициентов концентрирования элементов в мелководных морских и в пелагических океанских концентрациях дает важную информацию и позволяет подметить как принципиальную общность этих образований в современных осадках, так и существенные различия в процессах перераспределения химических элементов при формировании конкреций морей и океанов.

При образовании конкреций происходит резкая дифференциация вещественного состава осадков и соответственно химического состава. В результате избирательного селективного накопления гидроокисных форм марганца и железа в конкрециях наблюдается резкое уменьшение глинистой и обломочной составляющих осадков. Это можно видеть по уменьшению содержания кремния и алюминия в конкрециях. В зависимости от фациальной принадлежности конкреций вместе с Si и Al в силикатно-обломочную часть включаются различные элементы. В мелководных условиях морей, что видно на примере Черного моря, одинаковые коэффициенты концентрирования имеют Si, Al, Ti, Zr, Cr. Последние три элемента не обязательно входят в состав глинистой составляющей осадков. С учетом близости берегов и сравнительно грубого гранулометрического состава осадков Ti, Zr, Cr могут находиться в составе обломочных терригенных зерен, попадающих в конкреции в небольшом количестве в качестве механической примеси. Из изученных

Схема 17.1

Ряды подвижности и коэффициенты концентрирования элементов в мелководных и глубоководных пелагических конкрециях океана

| | | |

элементов конкреции по сравнению с осадками обеднены также редкоземельными элементами и германием. Однако обеднение ими менее выражено, чем у основных элементов глин. Это указывает, что некоторая, хотя и малая, часть TR и Ge присутствует в осадках в реакционноспособной форме и входит в состав гидроокисей (Фомина, Волков, 1969, 1970; Волков, Соколов, 1970).

Состав глинисто-обломочной части, которой конкреции обеднены, существенно трансформируется при переходе к пелагическим осадкам океана. Ее покидают, переходя в рудную часть конкреций, такие элементы, как TR, Ti и Zr, которые в разной степени заметно накапливаются в конкрециях окраинных и пелагических осадков океана. Причины этого кроются в различии форм присутствия этих элементов в терригенных осадках морей и пелагических осадках океана. Это подробно обсуждено выше, в первой части монографии (см. главы 6 и 7). До сих пор непонятны причины резкого обеднения пелагических океанских конкреций хромом. По-видимому, этот вопрос требует специального изучения.

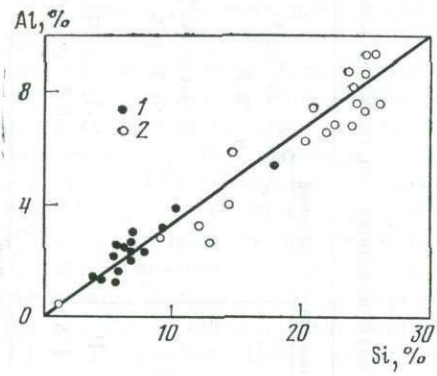


Рис. 17.11. Соотношение между содержанием Si и Al в конкрециях (*1*) и вмещающих осадках (*2*) Тихого океана (Calvert, Price, 1977)

Существенно заметить, что отношение SiO_2/Al_2O_3 в терригенных осадках и мелководных конкрециях морей, как и в пелагических осадках и конкрециях океанов, сохраняется практически неизменным, колеблется в основном от 3,0 до 3,5 и соответствует отношению SiO_2/Al_2O_3 в наземных осадочных породах — глинах и других. Для конкреций Тихого океана и вмещающих их осадков это очень наглядно показано С. Калвертом и Н. Прайсом (Calvert, Price, 1977) (рис. 17.11).

Изменяются при переходе от морских к пелагическим океанским конкрециям коэффициенты концентрирования элементов, входящих в рудную часть конкреций. Если в окраинных частях рудных полей океана (гемипелагические и переходные пелагические осадки) коэффициенты концентрирования Mn и $Fe_{реакц}$ почти совпадают с черноморскими, то в пелагической области они возрастают практически вдвое. Это указывает на возрастающую интенсивность перераспределения элементов при образовании пелагических конкреций. Следует иметь в виду, что и концентрация Mn в пелагических красных глинах в среднем в 2—2,5 раза выше, чем в переходных осадках океана. Отсюда становится понятным и увеличение отношения Mn/Fe в пелагических конкрециях по сравнению с переходными осадками океана и морей.

Подобным же образом ведут себя и другие элементы подгруппы марганца при образовании конкреций в пелагиали океанов. Эти изменения рудной части конкреций хорошо видны из данных табл. 17.12. Как следует из этих данных, конкреции переходных осадков океана занимают промежуточное положение между мелководными морскими и пелагическими океанскими. По концентрации Fe и Mn и марганцевому модулю они подобны конкрециям морским, а по содержанию микроэлементов занимают промежуточное положение. По данным Н. С. Скорняковой (1976), конкреции восточной окраины Тихого океана в некоторых случаях имеют существенно марганцевый состав и высокое Mn/Fe-отношение. Однако общим для всех конкреций гемипелагических и переходных осадков океана остается невысокое содержание микроэлементов марганцевой подгруппы (Co, Ni, Mo, Cu и др.).

По величине коэффициентов концентрирования элементов в конкре-

циях (см. схему) можно судить о геохимической подвижности элементов в диагенетическом процессе образования конкреций. Геохимическая подвижность, как видно из данных для пелагических конкреций, для разных элементов различается более чем на 2 порядка. Все изученные элементы в соответствии с величинами коэффициентов концентрирования можно разделить на три группы.

Первая группа — элементы, не входящие в рудную часть конкреций, которыми конкреции обеднены по сравнению с вмещающими осадками. Сюда относятся основные элементы глинистой и обломочной составляющих осадков — Al и Si, а также Ge и Cr. В процессе собирательной кристаллизации гидроокисей Fe и Mn последние обособляются от глинистой части осадков и обедняются кремнием и алюминием. Низкий коэффициент концентрирования Ge указывает на его тесную связь с глинистой, литогенной, частью осадков, на малую геохимическую подвижность в диагенезе, что подтверждается малой подвижностью в океанском осадкообразовании и практическим отсутствием накопления в пелагических осадках океана (см. главу 4).

Вторая и третья группы составляют рудную часть конкреций, включающую большое число элементов, которыми конкреции обогащены по сравнению с вмещающими осадками. Вторая группа — группа Mn — включает элементы, испытывающие наиболее сильное перераспределение, обладающее высокими значениями коэффициентов концентрирования — это Mn, Ni, Co, Cu, Mo и Tl. Наиболее интенсивно из этой группы в конкрециях накапливается таллий, коэффициенты концентрирования которого иногда достигают величины 200. Замыкает эту группу медь со средним коэффициентом концентрирования 21. Все элементы, входящие в группу Mn, относятся к наиболее геохимически подвижным элементам океанского седиментогенеза и в значительной степени (максимальной в сравнении с другими) обогащают пелагические красные глины океана. Обогащение пелагических осадков происходит за счет реакционноспособных, как правило, гидрогенных форм, что и создает предпосылки для активного поведения этих элементов в диагенезе. По нашим данным, для Северо-Западной котловины Тихого океана обогащение пелагических красных глин по сравнению с прибрежными осадками происходит для Mn в 5,4 раза, Ni 5,3, Co 7,8, Mo 4,8, Cu 3,6 раза (Волков и др., 1974). Если предположить, что в прибрежных осадках совершенно отсутствуют реакционноспособные формы этих элементов (что, конечно, не так), то и в этом случае около 70% Cu в пелагических красных глинах должно находиться в реакционноспособной форме; для других элементов этой группы доля реакционноспособной формы будет еще выше. Сам марганец среди элементов группы занимает среднее положение по величине коэффициента концентрирования. Из крайних членов этой группы таллий переходит в конкреции в 2,5 раза интенсивнее марганца, а медь — в 1,5 раза слабее.

Третья группа — группа железа — включает следующие элементы: Fe, Ti, Zr, W, V и P (см. схему). Коэффициенты концентрирования этих элементов в пелагических конкрециях океана сравнительно невысокие и изменяются от 4,6 для W до 1,8 для P. Железо, так же как и марганец во второй группе, занимает среднее положение с коэффициентом 2,5 в расчете на валовое содержание его в осадках. Геохимическая подвижность в диагенетическом процессе образования конкреций для элементов этой группы в среднем примерно на порядок ниже, чем у марганцевой группы. Причины этого следует искать, во-первых, в меньшей геохимической подвижности их в процессах седиментогенеза.

Как было показано выше (см. главу 6), накопление их в пелагических осадках по сравнению с прибрежными выражается величинами от 1,2 для железа до 1,9 для циркония, т. е. доля реакционноспособных форм их в общей концентрации элементов несоизмеримо ниже, чем у группы Mn. Во вто-

рых, для этих элементов валовые концентрации в осадках уже ни в коем случае нельзя отождествлять с концентрацией реакционноспособных форм. Так, для Fe в пелагических красных глинах Северо-Западной котловины содержание реакционноспособной формы (по сернокислой вытяжке) составляет только от 12,7 до 27% валового содержания (Розанов и др., 1972). Такого же порядка цифры доли реакционноспособных форм Fe наблюдаются и в осадках Северо-Восточной котловины Тихого океана (Розанов и др., 1976). Кроме того, необходимо иметь в виду, что гидроокись железа стареет и приобретает скрытокристаллическую структуру (а следовательно, уменьшается ее геохимическая подвижность) значительно быстрее, нежели гидратированная двуокись марганца (Розанов и др., 1972; Волков и др., 1973).

Таким образом, у элементов этой группы во вмещающих конкреции осадках обломочные и другие малоподвижные в диагенезе формы преобладают над реакционноспособными, и поэтому накопление их в конкрециях происходит с меньшей интенсивностью, чем у элементов группы марганца. Что касается фосфора, то его геохимическая подвижность в океанском седиментогенезе значительно выше, но обогащение пелагических осадков по сравнению с прибрежными у фосфора происходит главным образом за счет костного фосфата, часто алевритовой размерности, который не входит в состав конкреций. Обогащение конкреций фосфором происходит только за счет той его части, которая связана с гидроокисью железа, а что такая форма фосфора в пелагических глинах океана присутствует, было показано ранее (Волков и др., 1974).

Мы до сего времени не имеем метода определения реакционноспособных форм в осадках элементов группы железа, кроме самого железа. На основе данных по сернокислой вытяжке в расчете на реакционноспособное ($Fe^{3+}_{H_2SO_4}$) осадков коэффициент концентрирования железа в конкрециях пелагиали океана поднимается до 14 (см. схему). Если исходить из концепции, что образование железо-марганцевых конкреций происходит в результате собирательной кристаллизации из осадков аморфных гидроокисей железа и марганца в коллоидной форме, то наиболее близкую к истинной картину интенсивности перераспределения элементов при образовании конкреций мы получим, рассчитывая коэффициент концентрирования по результатам исследования осадков методом Р. Честера (Chester, Hughes, 1967). По мнению Р. Честера и других исследователей, применявших вытяжку гидроксиламином в уксусной среде, этот метод позволяет оценить содержание в исследуемом материале элементов, находящихся в составе аморфных гидроокисей марганца и железа.

По нашим данным, для геохимического профиля через Тихий океан в вытяжку Честера переходит от 4,6 до 9,6% валового железа и от 54 до 95% валового марганца из пелагических красных глин океана. Расчет коэффициентов концентрирования Mn и Fe в конкрециях по сравнению с данными по осадкам, полученным методом Честера, показывает, что они равны в среднем для Mn 39,5, для Fe 34,1. Другими словами, при расчете коэффициентов концентрирования Mn и Fe в конкрециях, исходя из содержания в осадках в форме аморфных гидроокисей, мы получаем практически равную геохимическую подвижность марганца и железа в диагенетическом процессе формирования конкреций.

Таким образом, бóльшая интенсивность перераспределения или геохимическая подвижность марганца по сравнению с железом при образовании железо-марганцевых конкреций определяется не свойствами самих элементов, а свойствами и состоянием их гидроокисей в осадках, а именно тем, что гидроокись железа осадков значительно быстрее стареет и приобретает скрытокристаллические свойства, быстрее кристаллизуется и переходит в гидрогетит и гетит, чем гидратированная двуокись марганца в свои окрис-

таллизованные разности. В результате превращений гидроокиси железа часть этого элемента, попадающая в осадки в реакционноспособной, активной для процессов диагенеза форме, теряется и не участвует в формировании конкреций. Естественно предположить, что таким же образом теряется для формирования конкреций и часть микроэлементов, попадающих в осадки в составе гидроокиси железа и затем остающихся в окристаллизованных гидратированных окислах.

17.5. КОЭФФИЦИЕНТЫ СТЯГИВАЕМОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНКРЕЦИИ

С каких бы генетических позиций мы ни рассматривали конкреции, правильно будет считать их одной из форм существования гидроокисей Mn и Fe в окисленных донных отложениях морей и океанов — конкреционной (или рудной) формой. Вторая форма — в составе иловых отложений — форма рассеянного существования гидроокисей среди разбавляющего силикатного, главным образом глинистого, материала.

Если подходить к формированию конкреций с позиций чисто диагенетических, то конкреции образуются из вмещающих их осадков за счет гидроокисной части (фазы) этих осадков. В этом случае процесс формирования конкреций — постседиментационный, протекающий, строго говоря, после, а практически параллельно стадии осадкообразования. Тогда в конкреции уходит (стягивается) какая-то часть осадка, сформированная в ходе океанской седиментации или в ходе седиментации и диагенетического перераспределения в осадках морей и окраин океана (см. главу 16).

Если считать конкреции пелагиали океана образованиями седиментационными, формирующимися за счет взаимодействия взвешенного и растворенного вещества наддонной воды с поверхностью раздела осадки — вода, то тем более образование конкреций есть иная (вторая) форма седиментации (и существования) гидроокисей марганца и железа в специфических условиях глубоководной пелагиали океанов. Первая форма представлена рассеянными гидроокисями Fe и Mn в составе рыхлых иловых (глинистых) отложений.

Соотношения между этими двумя формами существования гидроокисей (и элементов) в окисленных осадках определяются (помимо коэффициента концентрирования, о чем речь шла выше) также коэффициентом стягиваемости, показывающим, какая часть абсолютной массы элемента от общего его количества в осадках находится в конкреционной (рудной) форме. Для расчета коэффициента стягиваемости необходимо знать, помимо содержания элемента в осадках и конкрециях, продуктивность конкреций, объемный вес осадков и мощность слоя осадков, питающего конкреции и изохронного времени роста конкреций. Другими словами, необходимы абсолютные массы элементов в слое осадков и самих конкрециях. Сумма абсолютных масс элемента в конкрециях и в иловых отложениях дает исходное (общее) количество его в осадках. Отношение абсолютной массы элемента в конкрециях к общей (суммарной) массе, выраженное в процентах, показывает, какая часть элемента перешла (стянулась) в состав конкреций.

Впервые расчет коэффициентов стягиваемости для Fe—Mn-конкреций океана был выполнен Н. М. Страховым для профиля через Северо-Западную котловину Тихого океана для изохроничного слоя осадков в 100 000 лет (Страхов и др., 1973). Эти данные приведены в табл. 17.14. В результате было установлено, во-первых, что величины коэффициентов стягиваемости всех элементов возрастают от конкреций гемипелагических и переходных осадков (*зоны II и III*) к конкрециям пелагиали (*зона IVб*), достигая там максимума. Причиной этого является рост продуктивности конкреций в осадках, уменьшение суммарной массы осадков (осадки + конкреции) и в зна-

Таблица 17.14. Содержание элементов и коэффициент их стягиваемости в конкрециях (Страхов и др., 1973)

Зона осадков	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Mo
II	12,13 / 0,27	6,92 / 6,94	1270 / 2,12	382 / 2,6	1060 / 0,98	74 / 2,10
III	7,0 / 0,04	1,90 / 0,24	326 / 0,08	142 / 0,15	497 / 0,09	16 / 0,05
IVa	15,36 / 0,58	18,71 / 13,07	6240 / 8,12	2240 / 8,61	3860 / 5,20	360 / 13,55
IVб	16,61 / 11,60	24,37 / 64,91	7220 / 60,20	4180 / 65,84	4430 / 45,00	558 / 71,19
Отношение процентных содержаний элементов в зонах *IVб/III*	2,4	12,8	22,1	29,4	8,9	34,9
Отношение коэффициентов стягиваемости в зонах *IVб/III*	290	270	752	439	500	1424

Примечание. Содержание Fe, Mn — в %; Ni, Co, Cu, Mo — в 10^{-4} %; в числителе — содержание элементов, в знаменателе — коэффициент их стягиваемости.

чительно меньшей мере рост содержания элементов в конкрециях. Во-вторых, коэффициенты стягиваемости элементов группы Mn оказались значительно выше, чем у Fe и элементов его группы. Наконец, как видно из табл. 17.14, абсолютные величины коэффициентов стягиваемости у Mn и элементов его группы в зоне *IVб* (рудное поле Северо-Западной котловины) настолько велики, что делают обязательным учет абсолютных масс этих элементов, заключенных в конкреции, при подсчете абсолютных масс элементов в осадках в пределах рудных полей океана.

Определение мощностей питающего конкреции слоя в морях и окраинных осадках океана с хорошо выраженным контактом окисленного и восстановленного слоя не представляет затруднений. Как было показано в главе 16, высокие содержания Fe и Mn в виде гидроокисей в верхнем окисленном слое создаются за счет перераспределения элементов в диагенезе. Если мощность окисленного слоя не превышает нескольких сантиметров, то питающим конкреции может считаться весь окисленный слой.

Для примера в табл. 17.15 приведены величины коэффициентов стягиваемости элементов в конкреции для трех станций Черного моря, рассчитанных по данным ранее опубликованной работы (Волков, Севастьянов, 1968). При рассмотрении этих данных следует иметь в виду, что время жизни (и роста) этих конкреций всего 100—200 лет. Тем не менее величины коэффициентов стягиваемости элементов, входящих в рудную часть конкреций, следует признать высокими. Наибольшая величина коэффициента стягиваемости наблюдается у Mn (в среднем около 70%). Элементы подгруппы Mn (Ni, Co, Mo) также имеют высокие коэффициенты стягиваемости (в среднем от 43 до 51%). Низкий коэффициент у Cu объясняется меньшим, чем у других элементов, содержанием реакционноспособных форм в осадках в связи с практическим отсутствием перераспределения между восстановленными и окисленными осадками, о чем говорилось в главе 16. Для черноморских конкреций наблюдается сравнительно высокий коэффициент стягиваемости Fe и P по сравнению с коэффициентом стягиваемости этих элементов в океанских конкрециях (см. ниже). Это объясняется нахождением значительных количеств

Таблица 17.15. Коэффициент стягиваемости элементов в конкреции Черного моря

Номер станции	Продуктивность конкреций, кг/м²	Питающий слой осадка, см	Коэффициенты стягиваемости, %									
			$Fe_{вал}$	$Fe_{реакц}$	Mn	P	Ni	Co	Cu	Mo	W	V
5	0,52	0,5	27,9	42,3	67,2	35,4	39,4	32,4	13,2	50,0	7,4	11,8
12	0,60	0,5	21,3	30,9	57,6	22,5	44,2	29,9	31,0	38,3	13,3	13,9
15	2,40	1,0	57,7	67,8	90,1	65,5	63,5	65,9	15,6	64,9	19,4	24,4
Среднее			35,6	47,0	71,6	41,2	49,0	42,7	19,9	51,1	13,4	16,7
6165*	2	15	3,1	14,1	35,3	—	23,2	11,6	7,2	8,5	2,5	1,4

* Гемипелагические осадки Северо-Западной котловины Тихого океана (Глаголева, 1972).

Таблица 17.16. Характеристики конкреций на профиле Гавайи — Мексика

Параметр	Станции							
	643	645	647	649	651	653	675	655
Продуктивность конкреций, кг/м²	4,0	2,0	1,0	0,9	4,6	8,6	5,4	12,0
Скорость осадкообразования, мм/1000 лет	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	2,0	5,0
Масса конкреций от голоценового осадка *, %	34,8	21,1	11,8	10,7	38,0	36,4	15,5	13,7

* Среднее для профиля 22,7%.

Fe в слое окисленного ила в состоянии свежеосажденной аморфной коллоидной гидроокиси, тогда как в океанских пелагических осадках содержание этой формы Fe намного ниже.

Для сравнения в табл. 17.15 приведены коэффициенты стягиваемости для конкреций из гемипелагических осадков северо-западной части Тихого океана (ст. 6165). Как видно, для всех без исключения элементов величины коэффициентов стягиваемости для тихоокеанских конкреций много ниже, чем для черноморских. Причины этого в разной величине питающего слоя осадков и в меньшей интенсивности перераспределения элементов между восстановленным и окисленным слоями в гемипелагических осадках океана по сравнению с осадками кислородной зоны Черного моря.

Для оценки коэффициентов стягиваемости элементов в конкреции пелагических областей океана очень удобен профиль Гавайи — Мексика, проходящий через самое обширное и наиболее хорошо изученное рудное поле в Северо-Восточной котловине Тихого океана. Продуктивность конкреций, скорость осадкообразования и коэффициенты стягиваемости элементов при голоценовом возрасте конкреций, а также для слоя осадков, отвечающего возрасту 100 000 лет, приведены в табл. 17.16 и 17.17. Скорости осадкообразования для станций, приведенных в табл. 17.16, взяты из работы Н. А. Лисицыной с соавторами (1976). Содержание элементов в конкрециях и осадках этого разреза, необходимое для расчета коэффициентов стягиваемости, было опубликовано ранее (Волков и др., 1976).

Таблица 17.17. Коэффициенты стягиваемости (в %) элементов в конкреции из осадков профиля Гавайи — Мексика

Элемент	Станции								Среднее для профиля
	643	645	647	649	651	653	675	655	
Mn	94,3 / 62,4	89,2 / 45,1	87,6 / 41,3	80,1 / 28,7	96,9 / 75,6	94,7 / 64,0	75,8 / 23,9	71,2 / 19,8	86,2 / 45,1
Ni	90,6 / 49,1	95,3 / 67,0	91,3 / 51,2	84,8 / 35,8	98,0 / 83,0	97,5 / 79,5	83,4 / 33,5	80,1 / 28,8	90,1 / 53,5
Co	92,3 / 54,6	87,5 / 41,1	77,6 / 25,7	74,0 / 22,2	97,4 / 67,0	94,1 / 61,5	72,1 / 20,5	74,0 / 22,2	83,6 / 39,4
Cu	82,0 / 31,3	85,2 / 36,6	83,5 / 33,6	80,3 / 28,9	95,1 / 65,9	93,1 / 57,5	75,4 / 23,4	60,9 / 13,5	81,9 / 36,3
Mo	96,2 / 71,4	93,5 / 54,4	91,6 / 52,1	88,7 / 43,9	97,7 / 80,7	96,7 / 74,8	79,2 / 27,6	87,0 / 40,0	91,2 / 55,6
Tl	97,8 / 81,4	88,2 / 42,7	94,3 / 62,2	83,8 / 34,0	96,0 / 70,4	95,9 / 70,3	95,6 / 68,5	87,8 / 41,9	92,4 / 58,9
As	84,2 / 34,8	73,3 / 21,5	45,9 / 4,6	65,3 / 15,8	87,9 / 42,1	84,7 / 35,6	42,5 / 6,8	70,7 / 19,4	69,3 / 22,6
Fe	53,2 / 10,2	28,6 / 3,9	13,6 / 1,5	15,6 / 1,8	45,0 / 7,6	49,8 / 9,0	19,0 / 2,3	29,2 / 4,0	31,8 / 5,0
Ti	46,6 / 8,1	14,6 / 1,7	8,7 / 0,9	9,5 / 1,0	31,5 / 4,4	35,5 / 5,2	11,6 / 1,3	17,1 / 2,0	21,9 / 3,1
Zr	62,5 / 14,3	30,6 / 4,2	15,1 / 1,7	12,7 / 1,4	51,1 / 9,5	62,1 / 14,1	25,1 / 3,3	25,4 / 3,3	35,6 / 6,5
V	64,1 / 15,1	49,9 / 9,0	31,7 / 4,4	38,1 / 5,8	70,1 / 19,0	76,5 / 24,6	42,2 / 6,8	48,4 / 8,6	52,6 / 11,7
W	66,2 / 16,4	55,3 / 11,0	35,2 / 5,1	40,5 / 6,4	73,3 / 21,5	66,8 / 16,7	28,3 / 3,8	40,8 / 6,5	50,8 / 10,9

Примечание. В числителе — данные для слоя осадков, соответствующих по времени голоцену (10 000 лет), в знаменателе — для слоя осадков возраста 100 000 лет.

При рассмотрении данных табл. 17.17 прежде всего обращает внимание чрезвычайно высокая величина коэффициентов стягиваемости для Mn и элементов его подгруппы. Даже если возраст конкреций принять равным 100 000 лет, то и в этом случае в среднем для профиля около половины масс Mn, Ni, Co, Mo, Tl и Cu находятся в осадках в конкреционной форме. Если же, как было показано ранее, считать, что интенсивное рудообразование в океане началось только в голоцене, то конкреционная форма этих элементов становится абсолютно преобладающей, изменяясь в среднем по профилю от 82% у Cu до 92% для Tl. Другими словами, в пределах полей рудных концентраций конкреций океана элементы подгруппы Mn главным образом находятся в составе конкреций; рассеянная форма существования имеет явно подчиненное значение. Следует, правда, заметить, что при малых скоростях пелагического осадконакопления и поэтому малых мощностях голоценовых отложений абсолютная масса конкреций составляет заметную долю суммарного осадка (осадок + конкреции), изменяется от 11 до 38% по отдельным станциям и в среднем для профиля равна 22,7% (см. табл. 17.16).

Соответствующие значения коэффициента стягиваемости для Fe и элементов его подгруппы много ниже, чем у Mn. При голоценовом возрасте конкреций в среднем для профиля в конкрециях находится около 32% Fe, 36% Zr и 22% Ti, что, конечно, тоже нельзя упускать из виду при определении скоростей аккумуляции этих элементов в пелагических осадках океана.

Мышьяк, ванадий и вольфрам занимают, как и в случае коэффициентов концентрирования, промежуточное положение между подгруппами Mn и Fe по величинам коэффициента стягиваемости.

Сравнив средние величины коэффициентов стягиваемости для разных элементов как у черноморских, так и океанских конкреций, мы убеждаемся, что опять-таки элементы располагаются в порядке, который был установлен в ряду коэффициентов концентрирования (см. схему на с. 441). Ряд коэффициентов стягиваемости элементов для черноморских конкреций выглядит следующим образом:

$$Mn > Mo > Ni > Co > P > Fe > Cu > V > W;$$

для пелагических океанских:

$$Tl > Mo > Ni > Mn > Co > Cu > As > V > W > Zr > Fe > Ti.$$

Таким образом, по величине коэффициентов стягиваемости, как и по коэффициентам концентрирования, элементы, накапливающиеся в рудной части конкреций, четко делятся на две основные подгруппы — подгруппу марганца с высокой интенсивностью стягивания и подгруппу железа, для которой характерна в 2—3 раза меньшая интенсивность. Небольшие перестановки в рядах подвижности по величинам коэффициентов концентрирования и стягиваемости, имеющие место внутри каждой из подгрупп и в морских и в пелагических океанских конкрециях, не имеют принципиального значения и объясняются различием условий формирования тех и других образований.

17.6. ВЗАИМОСВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КОНКРЕЦИЙ И ВМЕЩАЮЩИХ ОСАДКОВ

Выше в табл. 17.2 и 17.5 приведены данные по химическому составу железо-марганцевых конкреций океанов и морей. При обсуждении химического состава было показано, что океанские и морские конкреции различаются. Эти различия, во-первых, сводятся к соотношению Mn и Fe в составе конкреций: морские конкреции имеют более железистый состав, океанские богаче марганцем. Во-вторых, обогащенность микроэлементами конкреций океана несопоставимо бóльшая, чем у морских конкреций. Конкреции, формирующиеся в периферических областях океана (гемипелагические осадки, переходные глины), как отмечалось выше, имеют химический состав промежуточного характера. Для объяснения таких вариаций в химическом составе привлекаются обычно такие факторы, как различие скоростей образования конкреций, различие состава рудообразующих растворов (нужно понимать различие содержания микроэлементов, Fe, Mn, Ni, Cu и других в растворе наддонной морской и океанской воды). Скудность, если не сказать отсутствие, данных по изменчивости микроэлементного состава придонных вод в морях и океанах делает такого рода рассуждения чисто схематичными, лишенными какой-либо физико-химической или физико-географической, а в общем говоря, фактической основы.

Полагая, что железо-марганцевые конкреции в современных осадках озер, морей и океанов имеют диагенетическую природу, мы должны принять, что состав рудной части этих образований складывается за счет наиболее реакционноспособной части элементов — за счет растворенной (гидрогенной) или ранее прошедшей гидрогенную форму, а ныне реакционноспособной части вмещающих конкреции осадков. При диагенетической природе конкреций мы вправе ожидать, что между составом конкреций и вмещающих данные конкреции осадков должна существовать наследственная взаимосвязь.

В самом общем виде изменение состава конкреций и вмещающих осадков при переходе от морских условий (Черное море) к пелагическим (Тихий оке-

Таблица 17.18. Химический состав конкреций и вмещающих осадков Тихого океана и Черного моря для проб, где проводилось параллельное определение

Элемент	Черное море		Пелагиаль океана		Элемент	Черное море		Пелагиаль океана	
	осадки	конкреции	осадки	конкреции		осадки	конкреции	осадки	конкреции
$Fe_{вал}$	6,0	25,30	5,83	14,13	Ni	41	334	180	6640
$Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$	4,14	—	0,97	—	Co	14	88	85	2540
$Mn_{вал}$	0,37	7,71	0,62	18,91	Cu	29	39	304	4745
					Mo	1,7	19,5	6,6	274

Примечание. Содержание Fe и Mn — в %, Ni, Co, Cu, Mo — в 10^{-4} %.

ан) показано в табл. 17.18. Поскольку данных для химического состава вмещающих осадков значительно меньше, чем анализов конкреций, то средний состав конкреций в табл. 17.18 дан только по тем образцам, где проведено параллельное исследование вмещающих осадков. Для Черного моря нами использованы наши данные (Волков, Севастьянов, 1968), для Тихого океана — данные по трансокеанскому профилю (Глаголева, 1972; Волков и др., 1976).

В первую очередь представляется важным выяснить, не связано ли изменение соотношения между Mn и Fe в составе конкреций с аналогичными изменениями во вмещающих осадках. В свое время было высказано мнение, что соотношение Mn и Fe в конкреционных образованиях определяется соотношением их реакционноспособных форм в составе вмещающих осадков. Учитывая, что среди конкреционных образований встречаются разности с преобладанием как железа, так и марганца, мы считали, что гидроокиси Mn и Fe равнозначны и конкурируют в процессе образования конкреций (Волков, Севастьянов, 1968). Это означает, что отношение Fe/Mn (или Mn/Fe) в конкрециях не зависит от величины содержания только Fe (или Mn) в осадках, а определяется соотношением Fe/Mn в составе реакционноспособной части вмещающих осадков.

В предыдущих главах было показано, что и в осадках морей, и в осадках океана доля реакционноспособных форм у Fe и Mn различна. Для Mn как в поверхностных окисленных осадках морей, так и в пелагических осадках океана реакционноспособная форма преобладает, составляя 70—90% от $Mn_{вал}$, и потому можно с известным допущением весь Mn осадков считать реакционноспособным. Что касается Fe, то доля реакционноспособных форм у него очень мала, и $Fe_{вал}$ ни в коем случае нельзя отождествлять с $Fe_{реакц}$. Поэтому все рассуждения для Fe мы должны вести на уровне содержания или $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$, или Fe, полученного по методу Честера.

Возвращаясь к данным табл. 17.18, мы должны отметить, что преобладание Fe над Mn в черноморских конкрециях и обратное отношение в конкрециях пелагиали океана объясняется действием сразу двух факторов. Во-первых, в осадках Черного моря количество $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в 4 раза выше, чем в океанских пелагических осадках; во-вторых, содержание Mn соответственно почти вдвое ниже. Однако, как сказано выше, это объяснение в самом первом приближении.

Данные табл. 17.19 позволяют исследовать изменение отношения Fe/Mn в конкрециях и вмещающих осадках более подробно. Для осадков океана здесь даны интервал изменения и средние Fe/Mn-отношения при определении реакционноспособных форм Fe с помощью вытяжек 3 N H_2SO_4 на холоду и по методу Честера (по первой вытяжке и по сумме двух последователь-

Таблица 17.19. Отношение Fe/Mn в конкрециях и в осадках (в расчете на разные формы Fe и Mn) для Тихого океана и Черного моря

Конкреции	Осадки				
$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn^{4+}$	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	Fe/Mn (I+II) *1	Fe/Mn (I) *2
Тихий океан					
0,27—3,64 / 1,10	4,3—15,4 / 10,3	0,46—4,20 / 2,40	0,45—3,12 / 1,92	0,66—2,25 / 1,26	0,56—1,78 / 0,98
$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$			$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	
Черное море					
1,31—14,45 / 4,68	10,3—31,0 / 18,1			7,6—14,5 / 12,7	

Примечание. В числителе приведены интервалы значений, в знаменателе — среднее.
*1 Сумма первой и второй вытяжек, определенных по методу Честера.
*2 Первая вытяжка по Честеру.

ных вытяжек). Сравнение данных по Fe/Mn-отношению во вмещающих осадках с этим отношением в конкрециях океана показывает, что наиболее близкие средние величины к Fe/Mn-отношениям в конкрециях (1,10) в осадках дают данные по вытяжкам Честера (1,26 и 0,98). Сернокислотная вытяжка дает отношение Fe/Mn в осадках (1,92) почти вдвое выше, чем в конкрециях. Следует отметить, что, по мнению авторов (Chester, Hughes, 1967), вытяжка Честера дает содержание элементов в форме аморфных неокристаллизованных гидроокисей. В черноморских осадках $Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$, как и в океанских, более чем вдвое превышает Fe/Mn-отношение в конкрециях. Поскольку данных по содержанию $Fe^{3+}_{H_2SO_4}$ в качестве реакционноспособной формы железа в осадках значительно больше, чем по методу Честера, они были использованы в последующей обработке.

Отношение Fe/Mn в отдельных пробах конкреций трансокеанского профиля и Черного моря было сопоставлено с отношением реакционноспособных форм Fe и Mn (определенных разными способами) в осадках для каждой отдельной станции. Эти данные были подвергнуты математической обработке для выявления наличия корреляции между Fe/Mn-отношениями в осадках и конкрециях. Данные этой обработки приведены в табл. 17.20. Результаты расчетов, приведенные в таблице, однозначно показывают, что при всех выбранных нами исходных данных по реакционноспособным формам Fe и Mn в осадках между Fe/Mn-отношением во вмещающих илах и конкрециях существует более или менее ярко выраженная отчетливая взаимосвязь. Для примера один из случаев, приведенных в табл. 17.20, изображен графически на рис. 17.12 (Волков, 1977; Волков и др., 1976).

При рассмотрении рис. 17.12 следует обратить внимание на закономерное расположение точек на поле рисунка. Нижняя часть поля с Fe/Mn-отношением в конкрециях <1 занята образцами глубоководных красных глин Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана. Это образцы типично океанских глубоководных конкреций с преобладанием Mn над Fe в химическом составе. Выше располагаются образцы полигона, расположенного юго-западнее Гавайских островов. Здесь состав осадков и конкреций в некоторой мере наследует часть железа, привносимого в осадки в результате выветривания базальтового материала (Волков и др., 1976). Наконец,

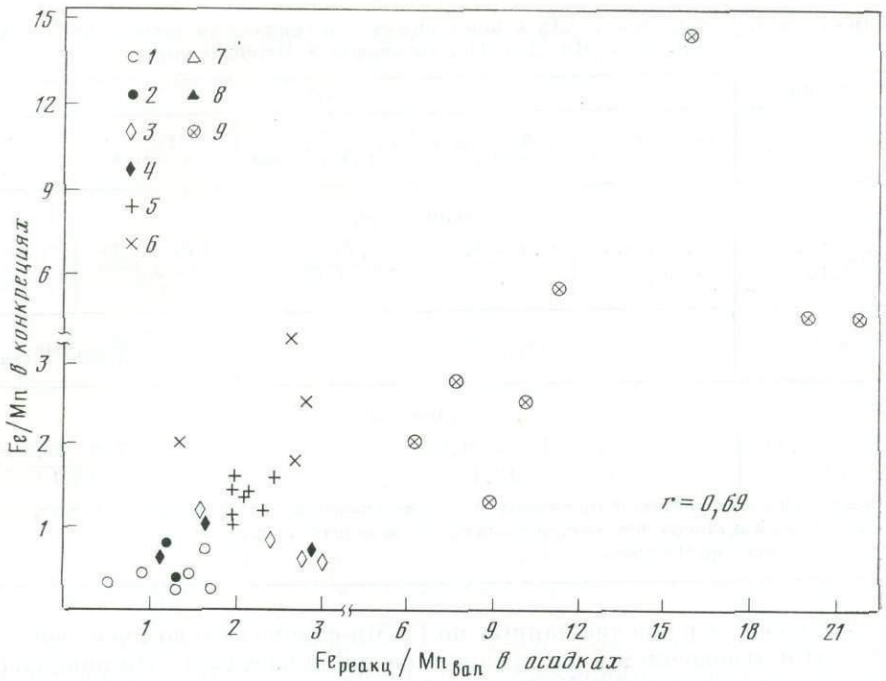


Рис. 17.12. Взаимосвязь отношений Fe/Mn в конкрециях и $Fe_{реакц}/Mn_{вал}$ во вмещающих осадках Тихого и Индийского океанов и Черного моря

1 — красные глины с цеолитами Северо-Восточной котловины Тихого океана; *2* — то же, с вулканическим пеплом; *3* — красные глины с цеолитами Северо-Западной котловины Тихого океана; *4* — то же, с вулканическим пеплом; *5* — осадки полигона вблизи Гавайских островов; *6* — гемипелагические и переходные глины Северо-Западной котловины Тихого океана; *7* — карбонатный ил Индийского океана; *8* — радиоляриевый ил Индийского океана; *9* — осадки Черного моря

верх диаграммы с соотношением Fe/Mn в конкрециях, равным двум и выше, занимают образцы гемипелагических и переходных глин Северо-Западной котловины, где в толще осадков наблюдаются восстановительные условия и где $Fe_{реакц}$ значительно преобладает в осадках над Mn, что делает эти конкреции похожими на мелководные морские типа черноморских и им подобных. Правая часть и верх рисунка заняты конкрециями Черного моря, где во

Таблица 17.20. Величина коэффициента корреляции (*r*) для Fe/Mn-отношения в осадках и конкрециях в различных бассейнах (Волков, 1977)

Бассейн	Отношение		Число проб	*r*
	в осадках	в конкрециях		
Тихий океан	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn^{4+}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	27	0,67
Тихий океан + Черное море	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn^{4+}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	31	0,85
Черное море	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	8	0,42
Тихий океан	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	27	0,47
Тихий океан + Черное море	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	35	0,69
Тихий океан	(Fe/Mn)*	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	25	0,70

* Вытяжка по Честеру.

вмещающих осадках наблюдаются высокие содержания $Fe_{реакц}$, высокие величины $Fe_{реакц}/Mn_{вал}$ (до 22), которые наследуются конкрециями.

К сказанному следует добавить, что аналогичная взаимозависимость между Mn/Fe-отношением в конкрециях и вмещающих осадках Тихого океана затем была замечена С. Калвертом и Н. Прайсом (Calvert, Price, 1977). В отличие от нас указанные исследователи не имели данных по реакционноспособным формам Fe и Mn в осадках. Содержание Mn и Fe в форме свободных гидроокислов в осадках и конкрециях было получено расчетным путем, после нормализации химических составов по содержанию Al и исключения силикатной части.

Таким образом, на основе экспериментального материала и расчетным путем зависимость состава железо-марганцевых конкреций от состава вмещающих осадков можно считать доказанной. Гидроокиси марганца и железа осадков равнозначны в процессе формирования конкреций и их химического состава. Соотношение между Mn и Fe в составе конкреций определяется соотношением реакционноспособных форм их во вмещающих илах.

Зависимость содержания микроэлементов в конкрециях от содержания их во вмещающих осадках может быть доказана аналогичным путем. В самом первом приближении это может быть замечено на основании данных табл. 17.18. Микроэлементы (Ni, Co, Cu, Mo) в конкрециях Черного моря накапливаются на фоне их кларковых концентраций в терригенных осадках, в то время как накопление их в пелагических конкрециях океана происходит от уровня содержания в пелагических красных глинах, которое само по себе повышено в результате закономерностей океанского седиментогенеза. В этом — основная причина различия концентраций микроэлементов в прибрежных морских и пелагических океанских конкрециях. Это положение усугубляется еще и тем, что в терригенных осадках морей содержание реакционноспособных форм микроэлементов (в процентах от валового) невелико; значительная, вероятно, бóльшая, часть их входит в состав обломочной составляющей осадков и в образовании конкреций участия не принимает. В то же время в пелагических осадках океанов реакционноспособная, гидрогенная, часть указанных микроэлементов значительно преобладает над обломочной.

Как уже указывалось выше, микроэлементы не образуют собственных минеральных фаз ни в составе конкреций, ни тем более в осадках. Реакционноспособные формы их в окисленных осадках находятся в составе гидроокисей Fe или Mn. Если образование конкреций происходит в результате диагенетического перераспределения и стягивания в осадках гидроокисей Fe и Mn, то соотношение Me/Mn или Me/Fe, наблюдаемое в осадках, должно наследоваться конкрециями. В табл. 17.21 приведены данные по изменению отношения Me/Mn для Cu, Ni, Co и Mo в конкрециях и осадках трансокеанского профиля. Поскольку указанные элементы в составе конкреций показывают хорошо выраженную взаимосвязь с марганцем и находятся в составе марганцевой составляющей рудной части конкреций, то естественно предположение, что при формировании конкреций из вмещающих илов эти микроэлементы следуют за гидратированной двуокисью марганца, находясь в ее составе. Из данных табл. 17.21 видно, что указанные отношения в среднем для конкреций и осадков очень близки. Причем кроме меди близость отношений микроэлементов к марганцу в осадках и конкрециях наблюдается не только по данным, полученным по методу Честера, но и по данным валовых содержаний.

Далее данные по величинам отношений Me/Mn в каждой пробе конкреций и вмещающих осадков по отдельным станциям были обработаны для выявления парных корреляций. Результаты приведены в табл. 17.22. Они показывают, что между отношениями микроэлементов к марганцу в осадках и конкрециях взаимосвязь существует и выражена достаточно отчетливо. Для одного

Таблица 17.21. Отношение Me/Mn в конкрециях и осадках профиля в расчете на валовое содержание и реакционноспособные формы

Отношение Me/Mn	Конкреции (валовые содержания)	Осадки		
		валовые содержания	(I + II) *1	I *2
$(Cu/Mn)\cdot10^{-2}$	0,97—4,36 / 2,33	2,56—9,09 / 5,15	1,86—3,39 / 2,68	1,81—3,03 / 2,42
$(Ni/Mn)\cdot10^{-2}$	1,15—5,35 / 3,11	1,11—5,56 / 2,98	9,97—3,87 / 2,25	1,03—3,96 / 2,31
$(Co/Mn)\cdot10^{-2}$	0,45—2,16 / 1,23	0,63—2,80 / 1,41	0,23—2,42 / 1,36	0,24—2,50 / 1,42
$(Mo/Mn)\cdot10^{-3}$	0,25—2,78 / 1,27	0,40—3,06 / 1,29	—	—

Примечание. В числителе приведены интервалы значений, в знаменателе — среднее.
*1 Сумма первой и второй вытяжек, определенных по методу Честера.
*2 Первая вытяжка по Честеру.

Таблица 17.22. Величина коэффициента корреляции (r) для отношений $Me_{вал}/Mn_{вал}$ в конкрециях и вмещающих осадках

Бассейн	Число проб	Значения			
		Ni/Mn	*Co/Mn*	*Cu/Mn*	*Mo/Mn*
Тихий и Индийский океаны	31 (27+4)	0,20	0,43	0,18	0,33
Тихий океан	24	0,42 *	0,65 *	0,20 *	—
Тихий, Индийский океаны и Черное море	39 (31+8)	0,55	0,71	0,63	0,60

* В вытяжке по Честеру.

из случаев табл. 17.22 эта взаимосвязь показана на рис. 17.13, где сведены *образцы для океанов и Черного моря. Данные по четырем пробам конкреций* и вмещающих осадков Индийского океана взяты нами из работы А. Б. Исаевой (1967).

Так же, как в случае Fe/Mn-отношения (см. рис. 17.12), расположение точек Me/Mn-отношений на рис. 17.13 имеет хорошо выраженную закономерность. Для всех элементов нижний левый угол рисунка с минимальными Me/Mn-отношениями в осадках и конкрециях занимают пробы Черного моря. Верхняя правая часть диаграмм с максимальным Me/Mn-отношением занята глубоководными красными глинами Тихого океана и пелагическими глобигериновыми и радиоляриевыми илами Индийского океана.

Приведенные выше данные дают возможность заключить, что изученные элементы — Ni, Co, Cu, Mo — накапливаются в конкрециях вместе с Mn. Содержание микроэлементов в конкрециях определяется их содержанием во вмещающих конкреции осадках.

Таким образом, заключая настоящий раздел, мы можем сделать достаточно обоснованный вывод о том, что химический состав рудообразующей части железо-марганцевых конкреций в современных осадках морей и океанов формируется за счет реакционноспособной части элементов во вмещающих

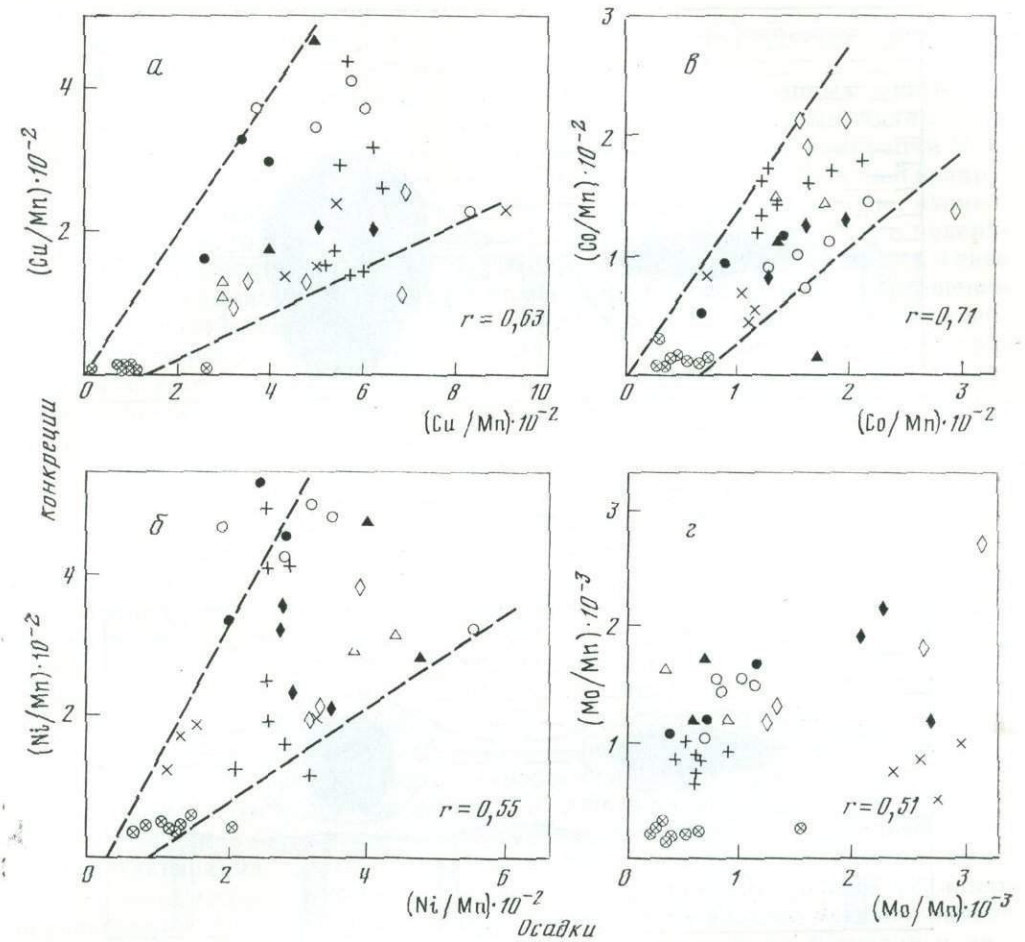


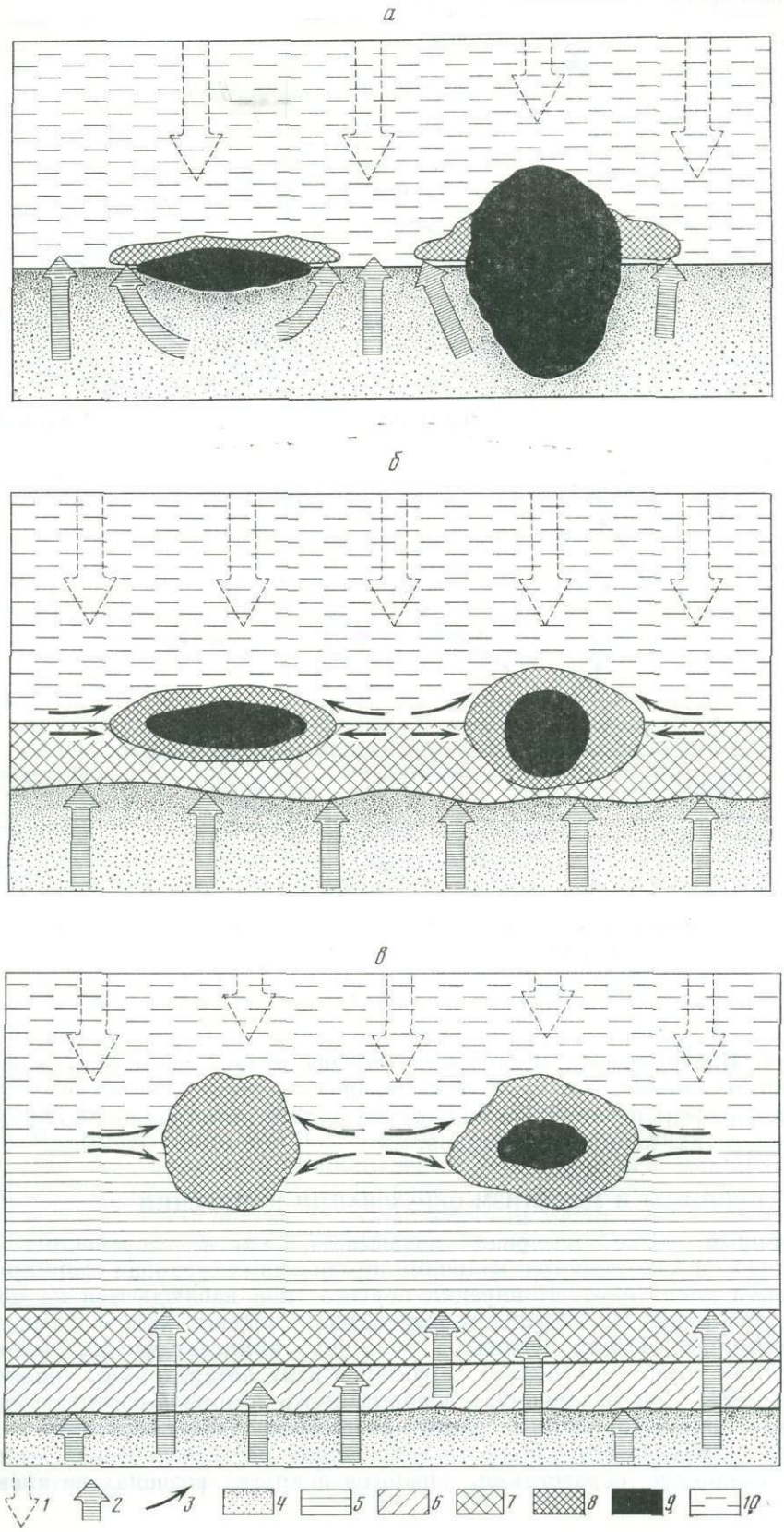
Рис. 17.13. Взаимосвязь отношений Cu/Mn (*а*), Ni/Mn (*б*), Co/Mn (*в*) и Mo/Mn (*г*) в конкрециях и вмещающих осадках

Условные обозначения см. рис. 17.12

осадках. Изменчивость химического состава рудной части конкреций как в Fe/Mn-отношении, так и в концентрациях микроэлементов объясняется в первую очередь различием химического состава реакционноспособной части вмещающих конкреции осадков.

17.7. ПРИЧИНЫ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КОНКРЕЦИЙ

Изложенный выше материал показывает, что в современных осадках морей и океанов при наличии определенных условий формируются конкреции двух типов. Конкреции первого типа наблюдаются на поверхности окисленных в основном терригенных отложений мелководных морей и в окраинных частях океана, в областях гемипелагических осадков и переходных глин. Окисленный характер в этих осадках имеет только поверхностный слой различной мощности, ниже которого развиваются восстановительные условия. Конкреции второго типа формируются в пелагических, сплошь на всю мощность окисленных осадков океанов — это типично океанские образования, аналогов в других водоемах не имеющие.


а
б
в
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Конкреции обоих типов различаются по химическому составу, что показано выше, различен и механизм их образования.

Механизм образования конкреций в морских и окраинных океанских осадках, имеющих под сравнительно тонким верхним окисленным мощный восстановленный слой, был подробно описан ранее при изучении конкреций Черного моря (Волков, Севастьянов, 1968). Первой обязательной стадией конкрециеобразования является здесь диагенетическое перераспределение элементов между более глубокими восстановленными горизонтами осадков и поверхностными окисленными (рис. 17.14). Этот процесс уже описан выше в главе 16. Как было показано, результатом этого процесса является обогащение поверхностного слоя осадков Mn, Fe, Ni, Co, Mo, P, As и другими элементами. Реакционноспособные формы этих элементов в окисленном слое находятся в составе свежеосажденных, аморфных гидроокисей железа и марганца. Поскольку высокая величина Eh окисленного слоя осадков запрещает существование в иловой воде заметных концентраций Fe^{2+} и Mn^{2+}, а величины произведений растворимости гидроокисей трехвалентного железа и четырехвалентного марганца чрезвычайно малы, то содержание Mn^{4+} и Fe^{3+} в иловой воде также ничтожно. Миграция этих элементов в пределах окисленного слоя возможна только в коллоидной форме (в виде гидроокисей).

Второй стадией образования конкреций в этих условиях является диагенетическое перераспределение коллоидных аморфных гидроокисей Fe и Mn, содержащих в своем составе микроэлементы, с образованием стяжений и конкреций. Миграция коллоидов в окисленном слое обусловливается высокой концентрацией коллоидных частиц, наличием постоянного градиента их концентрации вблизи конкреций и, видимо, электростатическим взаимодействием разнозаряженных коллоидов с активными (и тоже заряженными) центрами стягивания и кристаллизации. Таким образом, вторая стадия — образование собственно конкреций — это сумма процессов стягивания, дегитратации и последующей кристаллизации аутигенных коллоидных гидроокисей железа и марганца. Описанный механизм образования конкреций для осадков морей и переходных осадков океана принимается в настоящее время многими исследователями (Страхов и др., 1968; Страхов, 1976а, б; Безруков и др., 1976).

Следует отметить несколько специфических особенностей этих конкреционных образований. Во-первых, все они и в морях, и на периферии океанов формируются на фоне сравнительно высоких абсолютных скоростей осадкообразования. В силу этого такие конкреции являются, по выражению Н. М. Страхова, образованиями эфемерными, т. е. они сравнительно быстро захораниваются под новым слоем осадков, попадают в восстановительную зону отложений, там растворяются в результате восстановления окисных форм Mn и Fe; двухвалентные Mn и Fe вновь в результате диффузии попадают в окисленную зону, и происходит образование уже новой генерации конкреций. Этот процесс при сохранении стабильности условий осадкообразования (главным образом количества органиче-

Рис. 17.14. Схема механизма поступления рудного вещества при образовании конкреций в осадках мелководных морей и периферических осадках океана

а — на восстановленных осадках, лишенных поверхностного окисленного слоя; *б* — на осадках с маломощным окисленным слоем; *в* — на осадках с верхним окисленным слоем значительной мощности; *1* — поступление осадкообразующего материала из водной толщи; *2* — поступление Fe^{2+}, Mn^{2+} и микроэлементов в результате диффузии в иловых водах из восстановленных осадков; *3* — стягивание коллоидных гидроокисей Mn и Fe, содержащих микроэлементы, в окисленных осадках; *4* — восстановленные осадки; *5* — окисленные осадки, образованные в ходе седиментогенеза; *6* — окисленные осадки, обогащенные диагенетически гидроокислами Fe (и Mn); *7* — окисленные осадки, обогащенные диагенетически гидроокислами Mn (и Fe); *8* — конкреции; *9* — ядра; *10* — наддонная вода

ского вещества, попадающего в осадки) может действовать продолжительное время и создать постепенно на поверхности значительную продуктивность конкреций. Однако при увеличивающейся массе конкреций и постоянстве $C_{орг}$ в осадках можно предположить частичное захоронение конкреций в какой-то момент за счет недостатка органического вещества для их растворения.

Во-вторых, хотя формирование собственно конкреций происходит за счет гидроокисей Mn и Fe (и связанных с ним микроэлементов), накопленных в поверхностном окисленном слое, запас Mn и Fe в этом слое создается за счет значительной мощности подстилающих восстановленных осадков. Как показано выше, порой значительное накопление элементов в поверхностном окисленном слое создается постепенно за счет аккумуляции только части реакционноспособных форм элементов восстановленных отложений. Фактически каждый сантиметр восстановленных осадков внес свой вклад в содержание элементов в окисленном слое и конкрециях.

В-третьих, в образованиях этого типа нельзя ожидать высоких концентраций микроэлементов. Только в океанских глинах переходного типа, характеризующихся уже повышенным содержанием Ni, Co, Cu, Mo и других элементов, в составе конкреций эти элементы концентрируются до значительных количеств, но все же меньших, чем в конкрециях типично океанских. Что же касается конкреций морских, образование которых происходит на фоне терригенных или биогенно-терригенных осадков, то в них содержания указанных микроэлементов ничтожны по сравнению с океанскими. Причина этого — в низком валовом содержании микроэлементов в осадках и в еще меньшем содержании реакционно способных форм.

Далее, частным случаем описанного процесса является образование Fe—Mn-обрастаний в случае полного отсутствия окисленного слоя отложений на поверхности дна (см. рис. 17.14). Как правило, такие корки или обрастания наблюдаются на обломках пород, крупных гальках непосредственно над поверхностью восстановленных осадков, на контакте их с кислородосодержащей наддонной водой. В этом случае окисление Fe^{2+} и Mn^{2+} происходит не под поверхностью отложений, а на границе раздела восстановленные осадки — кислородсодержащая наддонная вода. Здесь, как и в случае очень тонкого окисленного слоя, возможна неоднородность химического состава конкреций (Штеренберг и др., 1975). Нижняя часть, прилегающая к восстановленным осадкам, будет иметь существенно железистый состав; верхняя часть, обращенная к наддонной воде, будет содержать больше марганца, чем нижняя.

По-видимому, уже в области распространения океанских глин переходного типа, где при приближении к пелагическим красным глинам мощность окисленного верхнего слоя осадков возрастает до 20 *см* и более, формирование конкреций происходит уже иным путем, так как граница контакта восстановленной и окисленной зон осадков, наиболее обогащенная Mn, $Fe_{реакц}$ и микроэлементами, сильно заглублена от поверхности отложений, где происходит формирование конкреций (см. рис. 17.14, в). В таких условиях образование конкреций происходит по механизму, свойственному пелагическим океанским конкрециям.

Поскольку обе описанные стадии конкрециеобразования в мелководных морях и на периферии океана имеют диагенетическую природу, то и механизм образования этих конкреций можно назвать чисто диагенетическим.

В окисленных пелагических глубоководных осадках океана отсутствуют условия для заметного и направленного перераспределения элементов по вертикали отложений. Постоянство физико-химических характеристик (pH и Eh), так же как и отсутствие градиентов в содержании элементов-металлов в иловых водах по вертикали, позволяет утверждать, что наблюдаемые

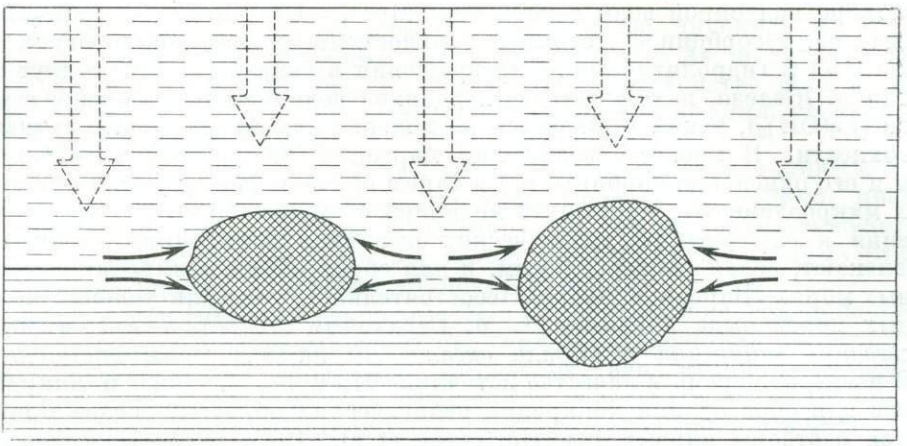


Рис. 17.15. Схема механизма поступления рудного вещества при образовании конкреций в окисленных пелагических осадках океана

Условные обозначения см. рис. 17.14

изменения в содержании элементов в твердой фазе осадков обязаны здесь происходившим изменениям в условиях осадкообразования. Формирование конкреций в таких условиях может происходить только за счет запаса элементов в одновозрастном с конкрециями слое осадков.

Приведенный выше материал, показывающий хорошо выраженную, имеющую генетический характер взаимосвязь конкреций с вмещающими осадками, позволяет сделать вывод, что и в пелагиали океанов образование рудной части конкреций происходит за счет вмещающих их осадков, т. е. в результате процессов стягивания и кристаллизации коллоидов гидроокисей железа и марганца, находящихся в поверхностном слое осадков и содержащих в своем составе связанные с ними микроэлементы (рис. 17.15). Однако и в пелагиали океанов этот процесс, имеющий постседиментационный диагенетический характер, является второй стадией рудообразования. Первой стадией, предпосылкой последующего образования конкреций, является накопление в глубоководных пелагических осадках океана в первую очередь таких элементов, как Mn, Ni, Co, Cu, Mo и других, а также и, в меньшей степени, Fe, As, Ti, Zr и других (Страхов и др., 1973; Волков и др., 1974; Страхов, 1976; Глаголева, 1979). Реакционноспособные формы указанных элементов, участвующие в образовании конкреций, находятся в пелагических красных глинах океана в составе аморфных гидроокисей Fe и Mn (Волков, 1977; Волков и др., 1979).

В отличие от осадков морей и периферии океана, обогащение указанными элементами пелагических осадков, в которых формируются типично океанские конкреции, имеет не диагенетическую, а седиментационную природу и обязано специфике пелагического океанского осадкообразования (Страхов и др., 1968, 1973; Страхов, 1976, см. также главу 6 настоящей монографии). По этой причине *механизм океанского пелагического рудообразования является седиментационно-диагенетическим.*

Существует и широко распространена иная трактовка, или гипотеза механизма образования железо-марганцевых конкреций в современных осадках морей и океанов (Goldberg, Arrhenius, 1958; Goldberg, 1961; Bonatti, Nayudu, 1965; Arrenius et al., 1964; Crerar, Barnes, 1974; Безруков и др., 1976 и другие работы). Согласно этой гипотезе, образование конкреций происходит в результате взаимодействия марганца, находящегося

в растворе наддонной воды в виде иона Mn^{2+}, с активными поверхностями осадка дна, адсорбции его этими поверхностями, последующего окисления до Mn (IV) и гидролитического превращения в гидратированную двуокись марганца. Железо, находящееся в наддонной воде в виде коллоидов гидроокиси ($Fe(OH)_3$), также осаждается на поверхность дна и на эти активные поверхности. В процессе осаждения марганца из растворов наддонной воды и его окисления сорбируются и таким образом фиксируются в конкрециях микроэлементы. Указанный механизм обсуждается в основном в применении к образованию пелагических океанских конкреций. Однако его привлекают, делая универсальным, и для образования конкреций в мелководных морях (Варенцов, 1975). Несостоятельность его для условий мелководных морей была показана Н. М. Страховым (1976б). *Такой механизм образования конкреций пелагиали океанов мы назовем седиментационным.*

В последнее время в качестве источника Mn и Fe, а также и микроэлементов для образования конкреций пелагических областей океана привлекаются растворы иловых вод (Hartmann et al., 1975, 1979). Известно, что концентрации Mn, Fe, Ni, Cu и других элементов в иловых водах пелагических глин выше, чем в наддонной воде (Presley et al., 1967; Hartmann et al., 1975, 1979; *Пушкина и др.*, 1977). *По этому гипотетическому механизму* существующий градиент концентраций вызывает диффузию Fe, Mn и других элементов в пограничный слой осадки — наддонная вода и последующее их стягивание в конкреции. В этом механизме много еще неясного, так как неизвестны химические формы, в виде которых Mn и другие элементы находятся в растворах иловых вод. Кроме того, значительно различаются абсолютные концентрации элементов, приводимые разными исследователями для микроэлементов в иловых водах пелагических океанских осадков. *Поэтому обсуждать геохимическое значение этого механизма* в настоящее время трудно.

По существу все предлагаемые механизмы формирования конкреций используют одни и те же химические процессы, сущность которых не сложна и схематически сводится к следующему. В основе лежат реакции окисления железа и марганца:

$$2Fe^{2+} + {}^1/_2 O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4H^+, \quad (1)$$

$$Mn^{2+} + {}^1/_2 O_2 + 2OH^- \rightarrow MnO(OH)_2 \rightleftarrows H_2MnO_3. \quad (2)$$

Гидроокись железа сравнительно быстро стареет, теряет воду и превращается в гидрогетит и гетит, в значительной мере теряя реакционную способность:

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O.$$

Гидратированная двуокись марганца, обладающая амфотерными свойствами, может рассматриваться как марганцеватистая кислота H_2MnO_3, способная образовывать соли — манганиты. При последующем взаимодействии с Mn^{2+} образуется марганцевая соль марганцеватистой кислоты, катион которой значительно легче окисляется, чем ион Mn^{2+}, находящийся в растворе:

$$Mn^{2+} + H_2MnO_3 \rightarrow MnMnO_3 + 2H^+, \quad (3)$$

$$MnMnO_3 + {}^1/_2 O_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2MnO_3, \quad (4)$$

поэтому реакцию (4) часто называют автокаталитической.

При взаимодействии H_2MnO_3 с другими одно- и двухвалентными катионами образуются соответствующие соли:

$$Ni^{2+} + H_2MnO_3 \rightarrow NiMnO_3 + 2H^+.$$

Такие соли способны образовывать Cu, Co, Zn, Ba, Ce^{4+}, а также щелочные металлы, из которых наиболее известны соли калия (Роде, 1952). Кроме

того, хорошо известна способность гидратированной двуокиси Mn к соосаждению многих других элементов, например Mo и As, и хотя состав образующихся соединений точно не установлен, это свойство широко используется даже в целях количественного концентрирования указанных элементов из морской воды.

Если к перечисленным реакциям добавить процессы окисления $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ и $Tl^{+} \rightarrow Tl^{3+}$, которые, как и у Mn^{2+}, *происходят, видимо, после* связывания гидратированной двуокисью марганца или гидроокисью железа, то формирование марганцевой составляющей красных глубоководных глин и железо-марганцевых конкреций становится ясным.

Соосаждение с гидроокисью железа Ti и Zr, образование труднорастворимых нормальных и основных солей Fe^{3+} при взаимодействии гидроокиси железа с растворимыми фосфатами, арсенатами, ванадатами и вольфраматами также химически хорошо изучено. В результате этих процессов формируется железистая составляющая пелагических осадков и конкреций.

Принципиальная разница между седиментационными и седиментационно-диагенетическим механизмами состоит в том, где и когда происходят физико-химические процессы, сущность которых схематично описана выше. Согласно седиментационному механизму, процессы формирования рудной *составляющей конкреций происходят только на дне, на ограниченных* локальных «активных» поверхностях пелагических осадков — центрах или ядрах будущих конкреций и на уже формирующихся конкрециях. Однако описанные выше процессы, начиная с окисления Fe^{2+} и Mn^{2+}, протекают в водных растворах при наличии кислорода и слабощелочной среды повсеместно. Начинаются они еще в корах выветривания, продолжаются при миграции элементов в речном стоке, а затем в водной толще морей и океанов, происходят при процессах гальмиролиза в местах выхода вулканических кислых и основных пород. Поступление закисных форм Fe и Mn в воду океанов происходит также при отмирании организмов планктона и минерализации органического вещества.

Окисление Fe^{2+} и Mn^{2+} происходит в кислородсодержащей воде океана с различной скоростью. Окисление и гидролиз железа (реакция 1) значительно *опережают аналогичный процесс для Mn (реакция 2). Поэтому* основной формой переноса в воде океанов для Fe является гидроокись в коллоидной форме, а для Mn — растворенный ион Mn^{2+}. Процесс окисления Mn^{2+} значительно ускоряется, если: а) образуется частица гидрозакиси марганца — $Mn(OH)_2$; б) марганец сорбирован на поверхности частиц взвеси, будь то гидратированная двуокись марганца, гидроокись железа или глинистое вещество; в) марганец находится в растворе в форме некоторых комплексов. Это известно еще из работ Е. А. Яриловой (1940) и И. П. Сердобольского (1950).

Все указанные выше процессы связывания микроэлементов с гидроокисями Fe и Mn из растворов воды также начинаются сразу по образовании гидроокисей и продолжаются в ходе их переноса в водной толще и осаждения на дно. Продолжительность контакта гидроокисей с растворенными ионами наддонной воды в среднем соответствует «времени жизни» Fe и Mn в океане, составляющем для Fe сотни, а для Mn тысячи лет (Goldberg, 1961; Виноградов, 1967). Учитывая чрезвычайно низкие абсолютные скорости осадконакопления в пелагиали океанов, процессы окисления Mn^{2+} и взаимодействия гидроокисей Mn и Fe с раствором морской воды, а следовательно, и обогащения их микроэлементами продолжаются и после осаждения на дно. При скорости осадкообразования ~1 *мм*/1000 лет, если принять, что активный слой осадков имеет мощность всего 1 *мм* (имеется в виду слой осадка, где взаимодействие еще не определяется диффузионным механизмом), время постседиментационного взаимодействия гидроокиси Mn

с растворами наддонной воды сопоставимо с временем жизни в океане; для гидроокиси Fe оно значительно превышает время жизни элемента.

По седиментационно-диагенетическому механизму, как мы его понимаем, формирование рудной составляющей конкреций начинается в водной толще с образования гидроокисей Fe и Mn; в ходе медленной и потому продолжительной седиментации гидроокиси обогащаются микроэлементами; этот процесс (и образование гидроокисей, и обогащение их микроэлементами) продолжается как постседиментационный на всей поверхности пелагических осадков в их активном слое. По мере увеличения концентрации коллоидных частиц гидроокисей в осадках происходит собирательная кристаллизация их с образованием конкреций, и параллельно образованию конкреций на их поверхности также происходят окисление Mn^{2+} и извлечение микроэлементов из растворов наддонной воды. По нашему мнению, предпочтение следует отдать седиментационно-диагенетическому механизму. Это подтверждает и показанная выше взаимозависимость химического состава конкреций и вмещающих осадков.

Выше было показано, что интенсивное Fe—Mn-рудообразование в пелагиали океанов имеет прерывистый периодический характер. Однако ни одна из предлагаемых гипотез механизма формирования конкреций не принимает во внимание, не объясняет и не сможет объяснить, опираясь только на физико-химическую сущность процессов, периодичность и прерывистость процесса интенсивного рудообразования.

Имеющиеся в настоящее время многочисленные данные по геохимии пелагических красных глин показывают, что химический состав их и физико-химическая обстановка осадконакопления в пелагиали океанов практически не изменялись в течение многих миллионов лет. Если исходным веществом для образования конкреций являются аморфные гидроокиси Mn и Fe, а образование конкреций объясняется физико-химическими свойствами коллоидов, то по условиям, наблюдаемым в толще пелагических осадков, формирование их должно было бы происходить непрерывно и постоянно. В этом случае красные глины океана были бы «нашпигованы» конкрециями на всю изученную толщу. В действительности этого нет.

К аналогичному выводу приводит рассмотрение данных по химическому составу иловых вод пелагических осадков. Он также практически неизменен во всей изученной толще. Как основной солевой состав, так и содержание в иловых водах Fe, Mn, Ni, Cu и, видимо, других элементов по вертикали красных глин практически не меняются. Если Fe, Mn и другие элементы иловых вод играют какую-то роль в образовании конкреций in situ в толще отложений или в результате миграции из толщи в пограничный слой осадки — наддонная вода, то опять-таки этот механизм, учитывая постоянство состава вод, должен был действовать непрерывно и мы должны были бы наблюдать постоянное образование конкреций и непрерывное распределение их в толще осадков.

Наконец, у нас нет никаких оснований сомневаться в постоянстве микроэлементного состава и физико-химических характеристик (Eh, pH) океанской воды в последние миллионы лет. Если это так, то невозможно предположить, что предлагаемый физико-химический седиментационный механизм образования конкреций начал действовать недавно, а раньше не «работал». Вне всякого сомнения, этот механизм начал действовать, как только в воде океана установилась окислительная среда и современный слабощелочной режим pH. Таким образом, и седиментационный механизм, предлагаемый для образования конкреций пелагиали, при стабильной геохимии современного океана должен был обеспечивать непрерывное и постоянное образование Fe—Mn-конкреций во всей толще пелагических красных глин.

Периодичность процесса Fe—Mn-рудообразования в океане не отрицает предлагаемых механизмом формирования конкреций, но указывает, что требуются еще какие-то условия для его реализации, которые создаются в океане также периодически и редко. В отсутствие этих условий в красных глинах образуются только микроконкреции, но абсолютные массы рудных элементов, заключенные в них, незначительны по сравнению с осадком в целом. *В случае условий, благоприятных для интенсивного рудообразования*, ситуация, наблюдаемая в осадках океана, совершенно иная. Как было показано выше (см. табл. 17.16 и 17.17), абсолютные массы элементов, заключенные в конкреции, весьма существенны для всех элементов, а для элементов марганцевой подгруппы даже преобладают над массами во вмещающих осадках.

По мнению Н. М. Страхова (1976а,б), условия (или особенности, по его выражению) образования Fe—Mn-стяжений в пелагиали океанов строго детерминированы. Этих условий четыре: крайне низкие содержания Fe и Mn в растворе наддонной воды, отсутствие восстановительной зоны осадка под окислительной, крайняя медленность конкрециеобразования, еще более низкая скорость осадкообразования вообще. Геохимический фон осадков, как видим, по Н. М. Страхову, не входит в число обязательных условий *формирования конкреций. Больше того, значительный интервал изменения* концентрации Mn в пределах осадков рудных полей Тихого океана (от 0,2 до 3%) позволил ему сделать вывод о том, «что предварительное концентрирование Fe и Mn в илах не играет решающую либо даже значительную роль в формировании рудных концентраций стяжений, как это казалось автору раньше (Страхов, 1968)» (Страхов, 1976а). На первый взгляд, этот вывод кажется справедливым, однако следует иметь в виду, что он сделан на основании сопоставления наблюдаемых в осадках (т. е. остаточных) *концентраций Mn, без учета массы элемента, заключенной в конкрециях*, а потому не отражающих реальной картины.

Представление о реальном геохимическом облике осадков, в которых происходит процесс интенсивного рудообразования, дают данные табл. 17.23 и 17.24, где приведены результаты пересчета абсолютных масс элементов (суммарно для конкреций и вмещающего слоя осадков) на исходное

Таблица 17.23. Исходные содержания элементов (Fe, Mn, P—в %, остальные—в 10^{-4}%) в осадках Черного моря с учетом массы их, заключенной в конкрециях

Элемент	Станция 5 *1			Станция 12 *2			Станция 15 *3		
	наблюдаемое содержание		исходное содержание в осадках	наблюдаемое содержание		исходное содержание в осадках	наблюдаемое содержание		исходное содержание в осадках
	осадки	конкреции		осадки	конкреции		осадки	конкреции	
$Fe_{вал}$	4,58	22,21	6,57	7,11	20,84	8,88	4,02	29,69	9,86
$Fe_{реакц}$	2,42	—	5,27	4,30	—	6,50	2,61	—	8,76
Mn	0,32	8,14	1,38	0,69	10,17	1,94	0,13	6,52	1,60
P	0,14	0,92	0,23	0,27	0,85	0,35	0,12	1,26	0,38
Ni	42	338	75	55	471	110	28	259	79
Co	16	94	24	20	94	30	9	90	28
Cu	24	46	26	11	54	17	34	34	34
Mo	1,3	17	3,1	3,7	24,7	6,4	2,0	20	6,0
W	32	32	32	24	40	26	32	41	34
V	84	140	90	112	196	123	112	196	129

*1 Глубина 106 *м*, мощность окисленного слоя 0,5 *см*, продуктивность конкреций 0,52 *кг/м²*.
*2 Глубина 109 *м*, мощность окисленного слоя 0,5 *см*, продуктивность конкреций 0,60 *кг/м²*.
*3 Глубина 123 *м*, мощность окисленного слоя 1 *см*, продуктивность конкреций 2,40 *кг/м²*.

Таблица 17.24. Исходное содержание элементов в осадках профиля Гавайи — Мексика с учетом их массы, заключенной в конкрециях

Элемент		Содержание элементов на станциях							
		643	645	647	649	651	653	675	655
Fe	I	6,41	5,81	5,78	5,54	5,39	5,39	6,42	5,81
	II	8,90	6,40	5,90	5,90	6,10	6,80	6,70	7,10
	III	6,78	5,89	5,79	5,58	5,50	5,61	6,46	5,92
Mn	I	0,60	0,66	0,54	0,78	0,52	0,76	1,50	1,21
	II	6,90	4,80	3,80	3,50	10,3	9,10	5,30	3,60
	III	1,51	1,71	0,91	1,08	1,99	2,00	1,94	1,49
Ti	I	0,77	0,95	0,59	0,57	0,49	0,51	0,45	0,48
	II	0,94	0,88	0,57	0,56	0,44	0,50	0,43	0,50
	III	0,80	0,94	0,59	0,57	0,48	0,51	0,45	0,48
(Fe+Mn)/Ti	I	9,2	6,8	10,7	11,1	12,0	12,0	17,5	14,6
	II	16,8	12,7	17,0	16,8	33,5	31,8	26,7	21,4
	III	10,3	7,5	11,3	11,7	15,6	14,9	18,7	15,4
Cu	I	498	328	308	288	311	302	509	310
	II	1800	1750	1650	1300	3930	2790	6200	685
	III	690	505	460	400	860	675	655	350
Ni	I	333	126	154	274	167	188	428	247
	II	4275	2115	1560	1610	5150	4750	2185	1075
	III	644	372	311	422	925	867	632	340
Co	I	122	79	82	113	89	100	94	99
	II	1035	500	325	390	1180	1080	285	330
	III	255	131	109	144	255	246	116	125
Mo	I	4,2	5,5	5,5	6,3	5,9	5,5	17,3	4,8
	II	71,3	66,9	58,1	49,9	157,4	107,8	81,6	31,7
	III	14,0	13,1	11,4	11,2	29,0	20,7	27,1	7,8
Zr	I	281	284	293	265	256	238	252	292
	II	490	323	305	271	325	399	285	337
	III	312	289	295	266	267	262	256	295
W	I	124	97	103	74	105	86	100	92
	II	225	153	134	107	218	233	147	154
	III	139	104	107	78	123	108	105	98
V	I	31	31	30	30	27	26	41	23
	II	60	55	41	45	63	50	49	34
	III	35	34	31	32	32	30	42	24

Примечание. Fe, Mn, Ti приведены в %, остальные элементы — в 10^{-4}%;
I — наблюдаемое содержание в осадках; II — рассчитанное содержание с учетом стягивания из слоя возраста 10^4 лет; III — то же, возраст слоя 10^5 лет.

содержание элементов для трех станций поля черноморских конкреций (табл. 17.23) и для разреза Гавайи—Мексика через Северо-Восточную котловину Тихого океана (табл. 17.24). Для черноморских конкреций исходное содержание рассчитано на мощность окисленного слоя. Для конкреций океана расчет выполнен в двух вариантах: исходя из голоценового

возраста конкреций (10 тыс. лет) и вмещающих осадков, и для слоя осадков в 100 тыс. лет. Графы «наблюдаемое содержание» в осадках показывают остаточную концентрацию элементов, определяемую во вмещающих осадках. Поскольку содержание всех изучаемых элементов в окисленных красных глинах океана по вертикали изменяется мало, графа «наблюдаемое содержание», кроме того, дает представление об исходном (общем) содержании элементов в пелагических осадках до периода интенсивного рудообразования.

Как видно из данных табл. 17.23, исходное содержание элементов в черноморских осадках, дающих начало образованию конкреций, значительно выше остаточного, наблюдаемого в настоящий момент при наличии конкреций. Прирост содержания у различных элементов разный. Наибольший он у Mn, для которого содержания возрастают в 3—10 раз. Валовое железо при таком пересчете в окисленном слое черноморских осадков максимально увеличивает содержание в 2,5 раза (ст. 15); значительно сильнее наблюдается прирост концентрации у $Fe_{реакц}$. В 1,5—3 раза увеличивается содержание P, Ni, Co, Mo. Очень незначительный прирост наблюдается у Cu, причины этого объяснены в предыдущей главе. Очень слабый прирост содержания наблюдается у V и W, что объясняется малой долей их реакционноспособных форм в общем содержании элементов.

Данные табл. 17.24 показывают, что в пелагиали океанов в расчете на голоценовый возраст конкреций исходное содержание у элементов возрастает также в различной степени. Для Fe и элементов его подгруппы (Ti, Zr, V) прирост невелик, исходные содержания не более чем в 1,5—2 раза превышают наблюдаемые в осадках. Наиболее сильный прирост наблюдается у V, слабее всего у Ti. Очень сильно увеличены исходные содержания у Mn и элементов его подгруппы (Cu, Ni, Co, Mo). Исходные содержания самого Mn в осадках разреза в 3—20 раз превышают наблюдаемые. Для элементов его подгруппы у Mo и Ni исходные содержания увеличиваются больше, чем у Mn, для Co и Cu в среднем слабее. Даже в расчете на слой осадков 100 тыс. лет исходные содержания элементов подгруппы Mn значительно превосходят наблюдаемые фоновые концентрации в пелагических красных глинах океана.

Приводимые в табл. 17.24 данные показывают, что обязательным условием интенсивного рудообразования в пелагиали океанов является обогащение осадков всеми рудными элементами по сравнению с геохимическим фоном красных глин. Причем обогащение Mn и другими элементами, принадлежащими к его подгруппе и проявляющими наибольшую геохимическую подвижность в океанском седиментогенезе, происходит весьма значительно, в то время как менее геохимически подвижная подгруппа Fe повышает содержание только в небольшой степени. Без такого обогащения, возникающего в пелагических осадках периодически, на фоновом содержании элементов, наблюдаемом по всей толще колонок красных глин, формируются только микроконкреционные эмбриональные стяжения, абсолютные массы которых в осадках незначительны.

Отдельного и специального разбора заслуживает высокая величина титанового модуля [(Fe + Mn)/Ti], наблюдаемая на ст. 651, 653, 675 (см. табл. 17.24) при расчете его по исходным содержаниям элементов в осадках. Исходя из критической величины его 20 ± 5, приводимой Н. М. Страховым (1974, 1976, см. также главу 1 настоящей монографии) для осадков, не имеющих эксгалятивного воздействия, мы должны были бы признать, что восточная половина профиля через Северо-Восточную котловину испытывает небольшое влияние эксгалятивного источника, так как наблюдаемая величина модуля (27—34) выше критического значения. Однако нам представляется, что это не обязательно так. Высокие концентрации рудных элемен-

тов, создающиеся в осадках пелагиали океанов в периоды интенсивного рудообразования за счет изменений условий осадкообразования, могут привести к случаям, когда титановый модуль будет выше критической величины, но дело здесь, как нам кажется, не в воздействии эксгаляций, а в заниженной критической величине титанового модуля. В противном случае нам придется признать, что и в черноморских осадках высокая величина титанового модуля при расчете на исходные содержания на ст. 12 и 15 (см. табл. 17.23) объясняется воздействием эксгалятивного поступления Fe и Mn.

Современное интенсивное рудообразование в пелагических осадках океана началось в голоцене. Увеличение концентрации рудных элементов в пелагических осадках океана в послеледниковое время есть следствие планетарных климатических изменений. Можно обсуждать два пути увеличения концентрации рудных элементов в пелагиали океанов. Первый — увеличение поставки в океан рудных элементов в реакционноспособной гидрогенной форме. Время его реализации совпадает с ликвидацией континентальных ледников, с увеличением водного стока с континентов в океан. Этот путь мало реален, так как механизм речного терригенного стока сбалансирован таким образом, что химическая и механическая денудация материала на водосборах взаимосвязаны.

Увеличение поставки в океан элементов в растворенной форме в связи с увеличением общего водного стока должно сопровождаться относительно более сильным увеличением стока наносов, т. е. еще более сильным увеличением поставки в океан взвешенного обломочного осадочного материала (Страхов, 1960). Это должно было вызвать увеличение абсолютных скоростей осадконакопления и не могло поэтому привести к абсолютному обогащению отложений геохимически подвижными элементами. Поставка рудных элементов за счет внутриокеанского вулканогенно-эксгалятивного источника в данном случае на может обсуждаться, так как, во-первых, она локальна, а во-вторых, он (источник) действует, пульсируя во времени, в океане давно (Страхов, 1974а), однако, как мы видим, интенсивного рудообразования обеспечить не мог.

Второй (и наиболее реальный) путь увеличения содержания рудных элементов в пелагиали океанов связан с уменьшением абсолютных скоростей осадконакопления в последние 8 тыс. лет голоцена. Полная ликвидация материкового оледенения привела к резкому уменьшению континентального водного стока в океан, к еще более резкому уменьшению стока взвешенного материала и вследствие этого к относительному увеличению роли растворов в формах миграции элементов с речными водами (Волков, 1973, 1975). В таком случае периоды рудообразования в осадках океанской пелагиали связаны не с увеличенной, а, наоборот, с уменьшенной поставкой в океан как взвешенного, так и растворенного осадочного материала. Для резкого изменения геохимического облика пелагических осадков, необходимого для реализации интенсивного рудообразования, решающее значение имеет именно уменьшение абсолютных скоростей осадкообразования, происходившее за счет нерудного терригенного материала. Скорость накопления гидрогенной (хемогенной) рудной составляющей в таком случае практически не изменяется, учитывая большую химическую инерционность вод океана.

Для пелагических осадков Тихого океана уменьшение абсолютных скоростей осадконакопления в голоцене не замечено, да это и сравнительно трудно сделать, поскольку здесь голоценовая история ограничена поверхностным слоем 5—10 *мм*. Но для осадков экваториальной Атлантики радиоуглеродным методом зафиксировано резкое уменьшение (в 3 раза) скоростей осадкообразования, произошедшее 11000 лет назад (Broecker et al., 1959, 1960). По имеющимся данным (Stevenson, Cheng, 1972), в 2—

3 раза меньшие абсолютные скорости осадконакопления наблюдаются в голоценовых осадках Аргентинской котловины (3—4 *см*/1000 лет) по сравнению с вюрмскими ледниковыми и рисс-вюрмскими межледниковыми осадками (7—12 *см*/1000) лет). Аналогичное уменьшение интенсивности осадкообразования в голоцене по сравнению с вюрмом зафиксировано в осадках континентального склона северо-западной Африки. И здесь скорости в период рисс-вюрмского интергляциала выше, чем в голоцене (Hartman et al., 1976).

Такие же данные имеются по морям: в Черном море это показано в результате исследований «Атлантис II» (Ross et al., 1970; Degens, Ross, 1972), в Каспийском — работой Лебедева с сотрудниками (1973).

Одновременно было установлено, что верхние голоценовые осадки (с возрастом $<$8000 лет) Черного и Каспийского морей с уменьшением скоростей осадкообразования обогащаются геохимически подвижными элементами (Волков, 1973; Глаголева, Туровский, 1975). Это обогащение является результатом усиления степени механической дифференциации осадочного материала. Поскольку осадки указанных водоемов имеют восстановительные условия, обогащение их марганцем не происходит, но все элементы марганцевой подгруппы (Cu, Co, Ni, Mo) и другие геохимически подвижные элементы обогащают верхние голоценовые пачки глубоководных осадков.

В ледниковые периоды материковое оледенение развивается симметрично в северном и южном полушарии Земли. На это указывают планетарные изменения уровня океана и данные по изотопии кислорода (Монин, 1977; Лисицын, 1974). Поэтому и указанные изменения режима осадкообразования должны иметь планетарное значение и находить отражение в донных отложениях океана в целом. Следует, однако, заметить, что уникальность условий голоценового осадкообразования в океанах, выраженная в интенсивном Fe—Mn-рудообразовании, требует отдельных специальных подтверждений и обоснований, так как в четвертичное время периоды оледенения и межледниковья чередовались не раз, а интенсивное рудообразование специфично только для голоцена.

Глава 18

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ ОСАДКОВ

Широкое развитие исследований по геохимии изотопов ряда элементов, в особенности серы, углерода и кислорода, позволило выяснить их распределение в различных природных объектах и, что более важно, наметить и изучить те основные процессы, которые приводят к их разделению в природных условиях. Все это позволяет использовать изотопный анализ при решении различных геохимических задач и, в частности, для изучения особенностей процессов, протекающих на раннем этапе формирования и диагенетического преобразования осадков.

Наиболее хорошо изучена геохимия изотопов серы, углерода и кислорода, для этих же элементов наблюдаются значительные изотопные эффекты, связанные с процессами, которые протекают при образовании современных осадков. Именно поэтому в статье рассматриваются эти элементы.

В настоящее время изотопный состав элемента выражают не отношением изотопных концентраций, а величинами δ (коэффициент разделения), которые показывают разницу (в ‰) между изотопным составом элемента в образце и изотопным составом стандарта. Например, для серы

$$\delta^{34}S = \frac{(^{34}S/^{32}S)_{обр} - (^{34}S/^{32}S)_{ст}}{(^{34}S/^{32}S)_{ст}} 1000.$$

Величина δ для стандарта принимается за нуль. Положительные величины δ образцов указывают на обогащенность проб тяжелым изотопом по сравнению со стандартом, отрицательные — обедненность тяжелым изотопом, т. е. обогащенность легким изотопом (Устинов, Гриненко, 1965).

Для серы за стандарт принимается троилитная сера из метеорита Каньон Дъябло. Метеоритная сера имеет однородный изотопный состав, близкий к сере ультраосновных пород Земли (Гриненко, Гриненко, 1974). Именно от этого уровня началось разделение изотопов серы на поверхности Земли. Сульфат современного океана имеет значение $\delta^{34}S$, близкое $+20‰$.

Исторически сложилось так, что общепринятым стандартом для изотопов углерода стал предложенный Г. Крейгом (Craig, 1957) эталон PDB, представляющий собой карбонат кальция белемнита позднемелового возраста из формации Пи-Ди (Южная Каролина).

Более сложным является вопрос об изотопных стандартах кислорода. Обычно изотопный состав кислорода вод выражается относительно океанской воды (стандарт SMOW), а кислород карбонатов часто выражается относительно стандарта PDB_1. В последнем случае приходится учитывать методику подготовки проб для анализа. С. Эпштейн и Т. Маяда (Epstein, Mayeda, 1953) показали, что среднее значение $\delta^{18}O$ относительно PDB_1 для океанской воды, находящейся в равновесии с углекислотой, равно $-0,04 \pm 0,1‰$. Для удобства эта величина была принята за нуль со средним отклонением $\pm 0,1‰$. Р. Клейтон и С. Эпштейн (Clayton, Epstein, 1958) вывели следующие уравнения, связывающие изотопный состав кислорода минералов стандартов SMOW и PDB_1:

$$\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1,0399 + 39,9,$$

а для карбонатов, при анализе которых выделяется лишь $^2/_3$ всего кислорода,

$$\delta_{SMOW} = \delta_{PDB_1} \cdot 1{,}0295 + 29{,}5,$$

где 1,0399 и 1,0295 являются коэффициентами фракционирования.

18.1. ИЗОТОПЫ СЕРЫ

Геохимия серы в осадках и поведение ее изотопов неразрывно связаны с биогенными процессами, в частности с бактериальной редукцией сульфатов, протекающей в донных отложениях. Образующийся при этом сероводород дает начало ряду восстановленных соединений серы: гидротроилиту, пириту, элементной сере и сере, связанной с органическим веществом (Остроумов, 1953б; Остроумов и др., 1961; Волков, 1961а, б).

Уже в первых работах по геохимии изотопов серы было установлено, что многие осадочные сульфиды обогащены относительно метеоритной серы легким изотопом ^{32}S, а осадочные сульфаты — тяжелым изотопом ^{34}S. Такое распределение изотопов серы связывали с круговоротом серы на поверхности Земли. Поэтому целесообразно рассмотреть разделение изотопов серы на разных этапах этого процесса.

Поверхностное выветривание пород не сопровождается разделением изотопов серы, поэтому речные воды несут в моря сульфатную серу, близкую по изотопному составу среднему изотопному составу серы поверхностных пород Земли. В настоящее время среднее значение $\delta^{34}S$ речных вод близко $+9‰$.

Первым этапом круговорота серы в море является ассимиляция сульфатной серы водорослями, микроорганизмами и бактериями. М. Иши (Ishii, 1953), первым изучавший этот процесс, не обнаружил значительного фракционирования изотопов при метаболизме сульфатов высшими растениями. И. Каплан и С. Риттенберг (Kaplan, Rittenberg, 1964) проанализировали общую серу гетеротрофных бактерий, дрожжей и зеленых водорослей и показали, что ассимилированный сульфат обогащен изотопом ^{32}S всего на 1—3‰ по сравнению с водным сульфатом. Аналогичные результаты получены при изучении природных образцов морских и пресноводных бассейнов (Kaplan et al., 1963; Мехтиева, Панкина, 1968). Интересно отметить, что и сульфат раковин моллюсков мало отличается по изотопному составу серы от сульфата морской воды (Мехтиева, 1974). Все эти данные указывают, что процесс проникновения сульфата в организм, как таковой, не сопровождается существенным фракционированием изотопов серы.

Частичное разложение органического вещества с выделением сероводорода сопровождается незначительным разделением изотопов, порядка $0{,}5‰$. Если учесть, что сера из свежего органического вещества удаляется довольно быстро и почти полностью, то становится очевидной второстепенная роль этого процесса в геохимии изотопов серы осадков.

Значительно большие изотопные эффекты наблюдаются в окислительно-восстановительных процессах с участием микроорганизмов. В природных условиях при 5—50° С наблюдается восстановление сульфатов в широких масштабах с участием сероредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфат до сероводорода, окисляя органическое вещество или водород. Г. Тод с соавторами (Thode et al., 1951) впервые в лабораторных условиях показали, что бактерии, классифицируемые как Desulfovibrio, при редукции сульфатов избирали предпочтительно ион $^{32}SO_4^{2-}$, поэтому выделяющийся сероводород обогащался легким изотопом, а в остаточном сульфате накапливался изотоп ^{34}S. В последующих многочисленных работах (Harrison, Thode, 1958; Nakai, Jensen, 1960; Jones, Starkey, 1962;

Мехтиева и др., 1964; Kemp, Thode, 1968; Krouse et al., 1968) было выявлено влияние различных факторов на величину изотопного эффекта.

1. С уменьшением интенсивности бактериальной редукции изотопный эффект, как правило, увеличивался.

2. Концентрация сульфата в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ M не влияет на величину изотопного эффекта. Однако при низких концентрациях сульфата, порядка $6 \cdot 10^{-4}$ M, коэффициент разделения значительно понижается, а при $1 \cdot 10^{-5}$ M он становится меньше $1{,}00‰$.

3. Вид сульфатредуцирующих бактерий, а также тип донора электронов влияют на изотопный эффект. При одинаковых скоростях редукции,

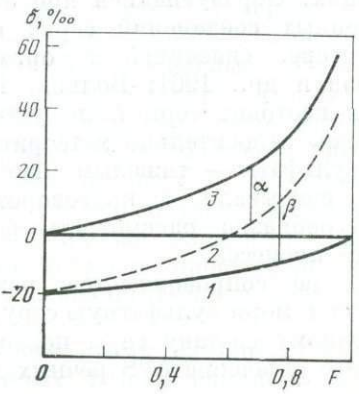


Рис. 18.1. Изменение изотопного состава серы сульфатов и сероводорода по мере восстановления сульфата

F — доля прореагировавшего сульфата;
α — коэффициент разделения;
β — фактор фракционирования;
1 — суммарно образовавшийся H_2S;
2 — H_2S, образовавшийся при восстановлении небольшой доли остаточного сульфата;
3 — остаточный сульфат

температурах и величинах pH участие органических доноров электронов сопровождается бóльшим разделением изотопов, чем при использовании водорода.

4. Бактерии способны к редукции с нормальной скоростью и при достаточно высокой температуре (40° С), если они предварительно адаптировались к этим условиям. При небольшом понижении температуры скорость редукции понижается, а коэффициент разделения увеличивается. При резких колебаниях температуры изотопный эффект значительно понижается.

5. В области pH среды от 6,2 до 8,2 скорость редукции и изотопный эффект остаются постоянными. Это связано с тем, что большинство организмов имеют внутренний регулятор pH.

6. Разделение изотопов меньше в случае развивающихся бактерий, чем в покоящихся суспензиях.

В лабораторных экспериментах удалось достичь коэффициента разделения 1,042. Это значит, что выделяющиеся первые порции сероводорода обогащались по сравнению с исходным сульфатом легким изотопом на $42‰$. Однако следует учитывать, что по мере восстановления все большей части сульфата суммарно выделившийся сероводород будет приближаться по изотопному составу серы к исходному сульфату, а остаточный сульфат все в большей степени обогащаться тяжелым изотопом (рис. 18.1).

Главная роль в окислении восстановленных соединений серы принадлежит тионовым бактериям, которые широко распространены и участвуют в окислении до сульфатов не только элементной серы, но и сульфидов. Однако микробиологическое и химическое окисление элементной серы и пиритов не сопровождается существенным разделением изотопов серы, потому что окисление твердых веществ происходит с поверхности, слой за слоем (Jones, Starkey, 1957; Kaplan et al., 1960; Виноградов, Гриненко, 1964; Метхиева, 1964). При окислении сероводорода смешанными культурами бактерий образуется сульфат, обогащенный легким изотопом

^{32}S до 18‰ (Kaplan, Rittenberg, 1964). При бактериальном фотосинтетическом окислении сероводорода сульфаты имеют изотопный состав серы или близкий к исходному сероводороду, или незначительно обогащенный изотопом ^{34}S.

Полученные в лаборатории результаты позволяют сделать вывод, что в процессе бактериального окисления масштабы фракционирования изотопов серы намного меньше, чем при бактериальной редукции; важно отметить также, что при окислении восстановленных соединений серы в них не накапливается легкий изотоп. Отсюда следует, что максимальное накопление в восстановленных соединениях серы морских осадков легкого изотопа ^{32}S связано с процессом бактериальной редукции сульфатов.

Целесообразно остановиться и на поведении изотопов серы в некоторых химических процессах, наблюдаемых при формировании морских осадков. Так, образование сульфидов железа, цинка, свинца из сероводорода сопровождается незначительным изотопным эффектом (Schiller et al., 1970; Гриненко, Гриненко, 1974). Быстрая кристаллизация сульфатов не сопровождается разделением изотопов, но и при равновесной кристаллизации гипса его сера обогащается тяжелым изотопом по сравнению с раствором всего на 1,6‰. Однако при адсорбции сульфатов морскими осадками, вероятно, происходит большое разделение изотопов (Nriagy, 1974).

Осадочные сульфиды часто показывают обогащение легким изотопом по сравнению с сульфатной серой морской воды до 60‰. Так, сероводород в Черном море обогащен изотопом ^{32}S по сравнению с сульфатом воды до 55‰ (Виноградов и др., 1962), а в оз. Зеленом — до 57‰ (Deevey, Nakai, 1962). В литературе долгое время обсуждался вопрос о причине значительно большего изотопного эффекта в природе по сравнению с лабораторными экспериментами, где разделение не превышало 42‰. В настоящее время большинство исследователей объясняют этот факт тем, что в природной обстановке скорость редукции сульфата, приходящаяся на каждую бактериальную клетку, значительно меньше, чем в лабораторных экспериментах.

В природных условиях максимальное разделение изотопов при редукции сульфатов можно ожидать только для случаев, когда имеется неограниченное количество сульфата по сравнению с редуцированной долей, т. е. в «открытых системах» относительно сульфата. Для «закрытой системы», т. е. в случае редукции большой доли сульфата, обогащение его серы тяжелым изотопом ^{34}S будет большим, а обогащение сульфидной серы легким изотопом ^{32}S по сравнению с исходным сульфатом может быть незначительным (см. рис. 18.1).

Вариации изотопного состава разных форм серы в поверхностных осадках современных бассейнов рассмотрены рядом авторов (Thode et al., 1960; Виноградов и др., 1962; Kaplan et al., 1963; Hartman, Nielsen, 1969; Еременко и др., 1974; Мигдисов и др., 1974). Эти работы подтвердили многие уже известные положения геохимии серы осадков, а также вскрыли неизвестные факты о механизме формирования различных форм серы современных осадков.

Сульфат современной океанской воды имеет серу, значение $\delta^{34}S$ которой равно +20‰ по сравнению с метеоритной серой, принимаемой аналогичной ювинильной сере Земли. Эта сульфатная сера и является исходной при образовании восстановленных форм соединений серы в современных морских осадках. Эти формы серы имеют по сравнению с сульфатной более низкие значения $\delta^{34}S$, от +18 до −40‰.

Восстановленные поверхностные осадки, содержащие свободный сероводород, имеют сульфидную серу с наиболее отрицательными значениями $\delta^{34}S$. Так, в Черном море значение $\delta^{34}S$ сероводорода придонной воды

Таблица 18.1. Содержание и изотопный состав серы в современных осадках Кильской бухты Балтийского моря (Hartman, Nielsen, 1969)

Горизонт, *см*	Растворимый сульфат		Растворимый сульфид		Нерастворимая сера		$C_{орг}$, %
	10^{-3} *M*	$\delta^{34}S$, ‰	10^{-3} *M*	$\delta S^{34}S$, ‰	%	$\delta^{34}S$, ‰	
0—1,5	19,8	+20,0	0,002	—	0,38	—20,2	3,15
1,5—3	16,56	+28,0	0,09	—	0,65	—22,1	2,85
3—5	15,16	+20,3	0,30	—24,6	1,05	—23,4	3,90
5—7	13,16	+33,3	0,37	—21,9	1,09	—23,4	3,83
8—10	11,59	+39,7	0,35	—18,7	1,48	—23,3	4,35
10—13	9,88	+41,2	0,99	—16,3	1,05	—22,0	3,50
13—16	7,91	+47,6	1,47	—13,1	1,45	—27,6	2,98
16—19	7,41	+51,0	1,64	—9,2	1,45	—22,4	3,43
19—22	6,22	+51,0	1,28	—6,4	1,77	—20 2	4,56
22—25	6,31	+56,0	1,93	—3,9	1,28	—20 1	4,03
25—28	4,88	+56,5	2,32	—1,0	1,53	—19,4	4,11
28—31	3,72	+60,7	2,49	+2,0	1,38	—19 3	4,20

и поверхностного слоя осадков находится в интервале от —27 до —31‰. Такие низкие значения $\delta^{34}S$ указывают на что, что основная масса сероводорода *является продуктом бактериальной редукции, а не могла образ*оваться в результате распада органических остатков отмершего планктона, поскольку в последнем случае он приближался бы по изотопному составу серы к сульфату морской воды. Характерным для современных поверхностных осадков является и то, что в каждой отдельной пробе ила при различных значениях изотопного состава суммарной серы все восстановленные формы серы — сероводород, пирит, гидротроилит, органическая и элементная сера — имеют в большинстве случаев близкий изотопный состав. Это свидетельствует о том, что восстановленные формы серы имеют общий источник, а именно сероводород.

Следует особо остановиться на происхождении серы, связанной с органическим веществом. Если бы в современных осадках органическая сера была бы представлена первичной серой организмов, обитающих в морях, то ее изотопный состав был бы однороден и идентичен изотопному составу морского сульфата. *Если же органическая сера является продуктом пре*вращения сероводорода, как считают Э. А. Остроумов (1953) и И. И. Волков (1961в), тогда ее изотопный состав не должен значительно отличаться от изотопного состава сульфидной и элементной серы. Значительное обогащение органической серы легким изотопом ^{32}S и сходство ее с изотопным составом серы других восстановленных соединений наглядно подтверждает вывод о вторичном происхождении серы органического вещества осадков.

В восстановленных морских осадках процесс накопления различных форм серы и формирования их изотопного состава происходит в самом верхнем слое. Типичным примером могут служить осадки Кильского залива Балтийского моря, которые являются промежуточными осадками между отложениями зараженных сероводородом бассейнов и отложениями хорошо аэрируемых бассейнов, поскольку в придонной воде Кильской бухты только иногда появляется сероводород. Данные по *содержанию и изотоп*ному составу некоторых форм серы по разрезу осадков от 0 до 40 *см* приведены в табл. 18.1. Содержание растворенного сульфата в иловой воде заметно уменьшается с глубиной: в первых десяти сантиметрах слоя ила количество его уменьшается в 2 раза. Одновременно с этим происходит

увеличение в сульфатной сере содержания тяжелого изотопа ^{34}S. Это подтверждает вывод о протекании сульфатредукции в толще ила.

Суммарная сера восстановленных форм показывает низкие значения $\delta^{34}S$, т. е. обогащение легким изотопом ^{32}S. В самом верхнем 1,5-сантиметровом слое ила содержание восстановленной серы достигает 0,38% и она обогащена до 20,2‰ легким изотопом; в то же время сульфат иловой воды, вероятно, очень незначительно отличается от сульфата наддонной воды. Несомненно, что такое количество сульфидной серы потребовало притока в иловую воду осадка значительного дополнительного количества сульфатов. Однако такой приток не мог быть однонаправленный — изотопный баланс сульфидной и сульфатной серы указывает на то, что рассматриваемый слой ила является практически открытой системой относительно сульфатной серы. Следовательно, имеется какой-то процесс, который постоянно вводит неизмененный сульфат в верхние слои ила и выводит из них остаточный после редукции сульфат.

Нами было высказано предположение, что таким процессом может быть постоянно меняющееся из-за приливов и отливов давление столба воды (Гриненко, Гриненко, 1974). Если судить по приведенным данным, то иловые отложения являются открытыми системами только до глубины 1—2 *см*, в нижележащих же слоях сульфат иловых вод показывает заметное обогащение тяжелым изотопом ^{34}S. Возможно, данные илы являются практически открытой системой относительно сульфата только потому, что в них интенсивность бактериальной редукции была не очень высокой — в илах накопилось только 0,38% восстановленной серы. При более интенсивном накоплении восстановленных форм серы обмен иловой и наддонной воды мог бы и не поспевать обеспечивать неограниченное количество неизмененного сульфата в сфере сульфатредукции. Возможно также, что на скорость обмена иловых и наддонных вод влияют вещественный и гранулометрический составы осадка. М. Хартман и Г. Нильзен (Hartman, Nielsen, 1969), изучавшие осадки Кильского залива, пришли к выводу, что ниже 4—6 *см* осадки являются закрытой системой относительно сульфата. Теоретические расчеты показывают возможность поступления сульфатной серы в нижние слои осадков в результате диффузии, однако изотопные данные опровергают реальность этого процесса при образовании морских осадков (Goldhaber, Kaplan, 1974).

Свободный H_2S верхних слоев осадков показывает такое же высокое содержание легкого изотопа ^{32}S, как и нерастворимые сульфиды. Однако с глубиной значение $\delta^{34}S$ в сероводороде понижается, что указывает на образование этого сероводорода из остаточного сульфата, сильно обогащенного тяжелым изотопом ^{34}S. Фактор фракционирования между сероводородом и сульфатом остается с глубиной постоянным и очень высоким (порядка 60‰), несмотря на то что количество сульфата уменьшается в 5 раз. А это значит, что сероводород в иловой воде по мере образования вступает в реакции с образованием нерастворимых соединений, и в свободном состоянии находится только незначительная доля сероводорода, образовавшаяся непосредственно из сульфата с тем изотопным составом, который зафиксирован в данном слое осадка.

Количество восстановленной серы в морских осадках практически определяется образованием ее в том близком к поверхности слое ила, где начинается интенсивная сульфатредукция; при последующем захоронении осадка количество восстановленной серы в большинстве случаев увеличивается в меньшей степени. Повышенное содержание сульфидной серы в некоторых глубокозалегающих слоях связано, по-видимому, не с добавкой серы за счет восстановления на глубине, а с начальным высоким содержанием сульфидной серы при формировании этих слоев осадков. Это под-

Таблица 18.2. Содержание и изотопный состав пирита во фракциях разного размера из осадков впадины Санта-Каталина (Калифорния) (Goldhaber, Kaplan, 1974)

Горизонт, см	$S_{общ}$		$\delta^{34}S$ (‰) при размере фракций, мк				Уменьшение сульфата, %
	%	$\delta^{34}S$, ‰	> 104	104—74	74—44	< 44	
0—10	0,350	—28,0	—27,2	—	—28,?	—28,1	Нет
18—23	0,370	—30,2	—30,2	—	—	—28,7	»
40—45	0,279	—35,1	—34,1	—	—	—35,8	»
162—167	0,240	—39,3	—45,6	—44,1	—43,6	—35,6	20
248—253	0,231	—38,6	—43,6	—42,1	—	—35,4	—
314—322	0,309	—40,1	—40,5	—43,7	—	—38,5	20
356—361	0,525	—40,6	—40,6	—40,5	—41,6	—35,6	25
415—423	0,276	—37,6	—41,6	—43,4	—	—34,0	30
435—440	0,597	—40,1	—	—	—	—	—

тверждается тем фактом, что часто изотопный состав суммы восстановленных форм серы мало изменяется по глубине осадков. Очевидно, что в толще ила добавка к нерастворимым сульфидным формам сероводородной серы, образующейся при редукции остаточного обогащенного тяжелым изотопом ^{34}S сульфата, является небольшой и не повышает существенно изотопный состав общей сульфидной серы. Этот вывод подтверждается и результатами исследования осадков из других бассейнов.

В таблице 18.2 приведены данные для впадины Санта-Каталина (Калифорния). Как видно из приведенных данных, количество пиритной серы и ее изотопный состав с глубиной меняются незакономерно. В более глубоких слоях значение $\delta^{34}S$ пиритной серы более отрицательно, чем в поверхностном слое, в то время как количество пиритной серы во многих нижележащих слоях заметно ниже, чем в поверхностном слое. Такой характер распределения содержания серы и ее изотопного состава нельзя объяснить процессами, протекавшими после захоронения осадков. И эти данные подтверждают вывод о том, что главное формирование изотопного состава и содержания восстановленных форм серы происходит в самом поверхностном слое ила, причем интенсивность редукции и масштаб фракционирования изотопов сильно меняются во времени.

Пирит, образованный в толще осадка за счет редукции остаточного сульфата, концентрируется в более мелкие фракции (Goldhaber, Kaplan, 1974). Из приведенных в табл. 18.2 данных следует, что в тех случаях, когда редукция продолжалась после захоронения осадка на значительную глубину (о чем можно судить по уменьшению сульфата в иловых водах), самая мелкая фракция пирита имеет несколько менее отрицательные значения $\delta^{34}S$, чем более крупные фракции и общая сера пиритов. Отсюда, однако, очевидно, что количество мелкой фракции пирита незначительно.

Опубликованные к настоящему времени данные позволяют проследить характерные закономерности изменения изотопного состава различных форм соединений серы на значительную глубину осадков. Следует подчеркнуть тот факт, что в одних колонках осадков содержание и изотопный состав сульфидной (пиритной) серы сильно и незакономерно варьируют в отложениях небольшой мощности (<0,5 *м*), в то время как в других эти показатели меняются несущественно на отрезке в несколько метров. Можно полагать, что первая закономерность характерна для бассейнов или участков бассейнов с очень изменчивыми условиями осадконакопления, которые чаще всего встречаются в прибрежных райо-

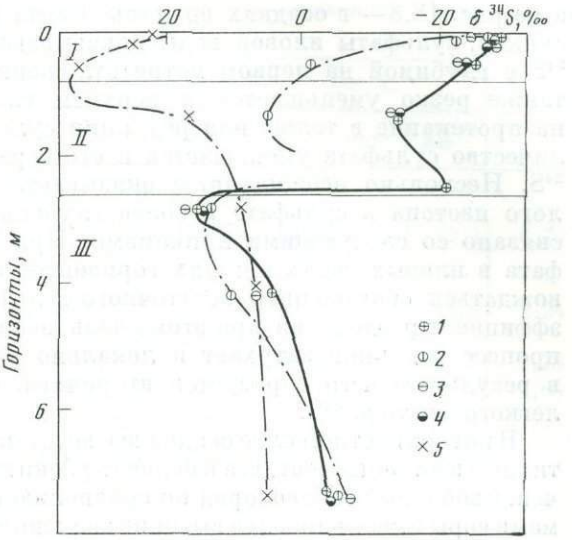
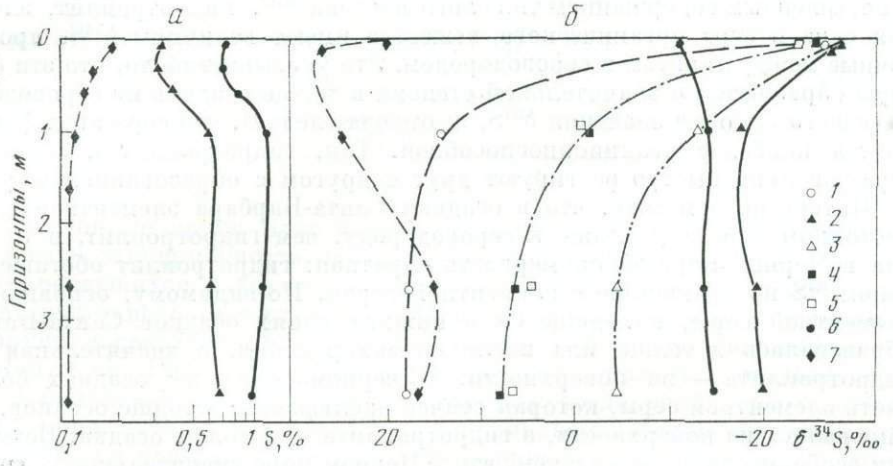


Рис. 18.2. Изменение изотопного состава различных форм серы в донных отложениях Черного моря (обобщенный разрез)

I — современные осадки; *II* — древнечерноморские; *III* — новоэвксинские; *1* — пирит; *2* — гидротроилит; *3* — элементная, *4* — органическая, *5* — сульфатная сера

Рис. 18.3. Содержание соединений серы (*а*) и изменение изотопного состава различных форм серы (*б*) в донных отложениях впадины Санта-Барбара (Каплан и др., 1963)

1 — сероводород; *2* — пирит; *3* — гидротроилит; *4* — элементная, *5* — органическая, *6* — суммарная, *7* — сульфатная сера



нах бассейнов, а вторая закономерность типична для осадков, сформированных при постоянных окислительно-восстановительных условиях, что чаще всего встречается в центральных участках бассейнов.

О закономерностях изменения изотопного состава разных соединений серы в толще осадков, сформированных в восстановительных условиях, можно судить по анализам колонок ила из сероводородной области Черного моря (Виноградов и др., 1962; Мигдисов и др., 1974), а также отложений впадины Санта-Барбара (Калифорния) (Kaplan et al., 1963). А. Д. Архангельский и Н. М. Страхов (1938) верхнечетвертичные отложения черноморского бассейна подразделяют на современные, древнечерноморские и новоэвксинские. На основании исчезновения донной фауны в верхнем слое новоэвксинских осадков эти авторы пришли к выводу, что сероводородное заражение в Черном море началось в конце новоэвксинского времени. Можно полагать поэтому, что древнечерноморские и современные осадки формировались в бассейне с сероводородным заражением.

На рисунке 18.2 обобщены данные по изменению изотопного состава некоторых форм серы в осадках глубоководной области Черного моря,

а на рис. 18.3— в осадках впадины Санта-Барбара. Как видно из этих рисунков, сульфаты иловой воды показывают обогащение тяжелым изотопом ^{34}S с глубиной на первом метре отложений. Количество сульфатной серы также резко уменьшается в верхнем слое осадков. Все это указывает на протекание в толще ила редукции сульфатов, в результате которой количество сульфата уменьшается и его сера обогащается тяжелым изотопом ^{34}S. Несколько неожиданным оказывается уменьшение содержания тяжелого изотопа в сульфате в более глубоких слоях осадка. Возможно, это связано со следующими причинами. При небольших концентрациях сульфата в иловых водах нижних горизонтов осадков редукция должна сопровождаться обогащением остаточного сульфата легким изотопом, правда, коэффициент разделения при этом очень небольшой. В более глубоких слоях процесс редукции затухает и локально развиваются процессы окисления, в результате чего образуется вторичный сульфат с высоким содержанием легкого изотопа ^{32}S.

В поверхностном слое осадка все восстановленные формы серы имеют идентичный изотопный состав, а в более глубоких слоях их изотопный состав различен. Свободный сероводород по сравнению с другими восстановленными формами серы имеет наиболее высокие значения $\delta^{34}S$, что согласуется с выводом об образовании в толще ила сероводорода за счет редукции остаточного сульфата с повышенным содержанием тяжелого изотопа ^{34}S. Гидротроилит, элементная сера и сера органического вещества имеют величины $\delta^{34}S$, промежуточные между пиритом и сероводородом. Это указывает на то, что эти формы серы образуются в значительной степени в толще осадков из сероводорода, имеющего высокие значения $\delta^{34}S$, а отсюда следует, что сера этих форм является наиболее реакционноспособной. Так, гидротроилит и элементная сера довольно быстро реагируют друг с другом с образованием пирита.

Интересно отметить, что в осадках Санта-Барбара элементная сера по изотопному составу ближе к сероводороду, чем гидротроилит, в то время как в Черном море закономерность обратная: гидротроилит обогащен изотопом ^{34}S по сравнению с элементной серой. По-видимому, основная доля элементной серы, находящейся в нижних слоях осадков Санта-Барбара, образовалась в толще ила после их захоронения, а значительная часть гидротроилита — на поверхности. В черноморских же осадках бóльшая часть элементной серы, которая сейчас наблюдается в толще осадков, сформировалась на поверхности, а гидротроилита — в толще осадка. Возможно, эти особенности связаны с тем, что в Черном море значительное количество восстановленных соединений серы выпадает в осадки из толщи воды.

Пиритная сера в современных и древнечерноморских осадках показывает высокое содержание легкого изотопа ^{32}S, причем с глубиной количество легкого изотопа несколько убывает. Это связано с тем, что в толще осадков также образуется некоторое количество пирита из сероводорода, образовавшегося из остаточного сульфата с высоким содержанием тяжелого изотопа ^{34}S. Но поскольку на поверхности осадка образуется до 1% пиритной серы, а в толще осадка добавляется около 0,2%, значение $\delta^{34}S$ пиритной серы повышается от -30 до $-20‰$. Такая же закономерность отмечается и в отложениях впадины Санта-Барбара.

Обращает на себя внимание то, что при перехода от древнечерноморских осадков к новоэвксинским происходит резкое изменение изотопного состава сульфидной серы; количество сульфидной серы также понижается до нескольких сотых долей процента (исключение составляют отдельные прослои гидротроилита). Эти данные подтверждают предположение, что новоэвксинские отложения образовались в водоеме с нормальным газовым режимом, а древнечерноморские и современные — при изменившемся газовом режиме водоема.

Таблица 18.3. Содержание и изотопный состав серы в отложениях Азовского моря (Мигдисов и др., 1974)

Горизонт, см	Характеристика ила	Содержание S, %			$\delta^{34}S$, ‰			$C_{орг}$, %
		сульфид	пирит	сульфат	сульфид	пирит	сульфат	
	Станция 2005, глубина 12 *м*							
0—3	Пелитовый, глинистый, светло-серый, с отдельными створками раковин	0,032	1,045	0,076	+1,9	+6,2	+12,2	0,70
3—8	Пелитовый, глинистый, с большой примесью ракуши	0,016	0,942	0,073	+11,1	+13,7	+12,5	1,24
18—25	То же	0,015	1,025	0,043	+8,1	+10,8	+12,2	1,28
84—100	»	0,006	1,065	0,058	—	+11,0	+16,6	1,06
339—340	»	0,005	1,246	0,057	—	—0,5	+11,0	0,81
	Станция 2008, глубина 11 *м*							
0—5	Пелитовый, глинистый, серый, с примазками черного цвета	0,084	0,881	0,064	—4,2	+4,0	+15,8	1,19
65—15	Пелитовый, глинистый, серый	0,036	0,591	0,043	+6,3	+6,5	+13,2	1,13
160—162	То же, со слабыми черными примазками	0,001	1,187	0,035	—	+10,7	+12,5	1,21
280—282	То же, с отдельными включениями створок раковин	0,006	0,987	0,037	—	+10,7	+11,9	0,79

В настоящее время мало изотопных данных, которые могли бы характеризовать закономерности изменения изотопного состава серы в осадках, сформировавшихся в хорошо аэрируемых бассейнах, когда редукция протекает под окисленным слоем ила. Осадки бассейнов около побережья Калифорнии в настоящее время имеют сверху небольшой окисленный слой (Kaplan et al., 1963). Но поскольку в нижних горизонтах осадков наблюдается большое количество восстановленных соединений серы с высоким содержанием легкого изотопа ^{32}S, то нет никакой уверенности, что раньше обстановка на поверхности осадков была окислительной. Пожалуй, только в ряде колонок из отложений Азовского моря можно проследить характер изменения изотопного состава разных форм серы по глубине осадков хорошо аэрируемых бассейнов. Как видно из табл. 18.3, где приведены эти данные, содержание пиритной серы с глубиной изменяется незакономерно, причем количество этой серы очень высокое (порядка 1%) уже в самых поверхностных слоях осадков. Пиритная сера показывает высокое содержание тяжелого изотопа ^{34}S. Содержание и изотопный состав сульфатной серы с глубиной меняются незначительно. На основании этих данных создается впечатление, что процесс редукции протекает наиболее интенсивно непосредственно под окисленным слоем, а глубже 10—15 *см* образование восстановленных соединений серы играет незначительную роль.

Таким образом, в осадках как анаэробных бассейнов, так и хорошо аэрируемых формирование восстановленных форм серы и их изотопного состава в основном определяется процессами, протекающими в самом поверхностном слое ила. Если это так, то представляет несомненный интерес сопоставление изотопных и количественных характеристик восстановленных соединений серы в поверхностном слое (0—15 *см*) осадков, образованных в разных условиях.

Таблица 18.4. Изотопные характеристики различных соединений серы в поверхностном слое ила, сформированного в анаэробных условиях

Место отбора	Eh, *мв*	ΣH_2S, %	$\delta^{34}S$, ‰						
			H_2S	FeS	S^0	$S_{орг}$	FeS_2	SO_4^{2-}	ΣH_2S
Черное море,									
ст. 4740	—	0,96	—22,5	—24,0	—30,8	—30,8	—33,2	+23,5	—32,6
4751	—	0,95	—16,2	—21,1			—19,3	+25,7	—19,3
4752	—200	1,10	—	—29,4	—24,9	—28,1	—27,4	+21,0	—27,5
4750	—	1,24	—	—32,1	—31,3	—28,9	—30,6	—	—30,5
4753	—	1,46	—	—27,4	—25,9	—30,1	—33,7	+20,4	—32,5
4745	—176	1,20	—	—31,2	—35,3	—33,5	—33,7	—	—33,5
4754	—	1,27	—	—30,5	—28,3	—23,9	—26,3	+21,9	—27,0
1990	—	1,22	—	—17,2	—	—	—29,4	+26,0	—29,1
1991	—	1,17	—	—12,3	—	—	—29,2	+25,4	—29,0
Калифорнийское побережье									
впадина Санта-Барбара	—170	0,68	—26,5	—27,2	—25,2	—23,1	—26,6	+26,9	—24,5
лиман Ньюпорт	—300	0,97	—17,1	—15,0	—11,7	— 9,8	—20,0	+17,0	—19,7

Данные по изотопному составу различных форм соединений серы и содержанию суммарной серы восстановленных форм в осадках анаэробных участков бассейнов приведены в табл. 18.4. Такие осадки характеризуются высоким содержанием серы восстановленных форм, главным компонентом которых является пирит. Правда, на содержание форм серы осадков сероводородной зоны Черного моря большое влияние оказывает 2000-метровая толща сероводородного заражения воды, из которой в донные осадки выпадают продукты превращения сероводорода — гидротроилит, свободная сера и сера органического вещества. Но и в осадках других бассейнов, где в придонной воде нет ни сероводорода, ни кислорода, однако на поверхности ила нет и окисленной пленки, количество восстановленной серы превышает 0,6%.

Сульфат иловой воды поверхностного слоя осадков показывает повышенное содержание тяжелого изотопа ^{34}S по сравнению с сульфатом морской воды, поскольку в этом слое ила продолжается редукция сульфата.

Все восстановленные формы серы показывают обогащение легким изотопом ^{32}S по сравнению с морским сульфатом от 30 до 55‰. В каждой отдельной пробе ила различные формы восстановленной серы, а именно пиритная, гидротроилитная, органическая и элементная сера, имеют довольно близкий изотопный состав. Меньшее содержание изотопа ^{32}S в сероводороде иловой воды (ст. 4751 и 4740) по сравнению с другими восстановленными соединениями серы объясняется тем, что основная масса пирита, гидротроилита и свободной серы образуется в очень тонком поверхностном слое ила при восстановлении неограниченного количества сульфата, в то время как сероводород в толще ила образуется из остаточного сульфата, уже обогащенного тяжелым изотопом ^{34}S.

Различие в изотопном составе соединений серы, отобранных с разных станций, обусловлено локальными условиями образования сероводорода и его производных: интенсивностью процесса редукции, окислительно-восстановительными условиями осадконакопления, а в ряде случаев и соленостью придонных вод.

Подводя итог изложенному, можно сделать вывод, что в бассейнах, придонная вода которых не содержит кислород и на поверхности ила нет

Таблица 18.5. Изотопные характеристики различных соединений серы в поверхностном слое ила, сформированного в аэробных условиях

Место отбора	Eh, *мв*	ΣH_2S, %	$\delta^{34}S$, ‰					
			FeS	S^0	$S_{орг}$	FeS_2	SO_4^{2-}	ΣH_2S
Черное море,								
ст. 2	—	0,08	−20,5	−20,6	−12,0	−19,9	+17,5	−19,0
3	—	0,03	−21,1	−20,4	+3,4	−20,0	+14,7	−20,0
4746	—	0,21	−21,9	—	—	—	—	—
1997	—	0,20	−21,7	—	—	−25,9	+14,6	−25,1
Азовское море,								
ст. 2001	—	0,45	−16,5	—	—	−20,3	+13,3	−20,2
2005	—	1,08	+1,9	—	—	+6,2	+12,2	+6,1
2008	—	0,96	−4,2	—	—	+4,0	+15,8	+3,3
Калифорнийское побережье								
впадина Санта-Моника	— 10	0,15	−13,8	— 4,0	—	−10,7	+22,6	−10,0
Санта-Каталина	+300	0,30	--	−15,2	—	−29,9	+19,0	−23,0
Сан-Диего	+330	0,07	—	—	—	+3,1	+19,5	+3,1
Фиорд Милфорд, Новая Зеландия	+100	0,12	−28,9	—	—	−22,9	+18,0	−23
	+15	0,13	−23,7	—	—	−26,3	+12,1	−26
Кильская бухта Балтийского моря,								
ст. 2091	—	0,27	—	—	—	—	+20,9	−17,6
2096	—	0,10	—	—	—	—	+21,9	−19,4
2094	—	0,17	—	—	—	—	+22,8	−23,8

окисленной пленки, осадки характеризуются содержанием суммы восстановленной серы, превышающим 0,6% при обогащении ее легким изотопом ^{32}S до величины $\delta^{34}S$, меньших −16‰.

Содержание и изотопный состав различных соединений серы в поверхностных осадках аэрируемых бассейнов приведены в табл. 18.5. Поверхностный слой ила при аэробных условиях окислен, и процесс редукции протекает в толще ила. Такие осадки характеризуются большой вариацией содержания восстановленных форм серы; однако можно отметить, что в большинстве проб это содержание значительно ниже, чем в осадках, сформированных в анаэробных условиях. Если принять, что скорость осадконакопления в тех и других бассейнах варьировала в одинаковых пределах, то меньшее количество суммы восстановленных форм серы в осадках аэрируемых бассейнов должно свидетельствовать о небольшой скорости редукции сульфатов.

Изотопный состав восстановленных форм серы изменяется в широком диапазоне — наблюдаются как положительные, так и отрицательные значения $\delta^{34}S$, что связано с различной степенью редукции сульфатов. Под окисленным слоем ила количество сульфатов ограничено его содержанием в иловой воде, поскольку скорость обмена иловой и наддонной вод существенна только для верхних 2—4 *см* ила, а ниже обмен сильно замедлен. Поэтому при интенсивной редукции сульфатов (о чем можно судить по высокому содержанию восстановленных форм серы) обмен иловой и наддонной вод не может обеспечить неограниченное количество сульфатов под окисленным слоем в зоне бактериальной редукции; в результате в сульфидные формы переходит значительная доля сульфатной серы и изотопный

состав сульфидной серы приближается к изотопному составу сульфатов придонной воды.

При небольшой интенсивности редукции сульфатов под окисленным слоем в осадке накапливается невысокое содержание восстановленных форм серы. Часто, однако, это количество все же превышает содержание сульфатной серы в иловой воде, что свидетельствует о притоке сульфатов из наддонной воды. Тем не менее при слабой редукции под тонким окисленным слоем осадка обмен иловой и наддонной вод может обеспечить зону редукции избыточным количеством сульфатов, что приводит к обогащению сульфидных форм серы легким ^{32}S до той же степени, что и при редукции на поверхности ила. Разница между такими осадками будет заключаться только в разном содержании восстановленных форм серы. Именно изменение интенсивности бактериальной редукции и толщины окисленного слоя осадков вызывает изменение количества и изотопного состава восстановленных форм серы.

В ряде проб сульфаты иловой воды показывают меньшее обогащение тяжелым изотопом ^{34}S, чем сульфаты морской воды. Высказывается предположение, что это явление обусловлено возникновением вторичного сульфата за счет локального окисления сероводорода (Чухров и др.,1974). Однако при таком объяснении трудно представить способ отделения вторичного сульфата от остаточного, значительно обогащенного тяжелым изотопом ^{34}S. Нам представляется более вероятным изменение окислительно-восстановительных условий на поверхности ила в зависимости от сезонов года, а может быть, и в течение более непродолжительных отрезков времени; на многих изученных станциях произошло повышение окислительного потенциала незадолго до отбора проб, в связи с чем часть ранее восстановленной серы, обогащенной легким изотопом ^{32}S, окислилась до сульфата, понизив временно величину $\delta^{34}S$ сульфата иловой воды.

Итак, восстановленные формы серы осадков аэрируемых бассейнов по изотопному составу в ряде случаев не отличаются от серы осадков бассейнов с сероводородным заражением. Однако такое совпадение характерно для тех осадков аэрируемых бассейнов, в которых содержится гораздо меньше серы, чем в осадках сероводородной зоны; при больших содержаниях восстановленных форм серы ее изотопный состав резко отличен от восстановленных форм серы сероводородной зоны.

На рисунке 18.4 показаны вариации изотопного состава серы в зависимости от суммы восстановленных форм серы в осадках, образованных в заведомо аэробных и анаэробных условиях. Осадки из бассейнов, в придонной воде которых кислород отсутствует, характеризуются высокими концентрациями серы с низкими величинами $\delta^{34}S$ и группируются в правой верхней части диаграммы, а для осадков хорошо аэрируемых бассейнов — в левой нижней части. Из приведенных данных следует, что при учете таких параметров, как содержание суммы восстановленных форм серы и ее изотопный состав, можно отличать осадки хорошо аэрируемых бассейнов от осадков, сформировавшихся в условиях, когда в придонной воде не было кислорода. Следует, правда, оговориться, что данный график справедлив только при средних скоростях осадконакопления.

Как уже отмечалось ранее, величина накопления в осадках легкого изотопа серы зависит во многом от ограниченности или неограниченности запасов сульфатов в поле деятельности сульфатредуцирующих организмов. Окисленный слой препятствует обмену сульфата иловой и наддонной вод и таким образом влияет на изотопный состав восстановленных форм серы осадков. Такое же влияние оказывает и опреснение вод бассейна осадконакопления. Этот факт был установлен при изучении отложений Азово-Черноморского бассейна (Мигдисов и др., 1974), где отмечается не только

смена окислительно-восстановительных условий в толще воды и на поверхности осадков, но и изменение солености наддонных вод

Соленость придонных вод на профиле от пелагиали Черного моря до Таганрогского залива уменьшается от 22 до 2‰. Одновременно с этим наблюдается уменьшение и величины $\delta^{34}S$ сульфатов воды, что связано с притоком пресных вод, имеющих сульфаты с более низкими величинами $\delta^{34}S$. Данные для поверхностного слоя осадков, который в наибольшей степени отражает существующие в настоящее время условия седиментации, показаны на рис. 18.5. Содержание пиритной серы, представляющей основную массу восстановленной серы, изменяется вдоль профиля взаимосвязанно с изменением $C_{орг}$. В то же время изменение изотопного состава сульфидной серы соответствует общему направлению меняющихся на профиле условий седиментации. В зоне сероводородного заражения сульфиды характеризуются наиболее высоким содержанием легкого изотопа ^{32}S.

Менее благоприятные условия для накопления легкого изотопа в осадках имеются в кислородной области Черного моря, и значения $\delta^{34}S$ сульфидной серы несколько повышаются. Наконец, в существенно опресненной части Азовского моря создаются наихудшие условия — кислородный режим придонных вод усугубляется существенным дефицитом в них

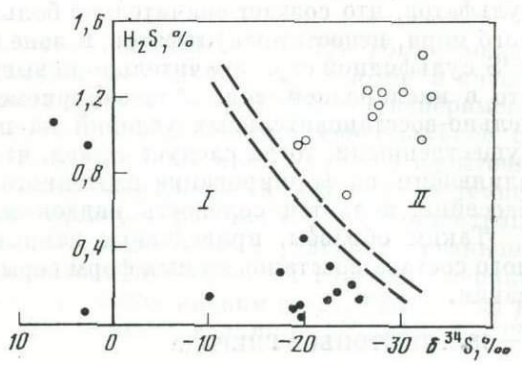


Рис. 18.4. *Содержание и изотопный состав* суммы восстановленных форм серы в зависимости от условий формирования современных осадков

I — аэробные, *II* — анаэробные условия

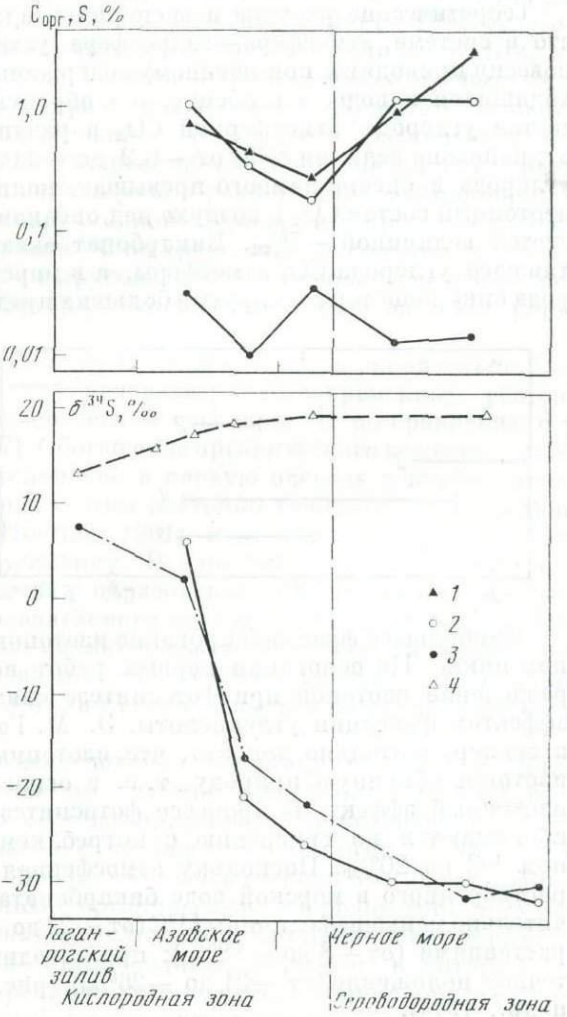


Рис. 18.5. Изменение содержания $C_{орг}$, сульфидных форм серы и их изотопного состава в поверхностных осадках Азово-Черноморского бассейна от континента к пелагиали

1 — органический углерод; *2* — пиритная сера; *3* — гидротроилит; *4* — сульфатная сера морской воды

сульфатов, что создает значительно больший, чем в кислородной зоне Черного моря, недостаток сульфатов в зоне бактериальной редукции. Значения $\delta^{34}S$ сульфидной серы значительно повышаются. Если принять во внимание, что в кислородной зоне Азово-Черноморского бассейна различия окислительно-восстановительных условий на поверхности осадков не являются существенными, тогда следует вывод, что наиболее существенным фактором, влияющим на формирование изотопного состава серы в осадках этой зоны бассейна, является соленость наддонных вод.

Таким образом, приведенные данные показывают зависимость изотопного состава восстановленных форм серы от фациальных условий их образования.

18.2. ИЗОТОПЫ УГЛЕРОДА

В морских осадках углерод присутствует главным образом в виде двух форм — карбонатной и органической. Изотопный состав углерода этих форм определяется, с одной стороны, изотопно-обменной системой

$$CO_2\,(\text{атм.}) - CO_2\,(\text{раств.}) - HCO_3^-(\text{раств.}) - CO_3^{2-}\,(\text{осадок}),$$

а с другой — процессом фотосинтеза.

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования показывают, что в системе атмосфера—гидросфера устанавливающиеся изотопные равновесия приводят к повышенному содержанию изотопа ^{13}C в соединениях, находящихся в воде, а особенно — в образующихся карбонатах. Изотопный состав углерода атмосферной CO_2 в различных районах суши варьирует в диапазоне величин $\delta^{13}C$ от $-6{,}9$ до $-11‰$. Количество бикарбонатного углерода в океане намного превышает количество CO_2 атмосферы, поэтому изотопный состав CO_2 в воздухе над океаном наиболее стабилен и характеризуется величиной $-7‰$. Бикарбонат океанской воды на $5—7‰$ изотопно тяжелее углерода CO_2 атмосферы, а в морской воде изотопный состав углерода бикарбонатов варьирует в больших пределах (Галимов, 1968а) (рис.18.6).

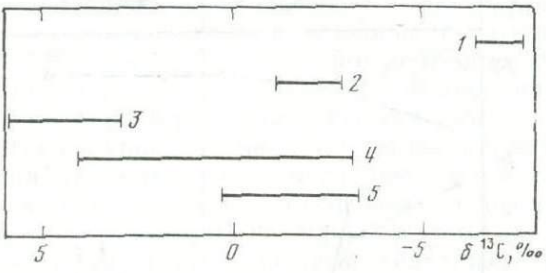


Рис. 18.6. Изотопный состав углерода в морских карбонатах

1 — CO_2 атмосферы;
2 — HCO_3^- морской воды;
3 — солитовые известняки;
4 — органогенный детрит;
5 — глубоководные известняки

Наибольшее фракционирование изотопов углерода происходит в биогенном цикле. На основании первых работ исследователи сделали вывод, что разделение изотопов при фотосинтезе связано с кинетическим изотопным эффектом фиксации углекислоты. Э. М. Галимов (1973) разработал теорию и экспериментально доказал, что изотопный эффект при фотосинтезе имеет изотопно-обменную природу, т. е. в основе его лежит термодинамический изотопный эффект. В процессе фотосинтеза наземные и морские растения обогащаются по сравнению с потребляемой углекислотой легким изотопом ^{12}C на $20‰$. Поскольку атмосферная углекислота значительно легче растворенного в морской воде бикарбоната, наземные растения имеют значительно меньшие величины $\delta^{13}C$ (от -22 до $-32‰$) по сравнению с морскими растениями (от -8 до $-18‰$); пресноводные растения занимают промежуточное положение (от -21 до $-26‰$) (рис.18.7) (Галимов, 1968; Еременко и др., 1974).

В ряде исследований (Abelson, Hoering, 1961; Degens, 1969) было доказано влияние на изотопный состав организмов на только углерода, но и внешней среды. Так, Э. Дегенс с соавторами (Degens et al., 1968) в экспериментах по выращиванию диатомовых водорослей показал, что максимальное обогащение водорослей изотопом ^{12}C наблюдается при высоких избыточных концентрациях углекислоты, причем это обогащение не зависит от температуры. Однако в реальных условиях температура влияет на концентрацию углекислоты в воде, а поэтому и на изотопный состав углерода организмов. Среднее значение $\delta^{13}C$ образцов планктона из областей Южной Америки с температурой воды около 0° С является очень низким (—27,9‰), тогда как планктон из воды с температурой ~25° С имеет величину $\delta^{13}C$ около —22‰ (Sackett, William, 1965).

Индивидуальные фракции органического вещества отличаются по своему изотопному составу, причем эти отличия согласуются с теми, которые следует ожидать при существовании изотопного обмена в биологических системах (Галимов, 1973). Наибольшее обогащение легким изотопом ^{12}C имеют липиды, а наименьшее — белки, аминокислоты и лигнин; фенолы занимают промежуточное положение. По данным Дж. Ханта и Е. Дегенса (Hunt, Degens, 1967), в растениях содержится: липидов 4—50%, протеинов 1—19%, углеводов 41—66%, лигнина до 32%; в зоопланктоне и животных: липидов 8—15%, протеинов 53—70%, углеводов 5—22%. Компоненты органического вещества, попадающего в осадки, разлагаются с разной скоростью, причем это зависит от окислительно-восстановительных условий. В процессе разложения каждого компонента происходит фракционирование изотопов, связанное с неравномерным распределением изотопов углерода в разного типа функциональных группах органических соединений, с одной стороны, и с предпочтительным разрывом связей с легким изотопом ^{12}C по сравнению со связями, в которых участвует тяжелый изотоп ^{13}C,— с другой. Все это приводит к своеобразному изменению изотопного состава органического углерода даже на самой ранней стадии процесса диагенеза.

Органическое вещество современных донных осадков значительно более однородно по изотопному составу углерода, чем современные растения и организмы, и заметно обогащено легким изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом последних (см. рис. 18.7). Обогащение органического вещества в самом начале процесса диагенеза обусловлено в первую очередь декарбоксилированием белков и потерей в связи с этим изотопно тяжелых карбоксильных групп аминокислот (Abelson, Hoering, 1961). Этот процесс осуществляется наиболее ярко в анаэробных условиях. В аэробных условиях происходит окисление органического вещества с образованием CO_2, мало отличающегося по изотопному составу от разлагаемого органического соединения. Наиболее устойчивой к разложению является изотопно легкая липидная фракция, которая и накапливается во многих случаях в осадках. Это является второй причиной обогащения органического вещества морских отложений легким изотопом ^{12}C.

Имеются только отдельные исследования вариаций изотопного состава углерода органического вещества по глубине современных донных отложений. Изменение изотопного состава органического углерода в донных осадках Каспийского моря показано на рис. 18.8 (Галимов и др., 1971). Органический углерод этих отложений в большей степени обогащен изотопом ^{12}C ($\delta^{13}C = -23{,}6‰$) по сравнению с органическим углеродом типичных морских осадков. Это становится понятно, если учесть, что Каспийское море является внутриконтинентальным и пресноводным водоемом, в который попадает много изотопно легкого органического вещества и бикарбоната с суши. Важнее тот факт, что изотопный состав органического углерода обнаруживает связь со стратиграфическим подразделением донных отложений,

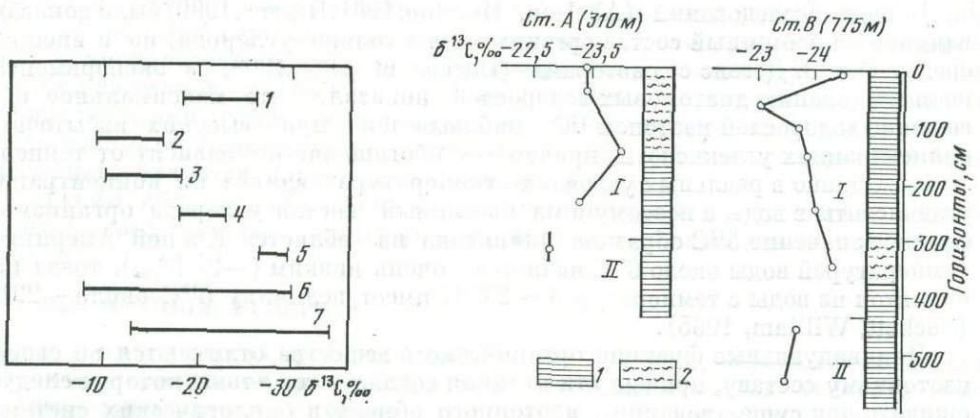


Рис. 18.7. Вариации изотопного состава углерода в органическом веществе

1 — морские илы; *2* — морские растения; *3* — морские животные; *4, 5* — морской планктон соответственно при 22 и 0° С; *6* — пресноводные растения; *7* — наземные растения

Рис. 18.8. Изменение изотопного состава органического углерода в донных осадках Каспийского моря (Галимов, 1973)

1 — глинистые осадки; *2* — глинисто-алевритовые осадки; *I, II* — соответственно поздний и ранний этапы осадконакопления

которую авторы связывают с различной окислительно-восстановительной обстановкой осадконакопления.

Осадки позднего этапа содержат гораздо больше органического углерода и сульфидов, чем осадки раннего этапа; это свидетельствует том, что процесс осадконакопления и диагенеза на раннем этапе протекал в условиях более окислительной среды, чем в последующее время. В связи с этим на позднем этапе в более восстановительных условиях разложение органического вещества протекало мягко с преимущественным накоплением в осадках липидной фракции, которая имеет повышенное содержание изотопа ^{12}C. На раннем этапе в более окислительных условиях происходило более полное разложение органического вещества, и осадки характеризуются низким содержанием липидов, что, вероятно, является причиной низкого содержания изотопа ^{12}C.

В типичных морских бассейнах изотопный состав органического углерода донных осадков показывает зависимость от фациальных условий — чем дальше от берега, тем меньшее обогащение легким изотопом в них наблюдается. Е. Дегенс (Degens, 1969) связывает закономерное возрастание величины $\delta^{13}C$ в органическом веществе по мере перехода от прибрежно-морских отложений к пелагическим с уменьшением влияния легких по изотопному составу органического вещества наземного происхождения и бикарбоната пресных вод, поступающих в моря с речными водами. В глубоководных осадках, а также в отложениях шельфа, где примесь наземных органических веществ не играет существенной роли, изотопный состав $C_{орг}$ поверхностных илов в пределах одного бассейна меняется незначительно.

Наиболее распространенной формой углерода в морских осадках является карбонат. Морские известняки образуются иногда в результате хемогенной садки в глубоководных частях океана в пределах континентального склона и шельфа, но более обычным является образование их из скоплений раковин морских беспозвоночных. Величина $\delta^{13}C$ для известняков варьирует от $+6$ до $-9‰$, однако 70% карбонатов имеют меньший диапазон — от $+2$ до $-2‰$ (Галимов, 1968).

Высокое содержание в карбонатах тяжелого изотопа связано с изотопным обменом углерода в системе

$$CO_2 \text{ (атм.)} — HCO_3^- \text{ (раств.)} — CO_3^{2-} \text{ (осадок)}.$$

Согласно константе равновесия, изотопия карбонатов должна отличаться от изотопии атмосферного CO_2 на 12‰. Для достижения такого равновесия необходимо осуществление быстрого обмена двуокиси углерода между атмосферой и гидросферой и медленное осаждение карбонатов. В реальных природных условиях достижение истинного изотопного равновесия редко выполнимо. Действительно, хорошая аэрация воды характерна только для поверхностного слоя, а для глубоких слоев она крайне затруднена, поскольку полное перемешивание воды в океанах происходит примерно за 2000 лет. Все это обусловливает редкую возможность образования хемогенных карбонатов, изотопный состав углерода которых находится в реальном равновесии с CO_2 атмосферы. В настоящее время к таким известнякам можно отнести, пожалуй, только оолиты, образующиеся на отмели Багамской банки, для которых значение $\delta^{13}C = +4{,}5‰$.

Наиболее часто значение $\delta^{13}C$ морских карбонатов имеет величину $+1{,}4‰$. На основании этого было предложено понятие квазиравновесной системы, которая характеризует условия, наиболее благоприятные в реальной обстановке для приближения к изотопно-обменному равновесию (Гриненко, Галимов, 1965). На основании такого представления Э. М. Галимов (1968а) предположил, что квазиравновесная система соответствует типичному газообмену воды с атмосферой, т. е. наиболее часто встречающемуся содержанию кислорода в морской воде. Кислород потребляется в основном на окисление органического вещества, в результате чего в воде повышается содержание изотопно легкого бикарбоната. В свою очередь это ведет к повышению содержания легкого изотопа и в осаждающихся карбонатах. Поэтому более низкие значения $\delta^{13}C$, чем $+1{,}4‰$, указывают на вялость процесса газообмена, а следовательно, на сдвиг в сторону более восстановительных условий.

Большая часть карбонатов в современных осадках представлена раковинами морских беспозвоночных, осевшими на дно моря после отмирания организмов. Углерод органогенных карбонатов по изотопному составу близок к углероду хемогенных известняков. Однако при детальном их изучении выясняется, что разделение изотопов при образовании раковин обусловливается не только близостью физико-химического состояния среды к равновесию, но и так называемым «витальным эффектом». С. Эпштейн и Г. Лоуенштам (Epstein, Lowenstam, 1957) показали, что в то время как гастроподы и брахиоподы наращивают свои раковины в довольно широком интервале температур, пелециподы — только в теплой воде. Для пелеципод наблюдается зависимость изотопного состава от размера раковин и возраста: более крупные и более старые особи в большей степени обогащены изотопом ^{12}C по сравнению с более мелкими и молодыми (Keith, Weber, 1964).

Изотопный состав гастропод и пелеципод, обитающих в открытом море, варьирует от $+0{,}2$ до $+2{,}2‰$, а видовые различия у этих организмов обычно не превышают $+2‰$. Более существенные видовые отличия, достигающие $8‰$, характерны для иглокожих (Gross, 1964). Наиболее постоянный изотопный состав углерода отмечен для фораминифер — значение $\delta^{13}C$ варьирует от $+0{,}2$ до $+3{,}6‰$. Такое низкое содержание легкого изотопа ^{12}C в этих организмах можно объяснить тем, что они обитают в верхнем слое морской воды, где создаются наиболее благоприятные условия для хорошей аэрации и обмена двуокиси углерода с атмосферой. Казалось бы, что и кораллы,

развивающиеся на мелководье в условиях хорошей аэрации, должны также иметь низкие значения $\delta^{13}C$. Однако наряду с низкими значениями $\delta^{13}C$ (от +4,5 до 0,0‰) некоторые виды кораллов показывают очень высокое содержание изотопа ^{12}C (до −9,3‰), что объясняется «витальным эффектом» (Keith, Weber, 1965).

Изотопный состав углерода карбонатов существенно зависит и от ряда внешних факторов. Так же как и для органического углерода, изотопный состав карбонатов зависит, как уже отмечалось выше, от присутствия в воде органогенной углекислоты, образующейся за счет окисления органических соединений, а поэтому изотопно легкой. Заметные количества такой углекислоты поступают в море с пресными водами, поэтому карбонаты прибрежных участков морей и заливов имеют более низкие значения $\delta^{13}C$. Так, В. Мук и Дж. Фогель (Mook, Vogel, 1968) наблюдали вдоль эстуария р. Шельды в месте впадения ее в Северное море на протяжении 20 *км* параллельно с изменением солености вод от 0 до 18‰ увеличение значения $\delta^{13}C$ раковин одних и тех же видов от −12 до +1‰. В ряде случаев заметное количество органогенной углекислоты наблюдается в бассейнах с застойным режимом вод. Например, бикарбонат придонных вод Черного моря обогащен до 6,7‰ легким изотопом ^{12}C, а в поверхностной воде обогащение не превышает 3,4‰ (Гриненко, Гриненко, 1974). Вероятно, значительное количество биогенной углекислоты присутствует в придонной воде океанских впадин, поскольку значения $\delta^{13}C$ карбонатных осадков из глубоководных отложений Атлантического и Тихого океанов изменяются от −1,8 до −3,7‰ (Landergren, 1954).

Данных по закономерностям изменения изотопного состава углерода карбонатов в процессе раннего диагенеза на примере современных осадков очень мало. Обычно вывод о влиянии диагенеза на изотопный состав карбонатов делается или в результате сопоставления современных и древних карбонатов, или исходя из общих теоретических положений. Во время диагенеза может происходить образование вторичного кальцита и перекристаллизация первичных карбонатов. Изотопный состав углерода вторичных карбонатов зависит от окислительно-восстановительных условий среды их образования.

В окислительных условиях образующаяся в процессе окисления органического вещества углекислота имеет высокое содержание легкого изотопа. Попадая в иловую воду, эта углекислота вызывает растворение карбонатного материала; в результате образуется бикарбонат, в котором присутствуют в равных количествах биогенный и карбонатный углерод. Образующийся из такого раствора вторичный кальцит имеет более легкий изотопный состав углерода, чем первичный карбонат.

В восстановительных условиях органическое вещество разлагается с выделением изотопно тяжелой двуокиси углерода. Можно наметить два пути образования такого CO_2. Во-первых, при деструктивном разложении органического вещества из него удаляется изотопно тяжелый углерод карбоксильных групп, который может явиться источником изотопно тяжелой двуокиси углерода. Во-вторых, при разложении органического вещества с одновременным образованием метана и двуокиси углерода в первом накапливается легкий изотоп, а во второй — тяжелый. Такая двуокись углерода дает начало для образования изотопно тяжелого карбоната.

В большинстве случаев, по-видимому, вторичных карбонатов образуется значительно меньше, чем первичных, поэтому изотопный состав общего карбонатного углерода меняется незначительно. Так, на двух станциях Красного моря значения $\delta^{13}C$ общего карбонатного углерода в толще осадков до глубины 130 *м* от поверхности ила варьируют незакономерно в диапазоне от 0 до +2‰, в том же диапазоне, что и карбонатный углерод организмов, живущих в морской воде в данном районе (Lawrence, 1974).

18.3. ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА

Для изучения происхождения основной массы минералов, слагающих осадочные породы, наиболее информативным среди стабильных изотопов является кислород, поскольку именно этот элемент входит почти во все минералы низкотемпературного и вадозного происхождения, а также в продукты выветривания магматических и метаморфических пород.

Наибольшее количество работ по геохимии изотопов кислорода осадочных пород связано с карбонатами, что привело к успешному развитию учения о их природе. И кажется странным, что почти до последнего времени

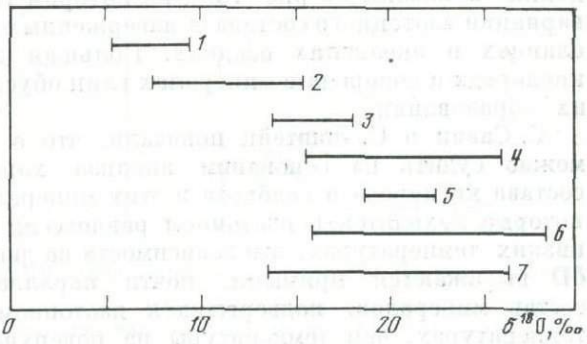


Рис. 18.9. Вариации изотопного состава кислорода в глинистых минералах и разного типа породах

1 — изверженные породы;
2 — метаморфические породы;
3 — сланцы;
4 — океанские осадки;
5 — каолинит;
6 — монтмориллонит;
7 — глауконит

имелись только отрывочные данные по изотопии кислорода некарбонатных осадков.

С. Сильвермен (Silverman, 1951) первым показал, что изотопный состав кислорода силикатных минералов в осадочных породах может быть индикатором их природы, установив, что минералы изверженных и метаморфизованных пород содержат меньше изотопа ^{18}O, чем минералы, образованные при низких температурах. Многочисленными последующими работами было показано, что главным процессом, определяющим геохимию изотопов кислорода в большинстве хемогенных и биогенных осадочных образований, является изотопный обмен и, как следствие его, изотопное равновесие между водой и образующейся твердой фазой в условиях большого избытка воды постоянного изотопного состава кислорода.

Реакцию изотопного обмена, например, для находящегося в растворе карбоната можно представить в следующем виде:

$$H_2^{18}O + M_2C^{16}O_3 = M_2C^{18}O_3 + H_2^{16}O.$$

Образующиеся кислородсодержащие минералы обогащаются тяжелым изотопом ^{18}O по сравнению с водой (Mills, Urey, 1940). Степень этого обогащения зависит от вида минерала и температуры. С ростом температуры константа изотопного равновесия уменьшается, а следовательно, уменьшается и обогащение тяжелым изотопом ^{18}O минералов и пород. Этим объясняется тот факт, что осадочные породы имеют наиболее высокие значения $\delta^{18}O$ (от +17 до +32‰) по сравнению с изверженными (от +6,5 до +11‰) и метаморфическими (от +6 до +18‰) породами.

Образующиеся при одной и той же температуре разные минералы в силу различий в энергетических характеристиках имеют несколько отличный изотопный состав кислорода. Так, в ряду аморфный кремнезем—кальцит—доломит наблюдается увеличение содержания ^{18}O (Донцова, 1970).

Для геохимии изотопов кислорода важное значение имеет вопрос, находятся ли образующиеся в морских условиях минералы в изотопном равновесии со своей окружающей средой и при каких условиях образо-

вавшиеся минералы вступают в последующий изотопный обмен? Имеющиеся в настоящее время данные позволяют сделать вывод о том, что большинство кислородсодержащих минералов являются устойчивыми (во всяком случае для периода времени в несколько сотен тысяч лет) при нормальных температурах к гетерогенному изотопному обмену с водой и углекислотой. Многие аутигенные минералы образуются при условии изотопного равновесия с водой.

С. Савин и С. Эпштейн (Savin, Epstein, 1970б) получили данные об изотопном составе кислорода и водорода глинистых минералов — глауконита, каолинита, монтмориллонита,— собранных в разных районах. Эти данные показаны на рис 18.9, на котором также приведены для сравнения вариации изотопного состава в изверженных и метаморфизованных породах, сланцах и океанских осадках. Большая дисперсия изотопных составов кислорода и водорода в минералах глин обусловлена различными условиями их образования.

С. Савин и С. Эпштейн показали, что о природе глинистых минералов можно судить на основании анализа характера зависимости изотопного состава кислорода и водорода в этих минералах. Для глинистых минералов, которые находятся в изотопном равновесии с поверхностными водами при низких температурах, эти зависимости на диаграмме в координатах $\delta^{18}O$—δD выражаются прямыми, почти параллельными линиями. Изотопный состав минералов, подвергшихся изотопному обмену при более высоких температурах, чем температуры на поверхности Земли, лежат выше этих прямых линий. Глинистые минералы, которые образовались в пресной воде или подверглись последующему изотопному обмену с пресными водами, имеют величины $\delta^{18}O$ и δD меньше, чем такие же минералы, зафиксировавшие изотопные характеристики морских условий образования (рис. 18.10).

Анализ фактического материала позволил С. Савину и С. Эпштейну прийти к выводу, что каолинит, монтмориллонит и глауконит образуются в равновесии с водой. Коэффициенты разделения при равновесии глинистых минералов с водой приведены в табл. 18.6. Последующий изотопный обмен каолинита и монтмориллонита с водой при низких температурах протекает очень медленно даже в геологическом масштабе времени. Глауконит, первоначально образованный в морских условиях, по-видимому, может изменить свой изотопный состав кислорода в результате обмена с пресными водами. Однако скорость его обмена с водой при обычных температурах весьма мала.

В океанских осадках монтмориллонит присутствует как терригенного, так и аутигенного происхождения. Последний имеет значения $\delta^{18}O$ порядка $+26 \div +28‰$. Несомненный интерес представляет филлипсит, поскольку он является одним из редких достоверных примеров аутигенного образования каркаса силиката в результате изменения вулканического матери-

Таблица 18.6. Коэффициенты разделения изотопов кислорода и водорода при равновесии глинистых минералов с водой при температуре поверхностных слоев

Минерал	$\alpha(O)$	$\alpha(D)$	Минерал	$\alpha(O)$	$\alpha(D)$
Каолинит	1,0265	0,970	Филлипсит	1,034	—
Монтмориллонит	1,0273	0,938	Иллит	1,030	—
Глауконит	1,0263	0,936			

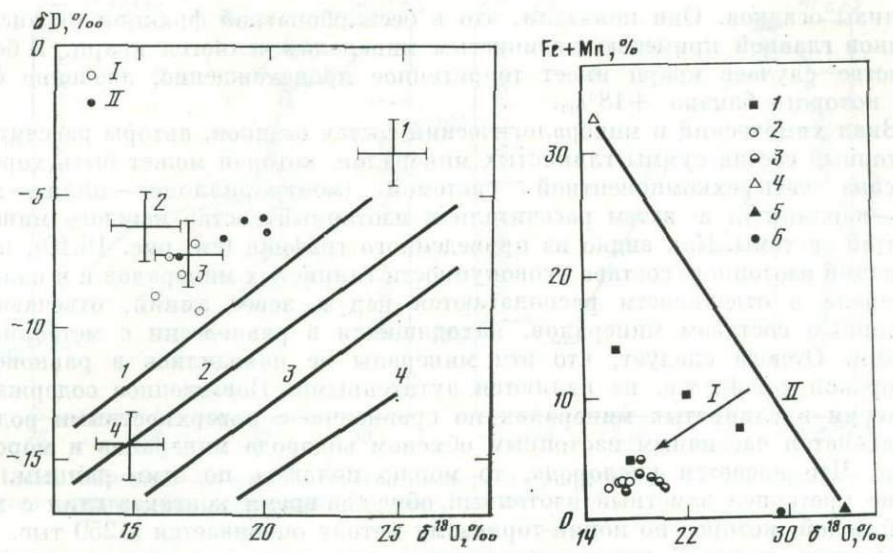


Рис. 18.10. Связь между значениями $\delta^{18}O$ и δD в глинистых минералах (Савин, Эпштейн, 1970а)

Кружками обозначены данные для суммы глинистых минералов в океанских осадках, крестами — рассчитанные вариации для каждого минерала; линии отражают изотопные составы минералов, находящиеся в изотопном равновесии с разными по изотопному составу метеорными водами; I — Тихий, II — Атлантический океаны; 1 — каолинит; 2 — иллит; 3 — монтмориллонит; 4 — хлорит

Рис. 18.11. Зависимость изотопного состава кислорода аутигенных образований от содержания в них железа и марганца (Савин, Эпштейн, 1970а)

I — возрастание дитритуса; *II* — смесь аутигенных материалов; *1, 2* — соответственно юг и север Тихого океана; *3* — Атлантический океан; *4* — марганцевая конкреция; *5* — филлипсит; *6* — океанский монтмориллонит

ала под действием морской воды. Кислород трех образцов филлипсита оказался чрезвычайно обогащенным тяжелым изотопом ^{18}O. Отсюда следует, что этот минерал не сохранил никакой изотопной характеристики базальта из которого он образовался (Savin, Epstein, 1970a).

Относительно изотопного состава кислорода окиси железа и марганца, присутствующих во многих океанских осадках, имеются отрывочные данные. Дж. О'Нил и Р. Клейтон (O'Neil, Clayton, 1964) получили для окиси железа из «зубов» моллюсков величину $\delta^{18}O$, равную $+5{,}6‰$, а С. Савин и С. Эпштейн (Savin, Epstein, 1970a) для марганцевых конкреций $+15‰$. Поскольку в ряду минералов, находящихся в изотопном равновесии, окислы железа показывают самые низкие содержания изотопа ^{18}O, можно полагать, что кислород железо-марганцевых конкреций находится в изотопном равновесии с океанской водой. Следует подчеркнуть, что по изотопному составу кислорода аутигенные окислы железа и марганца не отличаются от суммарного кислорода терригенных пород; и океанские осадки с повышенным содержанием железа и марганца также показывают низкие значения $\delta^{18}O$ (рис. 18.11). Поэтому, чтобы судить о природе таких осадков, необходимо учитывать их химический состав.

Изотопный состав кислорода бескарбонатной фракции океанских осадков варьирует в большом диапазоне величин $\delta^{18}O$, от $-11{,}5$ до $+34{,}1‰$. Поскольку океанские осадки представляют собой сложную смесь минералов, С. Савин и С. Эпштейн (Savin, Epstein, 1970a) предложили для интерпретации изотопных данных использовать минералогические и химические

анализы осадков. Они показали, что в бескарбонатной фракции океанских осадков главной примесью к глинистым минералам является кварц. В большинстве случаев кварц имеет терригенное происхождение, значение $\delta^{18}O$ для которого близко $+18‰$.

Зная химический и минералогический состав осадков, авторы рассчитали изотопный состав суммы глинистых минералов, которая может быть хорошо описана четырехкомпонентной системой (монтмориллонит—иллит—хлорит—каолинит), а затем рассчитали и изотопный состав каждого минерала этой системы. Как видно из приведенного графика (см. рис. 18.10), поля вариаций изотопного состава в совокупности глинистых минералов и в каждом минерале в отдельности располагаются над и левее линий, отвечающих изотопным составам минералов, находящихся в равновесии с метеорными водами. Отсюда следует, что эти минералы не находились в равновесии с морской водой, т.е. не являются аутигенными. Повышенное содержание дейтерия в глинистых минералах по сравнению с поверхностными водами объясняется частичным изотопным обменом водорода минералов и морской воды. Что касается кислорода, то можно полагать по этим данным, что он не претерпел заметный изотопный обмен за время контакта глин с морской водой, которое по ионий-ториевому методу оценивается в 250 тыс. лет.

Оценить масштаб перекристаллизации минералов в осадках и влияние этого процесса на изотопный состав кислорода минералов и поровых вод можно на примере данных для отложений Красного моря (Lawrence, 1974). Именно в этом районе вследствие большого теплового потока можно было ожидать заметную перекристаллизацию осадков. Результаты изотопных анализов приведены на рис. 18.12 и в табл. 18.7.

Таблица 18.7. Изотопный состав кислорода суммы силикатов, ст. 228

Глубина от поверхности осадка, *м*	$\delta^{18}O$, ‰	Глубина от поверхности осадка, *м*	$\delta^{18}O$, ‰
6	+18,1	250	+10,5
85	+12,6	307	+15,3
194	+11,7		

Изотопный состав кислорода в поровых растворах по толще осадков изменяется незакономерно. Вблизи поверхности осадка (6 *м*) поровые растворы по изотопному составу аналогичны морской воде Красного моря. В более глубоких горизонтах сначала (до 50 *м*) наблюдается увеличение содержания изотопа ^{18}O в поровых растворах, а затем его уменьшение. Интересно отметить, что на ст. 225, где температура осадков больше, чем на ст. 228, обогащение поровых растворов в верхних горизонтах изотопом ^{18}O больше, а обеднение этим изотопом в нижних горизонтах меньше, чем на ст. 228. Изменение по глубине осадков изотопного состава кислорода карбонатов и силикатов не коррелирует с изменением изотопного состава поровых растворов.

Наблюдаемое уменьшение содержания изотопа ^{18}O в поровых растворах глубоких горизонтов осадков нельзя связать с предположением о перекристаллизации минералов. Для того чтобы на ст. 228 изотопный состав кислорода поровых растворов изменился с $+1,6$ до $-3,3‰$, потребовалась бы перекристаллизация до 20% осадков и превращение терригенной их части в аутигенную. Данные и по карбонатам, и по силикатам отвергают такую возможность. Высокое содержание изотопа ^{18}O в поровых растворах осадков

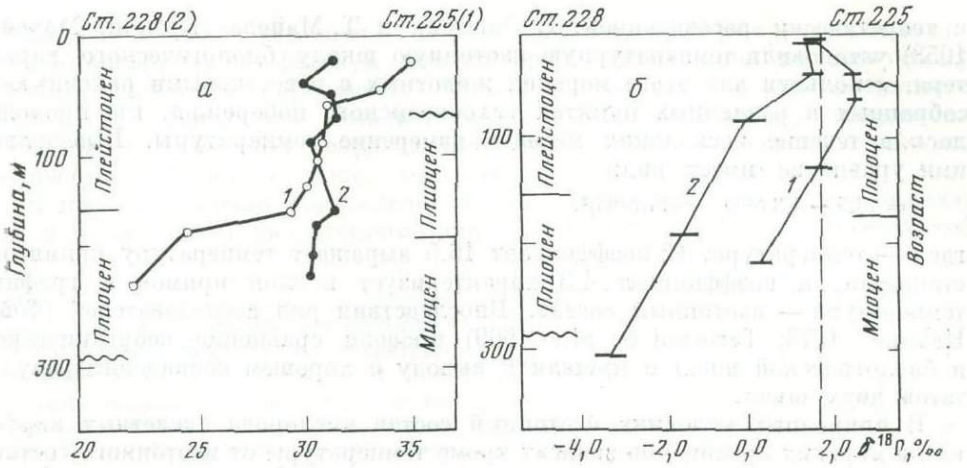


Рис. 18.12. Вариации изотопного состава кислорода в карбонатах (*а*) и в поровых водах (*б*) толщи осадков Красного моря (Лауренс, 1974)

на средних горизонтах обосновывают повышенным содержанием этого изотопа в морской воде во время их формирования. Возможно, с изменением изотопного состава морской воды в миоцене и плейстоцене связаны наблюдаемые в толще осадков вариации изотопного состава кислорода не только поровых растворов, но и карбонатов.

Наибольшее количество работ по геохимии изотопов кислорода осадочных образований связано с получением данных по температуре и условиям образования осадочных карбонатов (Тейс, Найдин, 1973; Clayton, Degens, 1959; Keith, Weber, 1964). Принципиальные основы метода палеотермометрии были обоснованы Р. Юри (Urey, 1947), давшего теоретические расчеты температурной зависимости изотопного состава кислорода карбонатов, находящихся в изотопном равновесии с иловой водой. Константа изотопного равновесия этой реакции при 25° С равна 1,0286; температурный коэффициент константы равновесия при комнатных температурах близок значению 0,0002 на 1°. Поэтому измерение вариаций изотопного состава кислорода карбоната с точностью $+0{,}1‰$ позволяет определять температуры образования кальцита с точностью $\pm 0{,}5$° С.

Другие минералы также должны показывать изотопную зависимость от температуры, но использование их на практике встречает ряд затруднений. Чтобы кислородсодержащее соединение было пригодно для целей палеотермометрии, оно должно удовлетворять ряду условий. Прежде всего необходимо, чтобы находящееся в растворенном виде соединение было способно быстро обменивать свой кислород с кислородом воды. В некоторых случаях такому обмену способствует участие соединения в биологическом цикле. Требуется также, чтобы при формировании минерала соблюдалось изотопное равновесие его кислорода с кислородом воды. И последнее: сформированный минерал должен сохранять свой изотопный состав неизменным в течение длительного времени. Всем этим требованиям наиболее полно отвечает карбонат.

Экспериментальная температурная зависимость для неорганически осажденного карбоната кальция впервые была получена Дж. Мак-Кри (McCrea, 1950), который провел медленное осаждение карбоната при разных температурах из морской воды. Определив изотопный состав кислорода осадков, Дж. Мак-Кри установил линейную зависимость этого состава от обратных значений абсолютной температуры, которая хорошо совпадает

с теоретически рассчитанной. С. Эпштейн и Т. Майеда (Epstein, Mayeda, 1953) установили температурную изотопную шкалу биологического характера, используя для этого морских животных с известковыми раковинами, собранных в различных пунктах тихоокеанского побережья, где проводилось в течение нескольких месяцев измерение температуры. Выведенное ими уравнение имеет вид:

$$t = 16{,}5 - 4{,}3\,\delta^{18}O + 0{,}14(\delta^{18}O)^2,$$

где t — температура, °С; коэффициент 16,5 выражает температуру принятого стандарта, а коэффициент 4,3 характеризует наклон прямой в графике температура — изотопный состав. Впоследствии ряд исследователей (Тейс, Найдин, 1973; Tarutani et al., 1969) провели сравнение неорганической и биологической шкал и пришли к выводу о хорошем совпадении результатов двух шкал.

В природных условиях изотопный состав кислорода скелетных карбонатов морских организмов зависит кроме температуры от изотопного состава воды и от биологических особенностей организмов.

Наиболее заметно влияние изотопного состава воды («водный фон») сказывается в прибрежных зонах, в которых резко изменяется изотопный состав воды как вследствие испарения, так и в еще большей степени от притока пресных вод, выносимых реками. Последний эффект можно скорректировать по изотопному составу углерода карбонатов. Очевидно, однако, что при изучении палеотемпературных особенностей древних бассейнов необходимо изучать образцы с большой площади бассейнов.

Изотопный состав кислорода скелетных карбонатов различных организмов, обитающих в одних и тех же районах, может сильно различаться. Изучение современных организмов позволило показать, что карбонат кораллов и водорослей формируется в состоянии, далеком от изотопного равновесия с окружающей средой (Keith, Weber, 1965), а во многих других организмах равновесие осуществляется только частично. Интересно, что у иглокожих кальцит панциря сильно обеднен изотопом ^{18}O, в то время как иглы морских ежей содержат кальцит, изотопный состав кислорода которого близок к равновесному с окружающей средой.

Наиболее пригодными для палеотемпературных определений оказались многие виды моллюсков и фораминифер, а также брахиоподы и серпулиды. Но и при их использовании приходится учитывать, что различные виды организмов могут накапливать в своих скелетах кальцит в разные периоды года, т. е. при разной температуре. Следует также учитывать и минералогическую неоднородность органогенных карбонатов (состоят ли они из арагонита или кальцита), что также влияет на изотопный состав кислорода. Все изложенное выше, а также и другие сложности карбонатного палеотермометра заставляют искать другие кислородсодержащие минералы, пригодные для такой цели.

Сульфаты оказались непригодными для палеотемпературных определений уже потому, что их кислород очень устойчив к изотопному обмену с водой — время полного обмена для иона сульфата при обычных температурах исчисляется десятками и сотнями тысяч лет. Даже сульфаты, участвующие в бактериальной редукции, не обменивают свой кислород с водой, о чем можно судить по накоплению в них тяжелого изотопа ^{18}O по мере уменьшения их содержания.

Фосфаты в обычных условиях обладают малой способностью обменивать свой кислород с водой. Однако при участии фосфатов в биологическом цикле их кислород под воздействием ферментов обменивается с кислородом воды. Так, А. Лонжинелли (Longinelli, 1966), исследовав кислород фосфатов и карбонатов в современных организмах — моллюсках, брахиоподах,

иглокожих и др.,— установил прямую зависимость между изотопным составом кислорода фосфатов и температурой, вычисленной по изотопному составу кислорода карбонатов. Малая распространенность фосфатного термометра объясняется методическими трудностями: малые содержания фосфатов в скелетных образованиях затрудняют подбор необходимого количества образца, а также выделение из них фосфатов.

В последнее время пристальное внимание уделяется изучению силикатов как для целей палеотермометрии, так и для выяснения особенностей

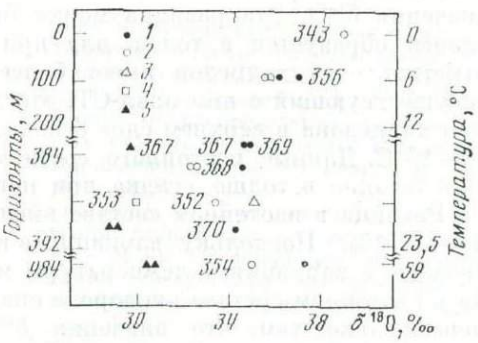


Рис. 18.13. Вариации изотопного состава кислорода в кремнеземе в зависимости от глубины его залегания и температуры осадков (Кнаут, Эпштейн, 1975)

Образцы отобраны на четырех станциях Тихого океана и одной — Карибского моря (образец 370); цифры у точек — номера образцов;
1 — опал;
2 — кремнистый сланец;
3 — халцедон;
4 — друза кварца;
5 — кальцит

формирования кремней в морских осадках. Возможность широкого использования биогенного кремнезема в палеотермометрии в настоящее время ограничивается из-за трудности отделения воды от SiO_2, что приводит к плохой воспроизводимости результатов.

К. Моппер и Г. Гарлик (Mopper, Garlick, 1971) исследовали кремнезем радиолярий из современных отложений экваториальных и арктических районов Тихого океана и показали, что значение $\delta^{18}O$ биогенного кремнезема в осадках обоих районов в слое глубиной 120 *см* варьирует незначительно ($\pm 1^0/_{00}$) около величины $38^0/_{00}$. Такое высокое содержание изотопа ^{18}O, несомненно, указывает на установление изотопного равновесия кислорода, кремнезема и воды. В образцах осадков из экваториального района в самом поверхностном слое толщиной 1,5 *см* значения $\delta^{18}O$ кремнезема на $1{,}5^0/_{00}$ ниже, чем на глубине 5—10 *см*. Это связано скорее с формированием поверхностных радиолярий в более холодной воде, чем нижележащих радиолярий, нежели с диагенетической перекристаллизацией кремнезема в более холодной воде.

Аутигенный кремнезем осадков в процессе диагенеза претерпевает ряд превращений. Бóльшая часть кремнезема в глубоководные осадки попадает в форме радиолярий, диатомовых и пр. Эта биогенная форма находится в аморфном виде и называется опал-А. После захоронения опал-А частично растворяется иловыми водами и переосаждается в виде почти аморфного кремнезема, называемого опалом-СТ. Со временем опал-СТ перекристаллизуется в микрокварц. Порода, содержащая этот кремнезем, называется кремнистым сланцем. Предполагается, что халцедон образуется за счет роста микрокристаллического кварца в пустотах.

Вариации изотопного состава кислорода в различных формах кремнезема и в кальците из кернов DSDP были изучены Л. Кнаутом и С. Эпштейном (Knauth, Epstein, 1975). Результаты показаны на рис. 18.13, где кроме глубины залегания образцов в осадках дана температурная шкала, рассчитанная на основании предположения, что температура придонной воды равна 0°С, а геотермальный градиент равен 0,06 *град/м*. Большинство образцов отобрано из отложений среднего эоцена, только образец 356 предста-

вляет осадки мела. Заметим, что значение $\delta^{18}O$ радиолярий, отобранных на глубине 190 *м* от поверхности осадков, имеет величину $+35{,}8‰$.

Изотопный состав кислорода кремнезема в двух его формах на глубине и поверхности осадков практически идентичен. Эти данные позволяют полагать, что опал-CT образуется в самом поверхностном слое осадков при невысоких температурах, возможно, при температуре придонной воды, и изотопный состав опала-CT сохраняется неизменным при повышенной температуре, по крайней мере при температуре 60° С. Сосуществующий с опалом-CT кремнистый сланец во всех случаях показывает более низкие значения $\delta^{18}O$. Эта разница может быть обусловлена тем, что кремнистый сланец образуется в толще ила при повышенной температуре. Интересно отметить, что халцедон имеет более положительные величины $\delta^{18}O$, чем сосуществующий с ним опал-CT; это должно свидетельствовать об образовании халцедона в верхнем слое осадка, где температура не поднималась выше 10—15° С. Данные изотопного состава для друз кварца указывают на их образование в толще осадка при повышенных температурах.

Разница в изотопном составе кислорода опала-CT и кальцита составляет $5{,}4—6{,}5‰$. Поскольку вариации в изотопном составе кислорода кальцита связаны с вариациями температуры морской воды, такая постоянная разница в изотопном составе кислорода опала-CT и карбоната может быть обусловлена только тем, что значения $\delta^{18}O$ в опале-CT также контролируются температурой морской воды.

Таким образом, анализ изотопного состава кислорода в разного типа минералах может дать информацию об их происхождении и температурных условиях накопления осадков.

Акаемов С. Т., Пастухова М. В., Тенюков В. А., Ясаманов Н. А. 1975. Время и условия образования бокситов латеритных покровов экваториальной зоны Земли.— В кн.: Проблемы генезиса бокситов. М., «Наука».

Алекин О. А., Бражникова Л. В. 1964. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука».

Алексеев Ф. А. 1974. О зональности нефтегазообразования в земной коре по данным изотопных исследований.— Геология нефти и газа, № 4.

Алексеев Ф. А., Лебедев В. С. 1975. Изотопный состав углерода, углекислого газа и метана донных осадков Черного моря.— В кн.: Рассеянные газы и биохимические условия осадков и пород. М., изд. ОНТИ ВНИИГГ.

Алексеев Ф. А., Лебедев В. С., Овсянников В. М. 1973. Изотопный состав углерода газов биохимического происхождения. М., «Недра».

Андрусов Н. И. 1890а. Предварительный отчет об участии в черноморской глубоководной экспедиции 1890 г.— Изв. Имп. Рус. геогр. о-ва, 26.

Андрусов Н. И. 1890б. О необходимости глубоководных исследований в Черном море.— Изв. Имп. Рус. геогр. о-ва, 26.

Андрусов Н. И. 1892. Некоторые результаты экспедиции «Черноморца». К вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря.— Изв. Имп. Рус. геогр. о-ва, 28.

Андрущенко П. Ф., Скорнякова Н. С. 1967. Состав, строение и особенности образования железо-марганцевых конкреций Тихого океана. В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., «Наука».

Артемьев В. Е. 1976. Углеводы в водах и донных осадках океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Архангельский А. Д., Страхов Н. М. 1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд-во АН СССР.

Баас Беккинг Л. Г., Каплан И. Р., Мур Д. 1963. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ.

Багин В. И., Багина О. А., Богданов Ю. А., Гендлер Т. С., Лебедев А. И., Лисицын А. П., Печерский Д. М. 1975. Железо в рудоносных осадках депрессии Бауэр и Восточно-Тихоокеанского поднятия.— Геохимия, № 3.

Багиров В. И., Зорькин Л. М. 1974. Новые данные о распределении углеводородных газов в четвертичных отложениях Каспийского моря.— Геология нефти и газа, № 12.

Балашов Ю. А., Лисицын А. П. 1968. Миграция редкоземельных элементов в океане.— В кн.: Океанологические исследования (результаты исследований по международным геофизическим проектам, № 18). М., «Наука».

Балашов Ю. А., Туранская Н. В., Братишко Р. Х. 1974. Зональность распределения редкоземельных элементов в океанах.— Геохимия, № 5.

Батурин Г. Н. 1969. Аутигенные фосфоритовые конкреции в современных осадках шельфа юго-западной Африки.— Докл. АН СССР, 189, № 6.

Батурин Г. Н. 1971. Происхождение фосфоритовых конкреций в современных осадках океанских шельфов.— Тезисы I Международного геохимического конгресса. М., изд. ВИНИТИ.

Батурин Г. Н. 1973. Генезис фосфоритов шельфа юго-западной Африки.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 95.

Батурин Г. Н. 1975. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат.

Батурин Г. Н. 1978. Фосфориты на дне океанов. М., «Наука».

Батурин Г. Н., Безруков П. Л. 1971. Фосфориты на дне океанов.— В кн.: История мирового океана. М., «Наука».

Батурин Г. Н., Блисковский В. З. 1974. Редкие элементы в костном фосфате со дна океана.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Батурин Г. Н., Коченов А. В., Петелин В. П. 1970. Фосфоритообразование на шельфе юго-западной Африки.— Литол. и полезн. ископ., № 3.

Батурин Г. Н., Шишкина О. В. 1973. Поведение фтора в процессе фосфоритообразования в океане.— Океанология, 13, вып. 4.

Башарина Л. А. 1966. Экгаляция базальтовых и андезитовых лав камчатских вулканов.— В кн.: Современный вулканизм, т. 1. М., «Наука».

Безруков П. Л. 1955. Распределение органического вещества в осадках Охотского

моря.— Докл. АН СССР, **103**, № 2.
Безруков П. Л. 1960. Донные отложения Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **32**.
Безруков П. Л., Андрущенко П. Ф. 1972. Железо-марганцевые конкреции Индийского океана.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 7.
Безруков П. Л., Андрущенко П. Ф. 1973. К геохимии железо-марганцевых конкреций Индийского океана.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 9.
Безруков П. Л., Мурдмаа И. О. 1971. Осадочные формации океанов.— В кн.: История мирового океана. М., «Наука».
Безруков П. Л., Петелин В. П., Скорнякова Н. С. 1970а. Минеральные ресурсы океана.— В кн.: Тихий океан. Осадконакопление, кн. 2. М., «Наука».
Безруков П. Л., Петелин В. П., Алексина И. А. 1970. Типы осадков, их распределение и состав.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 1. М., «Наука».
Безруков П. Л., Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Мурдмаа И. О., Зенкевич Н. А. 1976. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М., «Наука».
Беляев С. С., Иванов М. В. 1975. Радиоизотопный метод определения интенсивности бактериального метанообразования.— Микробиология, **44**, № 1.
Беляев С. С., Иванов М. В., Чеботарев Е. И., Леин А. Ю. 1976. Распространение сапрофитных бактерий в различных типах донных осадков тропической зоны Тихого океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».
Беляев С. С., Лауринавичус К. К., Иванов М. В. 1975. Определение интенсивности процесса микробиологического окисления метана с использованием $^{14}CH_4$.— Микробиология, **44**, № 3.
Беляев С. С., Финкельштейн З. И. 1976. Анаэробные газообразующие бактерии в грунтах Калифорнийского залива и прибрежных районов Тихого океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».
Беляева Н. В. 1969. Планктонные фораминиферы в поверхностном слое осадков северной половины Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Микрофлора и микрофауна в современных осадках Тихого океана. М., «Наука».
Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А. 1971. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов.— В кн: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
Богоров В. Г. 1967. Биологическая трансформация и обмен энергии и вещества в океане.— Океанология, **7**, вып. 5.
Богоров В. Г. 1971. О количестве вещества в живых организмах Мирового океана.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
Богоров В. Г. 1974. Планктон Мирового океана. М., «Наука».
Богоров В. Г., Виноградов М. Е., Воронина Н. М., Канаева И. П., Султо И. А. 1968. Распределение биомассы зоопланктона в поверхностном слое Тихого океана.— Докл. АН СССР, **182**, № 5.
Богоявленский А. Н. 1961. Гидрохимические исследования.— Труды Сов. Антарктич. экспед., вып. 19.
Богоявленский А. Н. 1966. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океанах.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».
Богоявленский А. Н., Шишкина О. В. 1971. Основные черты гидрохимии перуано-чилийского района.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 89.
Бордовский О. К. 1964. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра».
Бострём К., Фаркуарсон Б., Эйл У. 1973. Подводные горячие растворы как один из источников вещества осадков активных подводных хребтов.— I Международный геохимический конгресс. Доклады. Осадочные процессы, т. 4, кн. 1. М., изд. ВИНИТИ.
Бронгерсма-Сандерс М. 1957. Массовая гибель организмов в море.— Амер. геол. о-во. Учен. зап., **1**, вып. 67. М., изд. ОНТИ ВИМС, МГ и ОН СССР, 1961.
Бруевич С. В. 1953. К геохимии кремния в море.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 4.
Бруевич С. В. 1956. К химии осадков Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **17**.
Бруевич С. В. 1973. Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **63**.
Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1940а. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия в связи с характеристикой грунтов.— Докл. АН СССР, **27**, № 6.
Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1940б. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия.— Докл. АН СССР, **27**, № 6.
Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1958. К химии осадков Берингова моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **26**.
Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1960. К химии осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **42**.
Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1964. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **67**.
Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1966. Биогенные элементы.— В кн.: Тихий океан. Химия Тихого океана. М., «Наука».
Бруевич С. В., Кулик Е. З. 1967. О причинах понижения щелочного резерва грунтовых растворов глубоководных океанских осадков.— Геохимия, № 4.

Булашевич Ю. П. 1974. Гелиевая и аргоновая съемка для изучения тектоники шельфа и океанического ложа.— Геохимия, № 2.

Бурков В. А. 1968. Циркуляция вод.— В кн.: Тихий океан. Гидрология Тихого океана, т. 2. М., «Наука».

Бурков В. А. 1972. Тихий океан. Общая циркуляция вод Тихого океана, т. 10. М., «Наука».

Буткевич В. С. 1928. Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы.— Труды Морск. науч. ин-та, 3, вып. 3.

Буткевич В. С. 1932. Методика бактериологического исследования и некоторые данные по распределению бактерий в воде и грунтах Баренцова моря.— Труды Гос. океанограф. ин-та, 2.

Буткевич В. С. 1938. О бактериальном населении Азовского и Каспийского морей. — Микробиология, 7, вып. 9—10.

Бутузова Г. Ю. 1969а. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Бутузова Г. Ю. 1969б. Современный вулканогенно-осадочный железо-рудный процесс в кальдере вулкана Санторин (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков.— Труды ГИН АН СССР вып. 194.

Бутузова Г. Ю., Лисицына Н. А., Градусов Б. П. 1976. Аутигенный монтмориллонит в донных осадках ст. 655 к югу от Калифорнийского залива.— Докл. АН СССР, **231**, № 2.

Валяшко М. Г., Гурский Ю. П., Быкова В. С., Павлова Г. А., Демина Л. А. 1973. Физико-химическая характеристика осадков, биогенные элементы и бор в иловых отложениях северо-западной части Тихого океана. — В кн.: Комплексные исследования природы океана, вып. 4. Изд-во МГУ.

Варенцов И. М. 1975. Геохимические аспекты формирования железо-марганцевых руд в современных шельфовых морях.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука».

Вебер В. В. 1973. Нефтеносные свиты и их современные аналоги.— Труды ВНИГИ, вып. 128. М., «Недра».

Вебер В. В., Сазонов М. Л., Морозова С. Н., Гершанович Л. Е. 1974. Генерация газообразных углеводородов в современных осадках Перуанского района Тихого океана.— Геология нефти и газа, № 10.

Ведерников В. И., Стародубцев Е. Г. 1971. Первичная продукция и хлорофилл в юго-восточной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 89.

Винберг Г. Г. 1960. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР.

Виноградов А. П. 1939. Иод в морских илах.— Труды биогеохим. лаб. АН СССР, № 5. М., Изд-во АН СССР.

Виноградов А. П. 1954. Геохимия изотопов.— Вестник АН СССР, № 5.

Виноградов А. П. 1959. Химическая эволюция Земли.— Первое чтение им. В. И. Вернадского, 30 марта 1959 г. М., Изд-во АН СССР.

Виноградов А. П. 1964. Газовый режим Земли.— В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., «Наука».

Виноградов А. П. 1967. Введение в геохимию океана. М., «Наука».

Виноградов А. П., Гриненко В. А. 1964. Причины значительной дисперсии изотопного состава серы осадочных пиритов.— В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., «Наука».

Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. 1962. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря.— Геохимия, № 10.

Влодавец В. И. 1966. Вулканическая деятельность на Земле в историческое время.— В кн.: Современный вулканизм, т. 1. М., «Наука».

Волков И. И. 1959а. Определение различных форм соединений серы в морских осадках.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 33.

Волков И. И. 1959б. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, **126**, № 1.

Волков И. И. 1960. Распределение свободного сероводорода в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, **134**, № 3.

Волков И. И. 1961а. О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращения в осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **50**.

Волков И. И. 1961б. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **50**.

Волков И. И. 1961в. О закономерностях образования и превращения серы в осадках Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.

Волков И. И. 1964. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **67**.

Волков И. И. 1973а. Основные закономерности распределения химических элементов в толще глубоководных осадков Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Волков И. И. 1973б. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **63**.

Волков И. И. 1975. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна).— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука».

Волков И. И. 1976. Некоторые геохимические проблемы микробиологических процессов при диагенезе современных морских осадков.— В кн.: Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов. Изд. НЦБИ АН СССР.

Волков И. И. 1977. К вопросу о механизме образования железо-марганцевых конкреций в современных осадках.— Геохимия, № 6.

Волков И. И., Остроумов Э. А. 1957а. О формах соединений серы в иловых водах осадков Черного моря.— Геохимия, № 4.

Волков И. И., Остроумов Э. А. 1957б. Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, **116**, № 4.

Волков И. И., Остроумов Э. А. 1960. Распределение сульфатов в донных отложениях Тихого океана.— В кн.: *Океанологические исследования.* Сб. статей № 2. М., Изд-во АН СССР.

Волков И. И., Пилипчук М. Ф. 1966. Соединения серы в осадках кислородной зоны Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Волков И. И., Пилипчук М. Ф., Розанов А. Г., Соколов В. С. 1977. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Тирренского моря.— Геохимия, № 3.

Волков И. И., Розанов А. Г., Жабина Н. Н., Фомина Л. С. 1976. Соединения серы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Волков И. И., Розанов А. Г., Жабина Н. Н., Ягодинская Т. А. 1972. Сера в тихоокеанских осадках к востоку от Японии.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Волков И. И., Розанов А. Г., Соколов В. С. 1973. Окислительно-восстановительные процессы диагенеза осадков северо-западной части Тихого океана.— I Международный геохимический конгресс. Осадочные процессы, т. 4, кн. 2. М., изд. ВИНИТИ.

Волков И. И., Розанов А. Г., Соколов В. С. 1975. Формы железа, марганца и серы в осадках Тирренского моря.— В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М., изд. Ин-та океанологии АН СССР.

Волков И. И., Розанов А. Г., Ягодинская Т. А. 1971. Микроконкреции пирита в осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, **197**, № 1.

Волков И. И., Севастьянов В. Ф. 1968. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука».

Волков И. И., Севастьянова Е. С., Ягодинская Т. А. 1974. Фосфор в осадках северо-западной части Тихого океана.— Геохимия, № 9.

Волков И. И, Соколов В. С. 1970. Германий в железо-марганцевых конкрециях современных осадков.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Волков И. И., Соколов В. С., Соколова Е. Г., Пилипчук М. Ф. 1974. Редкие и рассеянные элементы в осадках северо-западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Волков И. И., Соколов В. С., Фомина Л. С. 1979. Реакционноспособные формы элементов в осадках океана.— В кн.: Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М., «Наука».

Волков И. И., Тихомирова А. А. 1966. Формы железа в отложениях кислородной зоны Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Волков И. И., Фомина Л. С. 1967. Редкоземельные элементы в осадках и марганцевых конкрециях океана.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Волков И. И., Фомина Л. С. 1972. Роль сульфидов железа при накоплении микроэлементов в осадках Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Волков И. И., Фомина Л. С. 1973. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана.— Геохимия, № 11.

Волков И. И., Фомина Л. С., Ягодинская Т. А. 1976. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана на разрезе атолл Уэйк—побережье Мексики.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Волковинский В. В., Зернова В. В., Семина Г. И., Суханова И. Н., Мовчан О. А., Сенина Л. В., Тархова И. А. 1972. Распределение фитопланктона в Мировом океане.— Промысловая океанология и подводная техника. Сер. 9, вып. 3.

Галимов Э. М. 1968а. Геохимия изотопов углерода. М., «Недра».

Галимов Э. М. 1968б. Изотопный состав углерода газов земной коры.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 5.

Галимов Э. М. 1973. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., «Недра».

Галимов Э. М., Багиров В. И., Кузнецова Н. Г. 1971. Изотопный состав углерода органического вещества донных осадков Среднего Каспия.— Геохимия, № 6.

Геодекян А. А., Троцюк В. Я., Верховская З. И. 1976. Углеводородные газы донных осадков Охотского моря.— Докл. АН СССР, **226**, № 6.

Геодекян А. А., Троцюк В. Я., Ульмишек Г. Ф. 1976. Особенности нефте- и газообразования под дном акваторий.— В кн.: Горючие ископаемые. М., «Наука».

Геодекян А. А., Верховская З. И., Судьин А. В., Троцюк В. Я. 1977. Углеводородные газы, аргон, гелий и азот в водах и донных осадках Северной Атлантики, Норвежском и Гренландском морях.— В кн.: Исландия и Срединно-Атлантиче-

ский хребет. Строение дна океана. М., «Наука».

Гершанович Д. Е., Горшкова Т. И., Конюхов А. И. 1974. Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука».

Глаголева М. А. 1959. Формы миграции элементов в речных водах. В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.

Глаголева М. А. 1972. Закономерности изменения химического состава железо-марганцевых конкреций северо-западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Глаголева М. А. 1979. Элементы железо-марганцевой группы.— В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М., «Наука».

Глаголева М. А., Волков И. И., Соколов В. С., Ягодинская Т. А. 1975. Химические элементы в осадках Тихого океана на разрезе от Гавайских островов до побережья Мексики.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Глаголева М. А., Коннов В. А., Парахони Ю. П., Ягодинская Т. А. 1976. Химические элементы в осадках северо-восточной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Глаголева М. А., Туровский Д. С. 1975. К геохимии осадков Каспийского моря.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Гоготова Г. И., Галимов Э. М., Иванов М. В. 1973. Фракционирование изотопов углерода в процессе роста Ectothiorodospira shaposhnikovi. — Докл. АН СССР, **208**, № 2.

Гордеев В. В. 1974. Микроэлементы во взвеси и воде центральной и юго-восточной частей Тихого океана. Автореф. канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.

Горшкова Т. И. 1931. Химико-минералогическое исследование осадков Баренцева и Белого морей.— Труды Гос. океаногр. ин-та **1**, вып. 2—3.

Горшкова Т. И. 1957. Осадки Карского моря.— Труды Всес. гидробиол. о-ва, вып. 8.

Горшкова Т. И. 1961. Осадки Рижского залива.— Труды научно-иссл. ин-та рыб. хоз-ва СНХ Латв. ССР, **3**.

Горшкова Т. И. 1963. Донные отложения Балтийского моря.— Baltica, **5**, вып. 1.

Горшкова Т. И. 1967. Марганец в донных отложениях северных морей.— В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М., «Наука».

Грамм-Осипов Л. М., Репечка М. А., Волкова Т. И., Плисс С. Т., Черных В. Н. 1973. К геохимии осадков Японского моря.— В кн.: Вопросы геологии Японского моря. Владивосток, изд. ДВНЦ АН СССР.

Гриненко В. А., Галимов Э. М. 1965. Геохимия изотопов углерода в коре выветривания известняков.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука».

Гриненко В. А., Гриненко Л. Н. 1974. Геохимия изотопов серы М., «Наука».

Дадашев Ф. Г. 1963. Углеводородные газы грязевых вулканов Азербайджана. Баку, «Азернешр».

Данюшевская А. И., Глебовская Е. А., Рогозина Е. А., Шпатов Е. П. 1973. Геохимические исследования органического вещества осадков шельфа Баренцева моря.— Геология нефти и газа, № 1.

Дзоценидзе Г. С. 1969. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М., «Недра».

Донцова Е. И. 1970. Изотопный обмен кислорода в процессе образования пород.— Геохимия, № 8.

Емельянов Е. М. 1973а. Распределение и состав илов на шельфе юго-западной Африки.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **95**.

Емельянов Е. М. 1973б. Состав слабо фосфатных и фосфатных осадков шельфа юго-западной Африки.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **95**.

Емельянов Е. М. 1975а. Органическое вещество в осадках Атлантического океана.— Докл. АН СССР, **216**, № 1.

Емельянов Е. М. 1975б. Fe, Mn и Ti в осадках Атлантического океана.— Литол. и полезн. ископ., № 3.

Емельянов Е. М., Лисицын А. П., Кошелев Б. А. 1971. Распределение и состав карбонатов в верхнем слое осадков Атлантического океана.— Докл. АН СССР, **196**, № 1.

Емельянов Е. М., Харин Г. С. 1974. Минеральный и химический состав донных осадков Срединно-Атлантического хребта.— В кн.: Исследования по проблеме рифтовых зон океана, т. 3. М., «Наука».

Еременко Н. А., Панкина Р. Г., Ботнева Т. А., Максимов С. П., Мехтиева В. Л., Ивлева А. А. 1974. Стабильные изотопы в геохимии нефти. М., «Недра».

Ефимова Е. И. 1964. Исследование радиоактивности и возраста железо-марганцевых конкреций. Автореф. канд. дис. Л., Радиевый ин-т АН СССР.

Жабина Н. Н., Демидова Т. П., Морозов А. А. 1979. Соединения серы в осадках Сомалийской котловины Индийского океана.— Геохимия, № 12.

Жижченко Б. П. 1974. Методы палеогеографических исследований в нефтегазоносных областях. М., «Недра».

Железнова А. А., Руднев П. Б., Окунева Г. А. 1976. Изучение условий спектрального определения бора, марганца, железа аэрозольно-искровым методом. Деп. ВИНИТИ, № 2420.

Житченко Б. П. 1974. Методы палеогеографических исследований в нефтегазоносных областях. М., «Наука».

Жукова А. К. Биомасса микроорганизмов донных осадков Северного Каспия.— Микробиология, 24, вып. 3.

Заварзин Г. А. 1972. Литотрофные микроорганизмы. М., «Наука».

Зайцева Е. Д. 1954а. Биогенные элементы в грунтовых растворах Берингова моря.— Докл. АН СССР, 98, № 6.

Зайцева Е. Д. 1954б. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Берингова моря.— Докл. АН СССР, 99, № 2.

Зайцева Е. Д. 1959. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.

Залманзон Э. С. 1957. Определение некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин. Формы железа.— В кн. Методы изучения осадочных пород, т. 2. М., Госгеолтехиздат.

Зеленов К. К. 1963. Подводный вулканизм и его роль в формировании осадочных пород.— Труды ГИН АН СССР, вып. 81.

Зеленов К. К. 1972. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М., «Наука».

Зелинский Н. Д., Брусиловский Е. М. 1893. О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах.— Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Химия, 25.

Зенкевич Л. А., Филатова З. А., Беляев Г. М., Лукьянова Т. А., Суетова И. А. 1971. Количественное распределение зообентоса в Мировом океане.— Бюл. Моск. о-ва исп. природы. Отд. биол., 76, № 3.

Зорькин Л. М., Багиров В. И. 1974. Газообразные углеводороды в донных осадках Баренцева моря.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 2.

Зякун А. М., Иванов М. В. 1975. Фракционирование стабильных изотопов микроорганизмами.— В кн.: Биохимия и физиология микроорганизмов. Пущино, изд. НЦБИ АН СССР.

Иванов М. В. 1956. Применение изотопов для изучения интенсивности процесса редукции сульфатов в озере Беловодь.— Микробиология, 25, № 3.

Иванов М. В. 1964. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М., «Наука».

Иванов М. В., Гоготова Г. И., Матросов А. Г., Зякун А. П. 1976. Фракционирование изотопов серы фототрофными серобактериями Ectothiorodospira Shaposhnikovii.— Микробиология, 45, № 5.

Иванов М. В., Леин А. Ю., Кашпарова Е. Н. 1976. Интенсивность образования и диагенетического преобразования соединений серы в осадках Тихого океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Иванов М. В., Рыжова В. Н. 1960. Интенсивность образования сероводорода в некоторых грунтах литорали Баренцева моря.— Докл. АН СССР, 130, № 1.

Ильин А. В. 1968. О вертикальных движениях шельфа Атлантического океана в послеледниковое время.— Докл. АН СССР, 182, № 2.

Икорский С. С., Поляков А. И. 1973. Результаты исследования газов в магматических породах рифтовых зон Восточной Африки.— Геохимия, № 6.

Исаева А. Б. 1967. Химический состав железо-марганцевых конкреций Индийского океана.— Литол. и полезн. ископ., № 3.

Исаченко Б. Л. 1914. Исследование над бактериями Северного Ледовитого океана.— Избранные труды, т. 1 (1951). М.— Л., Изд-во АН СССР.

Исаченко Б. Л. 1933. Микроскопический анализ грунтов Азовского и Черного морей.— Зап. гос. гидрол. ин-та, вып. 10.

Исаченко Б. Л. 1937. Микробиологическая характеристика грунтов и воды Карского моря.— Избранные труды, т. 1 (1951). М.— Л., Изд-во АН СССР.

Казаков А. В., Соколова Е. И. 1950. Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система).— Труды Ин-та геол. наук. Сер. геол., вып. 114.

Калугин А. С. 1967. О роли вулканизма и рифов в образовании бокситов геосинклинальных областей.— Литол. и полезн. ископ. № 1.

Книпович Н. М. 1938. Гидрология морей и солоноватых вод. М.— Л., изд. ВНИРО.

Кобленц-Мишке О. И. 1965. Первичная продукция Тихого океана.— Океанология, 5, вып. 2.

Кобленц-Мишке О. И., Волковинский В. В., Кабанова Ю. Г. 1971. Первичная продукция планктона Мирового океана.— В кн.: Программа и методика изучения биоценозов водной среды. М., «Наука».

Колесник К. И. 1938. Микробиологические исследования грунтов южной и средней части Каспийского моря.— Материалы по гидробиологии Каспийского моря, вып. 5. М., Комиссия по комплексному изучению Каспийского моря.

Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. 1968. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука».

Конторович А. Э. 1968. Формы миграции элементов гумидной зоны (по материалам Западной Сибири и других районов).— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука».

Конторович А. Э., Богородская Л. И., Мельникова В. М. 1974. Анаэробные превращения ОВ в древних морских осадках. Изв. АН СССР. Сер. геол., № 9.

Корренс К. У. 1958. Геохимия галогенов.— В кн.: Физика и химия Земли. М., ИЛ.

Красинцева В. В., Шишкина О. В. 1959. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— Докл. АН СССР, **128**, № 4.

Крисс А. Е. 1945. Микроорганизмы восточной части Северного Ледовитого океана.— Микробиология, **14**, вып. 2.

Крисс А. Е. 1959. Морская микробиология (глубоководная). М., Изд-во АН СССР.

Кузнецов С. И., Романенко В. И. 1963. Микробиологическое изучение внутренних водоемов. Лабораторное руководство. М.— Л., «Наука».

Кузнецов Ю. В. 1969. Темпы современного осадкообразования в океане.—Геохимия, № 3.

Кузнецов Ю. В. 1976. Радиохронология океана. М., Атомиздат.

Купцов В. М., Чердынцев В. В. 1969. Продукты распада урана и тория в активном вулканизме СССР.— Геохимия, № 6.

Курносов В. В., Мурдмаа И. О. 1976. Глинистые минералы в современных осадках окраинных морей западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Ларсен Г., Чилингар Дж. 1971. Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир».

Латимер В. 1954. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ.

Лебедев Л. И., Маев Е. Г., Бордовский О. К., Куликова Л. С. 1973. Осадки Каспийского моря. М., «Наука».

Левшунова С. П., Родионова К. Ф. 1971. Легкие углеводороды в современных осадках и древних породах.— Геология нефти и газа, № 7.

Леин А. Ю., Иванов М. В. 1975. Карбонатообразование при диагенезе восстановленных осадков.— Conf. Isotopes im Nature (thesises). Leipzig, DDR Acad. Wiss.

Леин А. Ю., Иванов М. В. 1976. Влияние биогенной углекислоты на изотопный состав диагенетических и эпигенетических карбонатов.— Тезисы докл. VI Всесоюз. симп. по геохим. стаб. изотопов. М., ГЕОХП АН СССР.

Леин А. Ю., Кудрявцев А. И., Матросов А. Г., Зякун А. М. 1976. Изотопный состав соединений серы в осадках Тихого океана.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Леин А. Ю., Сидоренко Г. А., Волков И. И., Шевченко А. Я. 1978. Диагенетические макинавит, мельниковит (грейгит) и пирит в осадках на профиле через Тихий океан и в осадках Калифорнийского залива.— Докл. АН СССР, **238**, № 3.

Линькова Т. И., Лисицын А. П. 1971. Палеомагнитные исследования длинной колонки из западной части Индийского океана.— Докл. АН СССР, **201**, № 2.

Лисицын А. П. 1955. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря.— Докл. АН СССР, **103**, № 2.

Лисицын А. П. 1961. Процессы современного осадкообразования в южной и центральной частях Индийского океана.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.

Лисицын А. П. 1966. Основные закономерности распределения современных кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».

Лисицын А. П. 1969. Распределение остатков карбонатных микроорганизмов во взвеси и в донных осадках.— В кн.: Основные проблемы микропалеонтологии и органогенного осадконакопления в океанах и морях. М., «Наука».

Лисицын А. П. 1970. Аморфный кремнезем в донных осадках Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 2. М., «Наука».

Лисицын А. П. 1971. Скорости современного и древнего осадконакопления в океанах.— Океанология, **11**, вып. 6.

Лисицын А. П. 1973. Скорость современного и древнего осадконакопления в океанах.— I Международный геохимический конгресс. Доклады, т. 4, кн. 1. Осадочные процессы. М., изд. ВИНИТИ.

Лисицын А. П. 1974. Осадконакопление в океанах. М., «Наука».

Лисицын А. П. 1975. Абсолютные массы и закономерности седиментации в океанах.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука».

Лисицын А. П. 1977а. Биогенная седиментация в океанах и зональность.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Лисицын А. П. 1977б. Терригенная седиментация, климатическая зональность и взаимодействие терригенного и биогенного материала в океанах.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Лисицын А. П., Гордеев В. В. 1974. О химическом составе взвеси и воды морей и океанов.—Литол. и полезн. ископ., № 2.

Лисицын А. П., Емельянов Е. М., Ельцина Г. Н. 1977. Карбонаты в современных осадках Атлантического океана, литология и геохимия.— В кн.: Геохимия осадков Атлантического океана. М., «Наука».

Лисицын А. П., Петелин В. П. 1970. Распределение $CaCO_3$ в осадках Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 2. М., «Наука».

Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю., Волков И. И., Глаголева М. А., Соколов В. С. 1975. Влияние гавайского вулканизма на осадконакопление.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука».

Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю., Дворецкая О. А. 1976. Литолого-фациальные типы донных осадков на профиле через Тихий океан.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Лисицына Н. А., Дворецкая О. А. 1972. Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Лисицына Н. А., Дворецкая О. А., Пушкина З. В., Черкасова Е. В. 1973. Распределение элементов гидролизатов Al, Ti, Zr, Ga, Nb и Ta в осадках Северо-Западной котловины Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Логвиненко Н. В. 1976. Бичрок некоторых островов Тихого океана.— В кн.: Литология и палеогеография, № 2, Изд-во ЛГУ.

Логвиненко Н. В., Ремизов И. Н. 1967. Строение пляжей Азовского моря и косая слоистость пляжевого типа.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Логвиненко Н. В., Волков И. И., Соколова Е. Г. 1972. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана.— Докл. АН СССР, **203**, № 1.

Логвиненко Н. В., Романкевич Е. А. 1973. Современные осадки Тихого океана у берегов Перу и Чили.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Лопатин Г. В. 1950. Эрозия и сток наносов.— Природа, № 7.

Лопатин Г. В. 1952. Наносы рек СССР (образования и переносы). М., Географгиз.

Лубченко И. Ю. 1973. Свинец в осадках современных водоемов.— Автореф. канд. дис. М., ГИН АН СССР.

Лубченко И. Ю., Белова И. В. 1973. Миграция элементов в речных водах.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Лукашин В. Н. 1974. Распределение микроэлементов в Индийском океане. Автореф. канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.

Любимова Е. М. 1959. Мышьяк в воде Черного моря.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, **16**.

Макагон Ю. Ф., Трофимук А. А., Царев В. П., Черский Н. В. 1973. Возможности образования газогидратных залежей природных газов в придонной зоне морей и океанов.— Геология и геофизика, № 4.

Мархинин Е. К. 1967. Роль вулканизма в формировании земной коры (на примере Курильской островной дуги). М., «Наука».

Мархинин Е. К., Сапожникова А. М. 1962. О содержании Ni, Co, Cr, V и Cu в вулканических породах Камчатки и Курильских островов.— Геохимия, № 4.

Менард Г. У. 1966. Геология дна Тихого океана. М., «Мир».

Меро Дж. 1969. Минеральные богатства океана.— М., «Прогресс».

Мехтиев Ш. Ф., Карус Е. В., Багиров В. И., Гаджи-Касумов А. С., Дадашев Ф. Г., Зорькин Л. М., Таминский В. Г. 1974. О взаимосвязи интенсивности газового дыхания с тектонической активностью регионов.— Изв. вузов. Нефть и газ, № 12.

Мехтиева В. Л. 1964. Изучение изотопного фракционирования серы при ее бактериальном окислении культурой.— Геохимия, № 1.

Мехтиева В. Л. 1974. Изотопный состав серы водорастворимых сульфатов и живых организмов из Азовского моря.— В кн.: Тезисы докладов шестой научной конференции по химии моря. М., «Наука».

Мехтиева В. Л., Кондратьев Р. М., Чурмантеева М. Н. 1964. Фракционирование стабильных изотопов серы в процессе бактериальных окислительно-восстановительных реакций.— В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., «Наука».

Мехтиева В. Л., Панкина Р. Г. 1968. Изотопный состав серы водной растительности и сульфатов водоемов.— Геохимия, № 6.

Мигдисов А. А., Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Гурвич Е. Г., Лебедев А. И., Лукашин В. Н., Гордеев В. В., Гирин Ю. И., Соколова Е. Г. 1979. Геохимия металлоносных осадков.— В кн.: Металлоносные осадки юго-восточной части Тихого океана. М., «Наука».

Мигдисов А. А., Гриненко В. А., Черковский С. Л. 1974. Зависимость изотопного состава серы гумидных осадков от условий их образования.— Геохимия, № 10.

Михайлов А. С. 1968. Степень насыщения морской воды фосфатами по данным физико-химических расчетов.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Мицкевич И. Н., Крисс А. Е., 1971. Микрофлора грунтов Перуано-Чилийской впадины в Тихом океане.— Микробиология, **40**, вып. 1.

Моисеев П. А. 1969. Биологические ресурсы Мирового океана. М., «Пищевая промышленность».

Монин А. С. 1977. История Земли. Л., «Наука».

Монин А. С., Каменкович В. М., Корт В. Г. 1974. Изменчивость Мирового океана. Л., Гидрометеоиздат.

Морозов Н. И. 1968. К геохимии щелочных элементов в морских осадках.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Муравьев В. И. 1974. О глинообразовании в океанических осадках юго-западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Мурдмаа И. О. 1971. Осадкообразование в современных геосинклинальных областях Тихоокеанского пояса.— В кн.: История Мирового океана. М., «Наука».

Невесский Е. Н. 1949. Литифицированные ракушечники и известковые пески некоторых участков побережья Черного и Каспийского морей.— Труды ин-та океанологии, 4.

Нестерова И. Л. 1960. Формы миграции элементов в р. Оби.— Геохимия, № 3.

Нечаева Н. Б. 1933. Микробиологические исследования Финского залива.— Исследование морей СССР, вып. 18.

Никитин Д. И., Кузнецов С. И. 1967. Применение электронной микроскопии

для изучения водной микрофлоры.— Микробиология, 36, вып. 5.
Николаев Д. С., Ефимова Е. И. 1963. К вопросу определения возраста железо-марганцевых конкреций Индийского и Тихого океанов.— Геохимия, № 7.
Николаев Д. С., Ефимова Е. И. 1965. К вопросу о формах нахождения радиоактивных элементов в железо-марганцевых конкрециях.— Радиохимия, № 5.
Новожилова М. И. 1973. Микробиология Аральского моря. Алма-Ата, «Наука».
Образование осадков в современных водоемах. 1954. М., Изд-во АН СССР.
Оникси Х., Санделл Э. 1959. Геохимия мышьяка.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., ИЛ.
Осницкая Л. К., Лямбина В. А. 1959. Бактериальное население Северного Каспия и его зависимость от речных стоков.— Труды совещания по проблемам внутренних вод. М.— Л., Изд-во АН СССР.
Остроумов Э. А. 1953а. Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 7.
Остроумов Э. А. 1953б. О формах соединений серы в отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 7.
Остроумов Э. А. 1954. Марганец в донных отложениях Охотского моря.— Докл. АН СССР, 97, № 2.
Остроумов Э. А. 1957. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 22.
Остроумов Э. А., Волков И. И. 1960. О формах соединений серы в донных отложениях Тихого океана у Новой Зеландии.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 42.
Остроумов Э. А., Волков И. И. 1963. Сульфаты в морских иловых отложениях.— Литол. и полезн. ископ., № 3.
Остроумов Э. А., Волков И. И. 1964. Сульфаты в донных отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67.
Остроумов Э. А., Волков И. И. 1970. Соединения серы в осадках Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, т. 2. М., «Наука».
Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С. 1961. Распределение форм соединений серы в донных отложениях Черного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.
Остроумов Э. А., Фомина Л. С. 1959. Соединения серы в отложениях Марианской впадины.— Докл. АН СССР, 126, № 2.
Остроумов Э. А., Фомина Л. С. 1960. О формах соединений серы в донных отложениях северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 32.
Остроумов Э. А., Шилов В. М. 1958. Распределение сернистого железа и сероводорода в донных отложениях северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 27.
Остроумов Э. А., Кулумбегашвили В. А. 1977. Тиосульфаты и сульфиты в иловых водах осадков западной части Индийского океана.— Докл. АН СССР, 233, № 1.
Павлова Г. А., Шишкина О. В. 1973. Распределение иода в осадках и накопление его в иловых водах в процессе их метаморфизации.— Геохимия, № 7.
Перельман А. И. 1968. Геохимия эпигенетических процессов. М., «Недра».
Петелин В. Н. 1957. Минералогия песчано-алевритовых фракций осадков Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 22.
Петелин В. Н., Остроумов Э. А. 1961. Геохимия донных отложений Охотского моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.
Полдерварт А. 1967. Химия земной коры.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ.
Пушкина З. В., Степанец М. И., Черкасова Е. В. 1977. Железо, марганец, медь, никель и ванадий в иловых водах осадков северо-восточной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 3.
Пущаровский Ю. М., Удинцев Г. Б. 1970. Тектоническая карта Тихоокеанского сегмента Земли. М., изд. ГУГК.
Ратеев М. А., Горбунова З. Н., Лисицын А. П., Носов Г. И. 1966. Климатическая зональность размещения глинистых минералов в осадках Мирового океана.— Литол. и полезн. ископ., № 3.
Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. 1970. Методы анализа природных вод. М., «Недра».
Репечка М. А. 1973. Современные донные отложения Японского моря.— В кн.: Вопросы геологии Японского моря. Владивосток, ДВНЦ АН СССР.
Ритман А. 1964. Вулканы и их деятельность. М., «Мир».
Рогозина Е. А., Неручаев С. Г., Успенский В. А. 1974. О месте и условиях проявления главной фазы газообразования в процессе погружения осадков.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 9.
Роде Е. Я. 1952. Кислородные соединения марганца (искусственные соединения, минералы, руды). М., Изд-во АН СССР.
Розанова Т. В. 1976. О керолите, пирротине и троилите в осадках впадины Хесса.— Литол. и полезн. ископ., № 2.
Розанова Е. П. 1974. Бактерии, осуществляющие восстановление соединений серы: видовой состав и экология.— Тезисы «Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов». Пущино, Изд. НЦБИ АН СССР.
Розанов А. Г. 1973. Экспериментальное изучение условий образования низкотемпературных сульфидов железа.— В кн.: Исследования по химии моря. М., «Наука».
Розанов А. Г., Волков И. И., Жабина Н. Н., Ягодинская Т. А. 1971. Серово-

дород в осадках берегового склона северо-западной части Тихого океана.— Геохимия, № 5.

Розанов А. Г., Волков И. И., Соколов В. С., Пушкина З. В., Пилипчук М. В. 1976. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана (соединения железа и марганца).— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Розанов А. Г., Соколов В. С., Волков И. И. 1972. Формы железа и марганца в осадках северо-западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Розенберег Л. А. 1954. Количество бактерий в грунтах Берингова моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 2.

Романенко В. И. 1964. Гетеротрофная ассимиляция CO_2 бактериальной флоры воды.— Микробиология, 33, вып. 4.

Романкевич Е. А. 1970. Органическое вещество в осадках Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 2. М., «Наука».

Романкевич Е. А. 1974а. Биогеохимический состав осадков Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Романкевич Е. А. 1974б. Биоорганический состав взвеси и осадков северо-западной части Тихого океана.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука».

Романкевич Е. А. 1975. Геохимия органического вещества в океане. Автореф. докт. дис. МГУ.

Романкевич Е. А. 1976. Органическое вещество донных осадков к востоку от Японии и его влияние на окислительно-восстановительные процессы.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Романкевич Е. А. 1977. Геохимия органического вещества в океане. М., «Наука».

Романкевич Е. А., Петров Н. В. 1961. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков северо-восточной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 45.

Рубан Е. Л. 1955. Микробиологические процессы в грунтах Восточного Мурмана.— Труды Мурман. биол. станц., № 11.

Самойлов Я. В., Титов А. Г. 1922. Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей.— Труды Геол. и минер. музея Рос. АН, 3, вып. 2.

Севастьянов В. Ф. 1967. Перераспределение As при образовании железо-марганцевых конкреций в отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, 176, № 1.

Севастьянов В. Ф. 1968. Перераспределение химических элементов при окислительно-восстановительных процессах в осадках Средиземного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Севастьянов В. Ф., Волков И. И. 1965. Перераспределение железа и марганца при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Севастьянов В. Ф., Волков И. И. 1966. Химический состав железо-марганцевых конкреций Черного моря.— Докл. АН СССР, 166, № 3.

Семина Г. И. 1963. Фитопланктон центральной части Тихого океана на разрезе по 174° з.д. Ч. II. Количество клеток фитопланктона.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 71.

Сенин Ю. М. 1968. Особенности осадкообразования на шельфе юго-западной Африки.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Сенин Ю. М. 1976. Минеральный и органический фосфор в пóровых водах донных осадков шельфа западной Африки.— Океанология, 16, вып. 6.

Сенин Ю. М., Емельянов Е. М., Лозовая Н. Г 1977. О климатической зональности минерального состава и терригенно-минералогических провинциях донных осадков шельфа западной Африки.— Литол. и полезн. ископ., № 3

Сердобольский И. П. 1950. Влияние почвенных условий на превращение марганца в почвах.— Труды Почвенного ин-та АН СССР, 33.

Сидоренко М. 1901. Петрографические данные по современным отложениям в Хаджибейском лимане и о литологическом составе поверхностных осадков Куяльницко-Хаджибейской пересыпи.— Зап. Новорос. о-ва естествоиспыт., 24, вып. 1.

Скопинцев Б. А. 1948. Об изменении содержания азота (N) и фосфора (P) в терригенных взвешенных частицах в водной среде.— Изв. АН СССР. Сер. геол. и геофиз., 12, № 2.

Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах.— Труды Гос. океанограф. ин-та, 17, 29.

Скопинцев Б. А. 1971. Современные достижения в изучении органического вещества.— Океанология, 11, вып. 6.

Скопинцев Б. А., Любимова Е. М., Тимофеева С. Н. 1964. Изучение минерализации органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях.— Сб. хим.-технол. ин-та в Праге. Технология воды, 8, № 1.

Скопинцев Б. А., Попова Т. П., 1963. Накопление марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря.— Труды ГИН АН СССР, вып. 97.

Скорнякова Н. С. 1964. Рассеянное железо и марганец в осадках Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Скорнякова Н. С. 1970. Рассеянное железо и марганец в осадках Тихого океана.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 2. М., «Наука».

Скорнякова Н. С. 1976а. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана.— В кн.: Железо-мар-

ганцевые конкреции Тихого океана. М., «Наука».

Скорнякова Н. С. 1976б. Рассеянные Fe, Mn, Ti и некоторые малые элементы в осадках, вмещающих железо-марганцевые конкреции.— В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М., «Наука».

Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. 1964. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. 1970. Железо-марганцевые конкреции в Тихом океане.— В кн.: Тихий океан. Осадкообразование, кн. 2. М., «Наука».

Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Фомина Л. С. 1962. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана.— Океанология, 2, вып. 2.

Скорнякова Н. С., Зенкевич Н. Л. 1961. Распределение железо-марганцевых конкреций в поверхностном слое осадков Тихого океана.— Океанология, 1, вып. 1.

Скорнякова Н. С., Зенкевич Н. Л. 1976. Закономерности пространственного распространения железо-марганцевых конкреций.— В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М., «Наука».

Скорнякова Н. С., Мурдмаа И. О. 1968. Литолого-фациальные типы глубоководных пелагических (красных) глин Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Смирнов А. И. 1971. Условия седиментации в Атлантическом океане. М., «Наука».

Соколов В. А. 1971. Геохимия природных газов. М., «Недра».

Сорокин Ю. И. 1962а. Экспериментальные исследования бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи ^{35}S. — Микробиология, 31, вып. 3.

Сорокин Ю. И. 1962б. Микробиологические исследования Черного моря.— Микробиология, 31, вып. 5.

Сорокин Ю. И. 1963. Количественный учет микрофлоры грунтов центральной части Тихого океана.— Океанология, 3, вып. 3.

Сорокин Ю. И. 1964. Роль темновой бактериальной ассимиляции углекислоты в трофике водоемов.— Микробиология, 33, вып. 5.

Сорокин Ю. И. 1970а. Численность и продукция бактерий в воде и донных осадках центральной части Тихого океана.— Докл. АН СССР, 192, № 3.

Сорокин Ю. И. 1970б. Характеристика численности, активности и продукции бактерий в донных осадках центральной части Тихого океана.— Океанология, 10, вып. 6.

Сорокин Ю. И. 1971. О микрофлоре железо-марганцевых конкреций со дна океана.— Микробиология, 40, вып. 3.

Старикова Н. Д. 1956а. Органическое вещество в толще осадков Берингова моря.— Докл. АН СССР, 106, № 3.

Старикова Н. Д. 1956б. Органическое вещество в жидкой фазе современных осадков Охотского моря.— Докл. АН СССР, 108, № 5.

Старикова Н. Д. 1961. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 50.

Старикова Н. Д. 1970. Закономерности вертикального распределения растворенного органического углерода в морских водах и грунтовых растворах морских осадков.— Океанология, 10, вып. 6.

Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. 1973. Аминокислотный состав органического вещества в северо-западной части Тихого океана.— В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».

Старикова Н. Д., Коржикова Л. И., Яблокова О. Г. 1974. Органический углерод, азот, аминокислоты в жидкой и твердой фазах осадков северо-западной части Тихого океана.— Докл. АН СССР, 216, № 2.

Старобинец И. С., Черткова Л. В. 1975. Особенности распределения газов в водах и донных отложениях Черного, Каспийского и Азовского морей. М., изд. ВНИИЯГГ.

Степанов В. Н. 1961. Основные размеры Мирового океана и главнейших его частей.— Океанология, 1, вып. 1.

Степанов В. Н. 1962. Главнейшие специфические черты структуры вод океанов.— Океанология, 2, вып. 1.

Степанов В. Н. 1965. К изучению основных закономерностей структуры вод Мирового океана.— В кн.: Океанологические исследования, № 13. М., «Наука».

Степанов В. Н. 1969. Циркуляция вод в меридиональной плоскости океанов.— Океанология, 9, вып. 3.

Степанов В. Н. 1974. Мировой океан. М., «Знание».

Степанов В. Н., Шагин В. А. 1961. Типы изменения солености воды по вертикали в Мировом океане.— Докл. АН СССР, 136, № 4.

Страхов Н. М. 1947. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 2.

Страхов Н. М. 1951. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 124. Сер. геол., № 4.

Страхов Н. М. 1953. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 5.

Страхов Н. М. 1954. Основные черты питания современных внутриконтинентальных водоемов осадочным материалом.— В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1956. Типы осадочного процесса и формации осадочных пород. Ст. 1, 2.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 5, 8.

Страхов Н. М. 1959. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1960. Основы теории литогенеза, т. 1—2. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1961а. О некоторых закономерностях денудации и переноса осадочного материала на площадях гумидных климатов.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1961б. О значении сероводородного заражения наддонной воды бассейна для аутигенного минералообразования в его осадках.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1962. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1963а. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений.— Литол и полезн. ископ., № 1.

Страхов Н. М. 1963б. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.—Л., Госгеолиздат.

Страхов Н. М. 1965. Типы накопления марганца в современных водоемах и их значение для марганцеворудного процесса.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Страхов Н. М. 1968. К теории геохимического процесса в гумидных зонах.— В кн. Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука».

Страхов Н. М. 1971. Бурение на дне океанов и его значение для познания послерифейского литогенеза.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Страхов Н. М. 1972. Баланс редукционных процессов в Тихом океане.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Страхов Н. М. 1974а. Геохимическая асимметрия тихоокеанских отложений, ее причины и возраст.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Страхов Н. М. 1974б. Локализация рудных накоплений Fe—Mn-стяжений в Тихом океане и ее генетический смысл.— Литол. и полезн. ископ., № 5.

Страхов Н. М. 1976а. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., «Наука».

Страхов Н. М. 1976б. Условия образования конкреционных железо-марганцевых руд в современных водоемах.— Литол. и полезн. ископ., № 1.

Страхов Н. М. 1976в. К вопросу о типах литогенеза в океанском секторе Земли.— Литол. и полезн. ископ., № 6.

Страхов Н. М. 1977а. Существует ли аридный тип литогенеза в океане? — Литол. и полезн. ископ., № 4.

Страхов Н. М. 1977б. Две схемы современного глобального литогенеза и их методология.— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 8.

Страхов Н. М. 1978а. Гидродинамический механизм распределения $C_{орг}$, SiO_2 и $CaCO_3$ в океанских отложениях. Литол. и полезн. ископ., № 1.

Страхов Н. М. 1978б. «Принцип соответствия» Л. А. Зенкевича и его значение для теории океанского осадкообразования.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Страхов Н. М., Белова И. В., Глаголева М. А., Лубченко И. Ю. 1971. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Страхов Н. М., Волков И. И., Лисицына И. А. 1973. К познанию механизма распределения элементов в Северо-Западной котловине Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., № 3.

Страхов Н. М., Залманзон Э. С. 1955. Распределение аутигенно-минералогических форм в осадочных породах и его значение для литологии (к теории диагенеза).— Изв. АН СССР. Сер. геол., № 1.

Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. 1959. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Труды ГИН АН СССР, вып. 23.

Страхов Н. М., Нестерова И. Л. 1968. О влиянии вулканизма на геохимию морских отложений (на примере Охотского моря).— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука».

Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калиненко В. В., Тихомирова Е. С. 1968. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., «Наука».

Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. 1962. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., Изд-во АН СССР.

Тейс Р. В., Найдин Д. П. 1973. Палеотермометрия и изотопный состав кислорода органогенных карбонатов. М., «Наука».

Тектоническая карта Тихоокеанского сегмента Земли. 1970. М., изд. ГУГК.

Тихий океан. Химия Тихого океана. 1966. М., «Наука».

Тихий океан. Осадкообразование, кн. 1,2. 1970. М., «Наука».

Ткаченко Г. Г. 1974. Геология и углеводородные газы донных отложений северо-западного шельфа Черного моря в связи с нефтегазоносностью. Автореф. канд. дис. Одесский гос. ун-т.

Ткаченко Р. И. 1966. Гидротермальное изменение пород и перемещение основных породообразующих компонентов водами вулканического происхождения.— В кн.: Современный вулканизм, т. 1. М., «Наука».

Толмазин Д. М. 1976. Океан в движении. Л., Гидрометеоиздат.

Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. 1975. Ресурсы биогенного метана Мирового океана.— Докл. АН СССР, 225, № 4.

Троцюк В. Я. 1976. Особенности распределения органического углерода в стра-

тисфере под дном морей и океанов.— Докл. АН СССР, **231**, № 1.

Устинов В. И., Гриненко В. А. 1965. Прецизионный масс-спектрометрический метод определения изотопного состава серы. М., «Наука».

Федосов М. В. 1940. Мышьяк в воде Азовского, Черного и Каспийского морей.— Докл. АН СССР, **27**, № 3.

Фербридж Р. У. 1971. Фазы диагенеза и аутигенное минералообразование.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир».

Фомина Л. С., Волков И. И. 1969. Перераспределение редкоземельных элементов при образовании железо-марганцевых конкреций Черного моря.— Докл. АН СССР, **185**, № 1.

Фомина Л. С., Волков И. И. 1970. Редкоземельные элементы в осадках Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 2.

Фридман А. И. 1964. Геологические условия газоносности некоторых медноколчеданных месторождений.— Изв. вузов. Геология и разведка, № 4.

Харвей Х. В. 1948. Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ.

Чеботарев Е. Н., Иванов М. В. 1976. Распространение и активность сульфатредуцирующих бактерий в донных отложениях Тихого океана и Калифорнийского залива.— В кн.: *Биогеохимия диагенеза* осадков океана. М., «Наука».

Чердынцев В. В., Кадыров И. Т., Новичкова Н. В. 1971. Происхождение железо-марганцевых конкреций Тихого океана по данным о радиоизотопах.— Геохимия, № 3.

Черский Н. В., Царев В. П. 1973. О ресурсах природного газа в породах дна морей и океанов.— В кн.: Вопросы энергетики Якутской АССР. Якутск.

Черткова Л. В. 1973. Геохимические исследования газов донных отложений Черного и Каспийского морей. Автореф. канд. дис. М., ВНИИЯГГ.

Черткова Л. В. 1975. Геохимические особенности газового фона осадков (на примере Черного, Каспийского и Азовского морей).— Труды ВНИИГНИ, вып. 169.

Чумаков В. Д. 1961. О содержании взвешенного кремнезема в морской воде.— В кн.: Труды Советской антарктической экспедиции, т. 19. Третья морская экспедиция на д/э «Обь» 1957—1958 гг. М., Изд-во АН СССР.

Чухров Ф. В., Чуриков В. С., Ермилова Л. П., Носик Л. П. 1974. О вариациях изотопного состава серы некоторых природных вод.— Геохимия, № 3.

Шишкина О. В. 1955. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках.— Докл. АН СССР, **105**, № 6.

Шишкина О. В. 1957а. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей.— Докл. АН СССР, **112**, № 3.

Шишкина О. В. 1957б. Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, **116**, № 2.

Шишкина О. В. 1958. О солевом составе иловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **27**.

Шишкина О. В. 1959а. Химический состав иловых вод Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **33**.

Шишкина О. В. 1959б. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.

Шишкина О. В. 1961. Некоторые данные о солевом составе иловых вод Азовского моря.— Океанология, 1, вып. 4.

Шишкина О. В. 1966а. Основной солевой состав иловых вод различных типов осадков.— В кн.: Тихий океан. Химия Тихого океана. М., «Наука».

Шишкина О. В. 1966б. Фтор в иловых водах и осадках океана.— Геохимия, № 2.

Шишкина О. В. 1971. Биогенные элементы в иловых водах и роль обмена в переносе фосфатов в придонные воды.— Докл. АН СССР, **201**, № 3.

Шишкина О. В. 1972. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука».

Шишкина О. В., Батурин Г. Н. 1973. Характерные черты метаморфизации иловых вод осадков юго-восточной Атлантики.— В кн.: *Морские гидрофизические* исследования, № 3 (62). Севастополь, изд. МГИ АН УССР.

Шишкина О. В., Батурин Г. Н., Быкова В. С. 1972. *Фтор в иловых водах и* осадках высокопродуктивных зон океана.— Геохимия, № 8.

Шишкина О. В., Быкова В. С. 1962. К вопросу о химическом составе иловых вод Атлантического океана.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, **25**.

Шишкина О. В., Быкова В. С. 1966. Некоторые данные о физико-химических характеристиках осадков и химии иловых вод Норвежского моря.— В кн.: Исследования в Атлантическом океане (экспресс-информация № 2). Киев, «Наукова думка».

Шишкина О. В., Гордеев В. В., Цветков Г. А., Гирин Ю. П. 1979. Некоторые данные о микроэлементах в иловых водах металлоносных осадков юго-восточной части Тихого океана.— В кн.: *Металлоносные осадки юго-восточной* части Тихого океана. М., «Наука».

Шишкина О. В., Железнова А. А. 1978. Бор в иловых водах донных отложений транстихоокеанского профиля.— Океанология, **18**, вып. 3.

Шишкина О. В., Павлова Г. А. 1973. Иод в фосфоритовых конкрециях и костном фосфате современных осадков шельфа.— Геохимия, № 10.

Шишкина О. В., Павлова Г. А. 1976. Об иловых водах Калифорнийского залива.— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука».

Шишкина О. В., Цветков Г. А. 1978. Выделение иловых вод с применением системы охлаждения.— Океанология, 18, вып. 4.

Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. 1969. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. М., «Наука».

Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. 1973. Преобразование в процессе диагенеза иловых вод Японского желоба.— Океанология, 13, вып. 4.

Шнюков Е. Ф., Рыбалко С. И., Ломаев Н. А., Соботович Э. В., Кутний В. А. 1973. Каламитское поле конкреций (материалы первого рейса НИС «Геохимик»). Киев, Ин-т геохимии и физики минералов АН УССР.

Штеренберг Л. Е. 1971. О некоторых сторонах формирования железо-марганцевых конкреций Рижского залива.— Докл. АН СССР, 201, № 2.

Штеренберг Л. Е., Горшкова Т. И., Наткинас Е. М. 1968. Карбонаты марганца в железо-марганцевых конкрециях Рижского залива.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Штеренберг Л. Е., Дубинина Г. А., Степанова К. А. 1975. Образование Fe—Mn-стяжений уплощенной формы.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука».

Штеренберг Л. Е., Щурина Г. Н. 1974. Глинистые минералы в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана.— Докл. АН СССР, 216, № 14.

Шурко И. И. 1966. Аморфный кремнезем в осадках Северной Атлантики.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».

Ярилова Е. А. 1940. Исследования в области миграции марганца в почвах.— Труды Почвенного ин-та АН СССР, 24.

Abelson P. E., Hoering T. C. 1961. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 47, N 5.

Alexandersson T. 1972. Intragranular growth of marine Aragonite and Mg-calcite: evidence of precipitation from supersaturated sea water.— J. Sediment. Petrol., 42, N 2.

Alexandersson T. 1974. Carbonate cementation in coralline algal modulus in the Skagerrak, North Sea: Biochemical precipitation in undersaturated waters.— J. Sediment. Petrol., 44, N 1.

Almgren T. L., Danielsson L. G., Dyrssen D., Johannson T., Nyquist G. 1975. Release of inorganic mater from sediments in a stagnant basin.— Thalassia jugosl., 11.

Arrhenius G. 1963. Pelagic sediments.— In: The sea, v. 3. New York, Wiley — Intersci., p. 655—727.

Arrhenius G. 1967. Deep sea sedimentation: a critical review of U. S. work.— Trans. Amer. Geophys. Union, 48.

Arrhenius G., Mero D., Korkish J. 1964. Origin of oceanic manganese minerals.— Science, 144, N 3815.

Atkinson L. P., Richards F. A. 1967. The occurrence and distribution of methane in the marine environment.— Deep-Sea Res., 14, N 6.

Baas-Becking L. 1956. Biological processes in the estuarine environment. VI. The state of the iron in the estuarine mud iron sulphides.— Proc. Kon. ned. acad. wetensch., 59, N 3.

Bansemir K. 1969. Bacteriologische Untersuchungen von Wasser und Sedimenten aus dem Gebiet der Island.— Färöer Schwelle.— Ber. Dtsch. wiss. Kommis. Meeresforsch., 20, H. 3/4.

Barnes S. S., Dymond J. R. 1967. Rates of accumulation of ferromanganese nodules.— Nature, 213, № 5082.

Bavendamm W. 1932. Die microbiologische Kalkfällung in der tropischen See.— Arch. Microbiol., 3.

Beijerink M. W. 1895. La Spirillum desulfuricans, agent de la reduction des sulfates.— Arch. neerl. sci. exactes et natur., 2.

Bender M., Brocker W., Gornits V. et al. 1971. Geochemistry of three cores in East Pacific rise.— Earth and Planet. Sci. Lett., 12, N 4.

Bender M. L., Ku T. L., Broecker W. S. 1966. Manganese nodules: their evolution.— Science, 151, № 3708.

Bender M., Ku T. L., Broecker W. 1970. Accumulation rates of manganese in pelagic sediments and nodules.— Earth and Planet. Sci. Lett., 8, № 2.

Bender M., Schulz C. 1969. Distribution of trace metals in cores from a traverse across the Indian Ocean.— Geochim. et cosmochim. acta, 33, № 2.

Berger W. H., Rad U. von 1972. Cretaceous and cenozoic sediments from the Atlantic Ocean.— In: Initial reports of deep sea drilling project, v. 14. Washington.

Berner R. A. 1964. Distribution and diagenesis of sulfur in sediments from the Gulf of California.— Mar. Geol., 1, № 1.

Berner R. A. 1970. Sedimentary pyrite formation.— Amer. J. Sci., 268, № 1.

Berner R. A. 1971. Principles of chemical sedimentology. New York, McGraw—Hill Book Co.

Berner R. A. 1972. Sulfate reduction, pyrite formation and oceanic sulfur budget.— In: The changing chemistry of the oceans. Stockholm, Almqvist and Wiksell.

Berner R. A. 1973. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides.— Earth and Planet. Sci. Lett., 18, N 1.

Bischoff J. L. 1969. Red sea geothermal brine deposits, their mineralogy, geochemistry and genesis.— In: Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea. Berlin.

Bischoff J. L., Greer R. E., Luistro A. O. 1970. Composition of interstitial waters of marine sediments: temperature of squeezing effect.— Science, 167, N 3922.

Bischoff J. L., Sayles F. L. 1972. Pore fluid and mineralogical studies of recent marine sediments: Bauer depression region of the East Pacific rise.— J. Sediment. Petrol., 42, N 3.

Bischoff J. L., Ku T. L. 1970. Role fluids of recent marine sediments: 1. Oxidiring sediments of 20°N, continental rise to mid-Atlantic ridge.— J. Sediment. Petrol., 40, N 3.

Bischoff J. L., Ku T. L. 1971. Role fluids of recent marine sediments: 2. Anoxic sediments of 35° to 40° N Gibraltar to mid-Atlantic ridge.— J. Sediment. Petrol., 41, N 4.

Bonatti E. 1966. Antigenic deep-sea carbonates. — Science, 53.

Bonatti E., Honorez J., Joensuu O., Kydell H. 1973. Submarine iron deposits from Mediterranean Sea.— In: Mediterranean Sea (A natural sedimentation laboratory).

Bonatti E., Nayudu I. R. 1965. The origin of manganese nodules on the ocean floor.— Amer. J. Sci., 263, N 1.

Boström K. 1970. Accumulation rate of Fe and Mn in sediments of East-Pacific rise.— Earth and Planet. Sci. Lett., 9, N 7.

Boström K. 1973. The origin and fate ferromanganean ridge sediments.— Acta Univ. stokholmiensis, 27.

Boström K., Fischer D. 1969a. Distribution of mercury in East Pacific sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 33, N 6.

Boström K., Fischer D. 1969b. Uranium content in East Pacific rise area.— Nature, N 224.

Boström K., Fischer D. 1971. Volcanogenis uranium, vanadium and iron in Indian sediments.— Earth and Planet. Sci. Lett., 11, N 2.

Boström K., Kraemer T., Cartner S. 1973. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelgic sediments.— Chem. Geol., 11, N 2.

Boström K., Peterson M. 1966. Precipitates from hydrothermal exhalations in the East Pacific Rise.— Econ. Geol., 61, N 7.

Boström K., Peterson M. 1969. The origin of aluminium—poor ferro-manganese sediments in areas of high heat flow of the East Pacific rise.— Mar. Geol., 7, N 5.

Boström K., Peterson M., Joensuu O., Fischer D. 1969. Aluminium poor ferro-manganese sediments on active oceanic ridges.— J. Geophys. Res., 74, N 12.

Boström K., Valdes S. 1969. Arsenic in deep sea sediments and rocks.— Lithos, 2, N 4.

Branner I. G. 1904. The stone reefs of Brazil, their geological and geographical relations, with a chapter on the coral reefs.— Bull. Harvard Coll. Mus. Comp. Zool. Geol. Ser., 44, N 7.

Broecker W. S. 1974. Chemical oceanography. New York, Harcourt Brace Jovanovich, Inc.

Broecker W. S., Ewing W. M., Heezen B. C. 1960. Evidence for an abrupt change in climate close to 11000 years ago.— Amer. J. Sci., 258.

Broecker W. S., Walton A., Heezen B. C., Turekian K. K. 1959. Sedimentation rates in the deep ocean.— Intern. Oceanogr. Congr. Preprints. Washington, Amer. Assoc. Adv. Sci.

Brooks R. R., Presley B. I., Kaplan I. R. 1968. Trace elements in the interstitial water of marine sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 32, N 4.

Brown F. S., Baedecker M. J., Nissenbaum A., Kaplan I. R. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia.— III. Changes in organic constituents of sediment.— Ibid., 36, N 11.

Buchanan J. I. 1878. Manganese nodules in Loch Fyne.— Nature, 18.

Buchbinder B., Friedman G. M. 1970. Selective dolomitiation of micritic envelopes: a possible clue to original mineralogy.— J. Sediment. Petrol., 40, N 1.

Burns K. G., Burns V. M. 1975. Mechanism for nucleation and growth of manganese nodules.— Nature, 225, N 5504.

Buttlar H. von, Houtermans F. G. 1950. Photographische Bestimmung der Aktivitätsverteilung in einer Manganknolle der Tiefsee.— Naturwissenschaften, 37.

Calvert S. E., Price N. B. 1977. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean.— Mar. Chem., 5, N 1.

Chave K. E. 1952. A solid solution between calcite and dolomite.— J. Geol., 60, N 1.

Chester R., Hughes M. J. 1967. A chemical technique for separation of ferromanganese minerals and absorbed trace elements from pelagic sediments.— Chem. Geol., 2, N 3.

Chester R., Hughes M. J. 1969. The trace element geochemistry of a North Pacific pelagic clay core.— Geochim. et cosmochim. acta, 16, N 6.

Chester R., Johnson L. R., Messina-Hanna R. G., Padgham R. C. 1973. Similarities between Mn, Ni, Co content of deep-sea clays and manganese nodules from southwest region of North America.— Mar. Geol., 14, N 4.

Chester R., Messina-Hanna R. G. 1970. Trace elements partition pattern in North Atlantic deep-sea sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 34, N 10.

Claypool G. E., Kaplan I. R. 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments.— In: Natural gases in marine sediments. London — New York — Paris, Pergamon Press.

Clayton R. N., Degens E. T. 1959. The use of carbon and oxygen isotope analyses of carbonates for the differentiation of fresh-water and marine sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 43, N 4

Clayton R. N., Epstein S. 1958. The relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coe-

xisting quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits.— J. Geol., 66, N 4.
Corliss J. 1971. The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions.—J. Geophys. Res., 76, N 33.
Correns C. 1935. Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Oceans.— In: Wissenschaftlichen Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition «Meteor». Bd. 3, T. 3. Berlin.
Craig H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxyde.— Geochim. et cosmochim. acta, 12, N 1/2.
Craig H., Weiss R. F. 1968. Argon concentration in oceans.— Earth and Planet. Sci. Lett., 5, N 3.
Crerar D., Barnes H. 1974. Deposition of deep-sea manganese nodules.— Geochim. et cosmochim. acta, 38, N 2.
Crocket J. H., Macdongal J. D., Harrison R. C. 1973. Gold, palladium and iridium in marine sediments.— Ibid., 37, N 12.
Cronan D. S. 1975. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Atlantic Ocean.— J. Geophys. Res., 80, N 27.
Cronan D. S., Tooms I. 1967. Geochemistry of manganese nodules from the N. W. Indian Ocean.— Deep-Sea Res., 14, N 2.
Cronan D. S., Tooms I. 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans.— Ibid., 16, N 4.
Cronan T. 1969. Average abundances of Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Mo, V, Cr, Ti and P in Pacific pelagic clays.— Geochim. et cosmochim. acta, 33, N 12.
Cullis C. G. 1904. The mineralogical changes observed in the cores of the Funafuti borings.— In: The atoll Funafuti. Roy. Soc. London.
Dasch E., Dymond I., Halth G. 1971. Isotopis analysis of metalliferrous sediments from East Pacific rise.— Earth and Planet. Sci. Lett., 13, N 1.
Davies P. I., Kinsly D. W. 1973. Organic and inorganic factors in recent beach rock formation Heron Island, Great Barrier Reef.— J. Sediment. Petrol., 43, N 1.
Davies T. A., Supko P. R. 1973. Oceanic sediments and their diagenesis some examples from deep-sea drilling.— J Sediment. Petrol., 43, N 3.
Davis J. B. 1967. Petroleum microbiology. Copenhagen, Elsevier Publ. Press.
Deevey E. S., Nakai N. 1962. Fractionation of sulfur isotopes in lake waters.— In: Biogeochemistry of sulfur isotopes.
Degens E. 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes.— In: Organic geochemistry. Methods and results. Eds G. Englinton, M. Murphy.
Degens E. T., Guillard R. R., Sackett W. M., Hellebust J. A. 1968. Matabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. 1. Temperature and respiration experiments.— Deep-Sea Res., 15, N 1.
Degens E. T., Ross D. A. 1972. Chronology of the Black Sea over the last 25 000 years.— Chem. Geol., 10, N 5.
Deuser W. G., Degens E. T., Harvey G. K. 1973. Methane in Lake Kivu new data bearing on its origin.— Science, 181, N 4094.
Dietz R. S. 1955. Manganese deposits on the North-Estern Pacific sea floor.— Calif. J. Mines and Geol., 51, N 3.
Dietz R. S., Emery K. O., Shepard F. P. 1942. Phosphorite deposits on the sea floor off southern California.— Bull. Geol. Soc. Amer., 53, N 6.
Doelter C. 1926. Hydrotroilit.— Handb. Mineralchemie, Bd. 4.
Dymond J., Corliss J., Neat G. et al. 1973. Genesis of iron-rich sediments from the East Pacific rise.— Bull. Geol. Soc. Amer., 84, N 10.
Emery K. O. 1954. Some characteristics of Southern California basin sediments.— J. Sediment. Petrol., 24, N 1.
Emery K. O. 1960. The Sea off Southern California. A modern habital of petroleum. New York—London, John Wiley and Sons.
Emery K. O., Cox D. O. 1956. Beach rock in the Hawaiian Island.— Pacif. Sci., 10.
Emery K. O., Hoggan D. 1958. Gases in marine sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol., Geol., 42, N 9.
Emery K. O., Rittenberg S. C. 1952. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil.— Ibid., 36, N 5.
Epstein S., Lowenstam H. A. 1957. Temperature shellgrowth relations of recent and interglacial Pleistocene shoal water biota from Bermuda.— J. Geol., 61.
Epstein S., Mayeda T. 1953. Variations of ^{18}O content of waters from natural sources. — Geochim. et cosmochim. acta, 4, N 5.
Fanning K. A., Pilson M. E. 1971. Interstitial silica and pH in marine sediments: some effects of sampling procedures.— Science, 173, N 4003.
Fanning K. A., Schink D. K. 1969. Interaction of marine sediments with dissolved silica.— Limnol. and Oceanogr., 14, N 1.
Faure H., Eluard P. 1967. Schema des variations du niveau de l'océan Atlantique sur la cotê de l'Ouest de l'Afrique depuis 40 000 ans.— C. r. Acad. sci., D, 265.
Feld W. 1911. Über die Bildung von Eisenbisulfid (FeS_2) in Losungen und Entstehung der naturlichen Pyritlager.— Z. angew. Chem., 24, N 3.
Fischer B. 1894. Die Bacterien des Meers.— Zbl. Bacteriol., 15.
Folk R. L. 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate effect of magnesium content and salinity.— J. Sediment. Petrol., 44, N 1.
Frank D. J., Gormly J. R., Sackett W. N. 1974. Revaluation of carbon-isotope compositions of natural methanes.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 58, N 11.

Frank D. J., Sackett W. N., Hall R., Fredericks A. 1970. Methane, ethane and propane concentrations in gulf of Mexico.— Ibid., 54, N 10.

Friedman G. M. 1975. The making and unmaking of limestones or downs and ups of porosity.— J. Sediment. Petrol., 45, N 2.

Friedman G. M., Amiel A. J., Schneidermann N. 1974. Submarine cementation in reefs: Examples from Red Sea.— Ibid., 44, N 3.

Gavish E., Friedman G. M. 1969. Progressive diagenesis in Quaternary to late Tertiary carbonate sediments: sequence and time scale.— Ibid., 39, N 4.

Gessner F. 1959. Hydrobotanik. Stoffhaushalt. Hochschulbücher für Biologie, N 8. Berlin.

Gevirtz I. L., Friedman G. M. 1966. Deep-sea carbonate sediments of the Red Sea and their implications on marine lithification.— J. Sediment. Petrol., 36, N 1.

Glasby G. P., Tooms J. S., Cann J. R. 1971. The geochemistry of manganese encrustations from the Gulf of Aden.— Deep-Sea Res., 18.

Glasby G. P., Tooms J. S., Howarth R. J. 1974. Geochemistry of manganese concretions from the north-west Indian Ocean.— N. Z. J. Sci., 17, N 3.

lover E. D., Pray L. C. 1969. High magnesium-calcite and aragonite cementation with modern subtidal sedimentary grains.— Bermuda Biol. Stat. Res. Spec. Publ., N 3.

Goldberg E. D. 1954. Marine geochemistry. 1. Chemical scavengers.— J. Geol., 62, N 3.

Goldberg E. D. 1961. Chemistry in oceans.— In: Oceanography. N 67. Ed. M. Sears. Washington, Amer. Assoc. Adv. Sci.

Goldberg E. D. 1961. Marine geochemistry.— Annu. Rev. Phys. Chem., 12, N 1.

Goldberg E. D. 1963. The oceans as a chemical system.— In: The sea, v. 2. New York, Intersci.

Goldberg E. D., Arrhenius G. 1958. Geochemistry of Pacific sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 13, N 2/3.

Goldhaber M. B., Kaplan I. R. 1974. The sulfur cycle.— In: The sea, v. 5. New York, John Wiley and Sons.

Griffin J., Window H., Goldberg G. 1968. The distribution of clay minerals in the world Ocean.— Deep-Sea Res., 15, N 4.

Gross H. G. 1964. Variations in the $^{18}O/^{16}O$ and $^{12}C/^{13}C$ rations of diagenetically altered limestones in Bermude Islands.— J. Geol., 72, N 2.

Gunkel W. 1966. Bacteriologische Untersuchungen in Indischen Ozean.— Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremenhaven Sonder bd., N 2.

Hallberg R. O., Bagander L. E., Engvall A. G., Schippel F. A. 1972. Method for studying geochemistry of sediment-water interface.— Ambio, 1, N 2.

Hammond D. E. 1974. Dissolved gases in Cariaco trench sediments: anaerobic diagenesis.— In: Natural gases in marine sediments. New York — London, Plenum Press.

Harder H. 1960. Rezente submarine vulkanische Eisenausscheidungen von Santorin, Greicheland.— Forsch. Geol., Mineral. und Petrogr., 3.

Harrison A. G., Thode H. G. 1958. Mecanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies.— Trans. Faraday Soc., 54, pt 1.

Hartmann M., Kögler F. C., Müller P. J., Suess E. 1975. Ergebnisse der Untersuchungen zur Genese von Manganknollen.— In: Geowissenschaftliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Manganknollenforschung. Bundes Ministerium für Forschungen und Technology. Bonn, FBM75-020.

Hartmann M., Müller P. J., Suess E., Weijden C. H. van der. 1976. Chemistry of late quanternary sediments and their interstitial waters from the NW African continental margin.—«Meteor» Forsch.-Ergebnisse, Reihe C, N 24. Berlin — Stuttgart.

Hartmann M., Müller P. J. 1979. Trace Metals in interstitial waters from Central Pacific ocean sediments.— In: The Dynamic Environment of the ocean floor. Lexington, D. C. Heath and Co.

Hartmann M., Nielsen H. 1969. ^{34}S Werte in rezenten Meersedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofil ans der Westlischen Octsee.— Geol. Rndsch., 58, N 3.

Hawley J. I., Pytkowicz B. 1969. Solubility of calcium carbonate in sea water at high pressures and 20° C.— Geochim. et cosmochim. acta, 33, N 12.

Heath I. D., Moberly R. 1971. Charts from the Western Pacific. Leg. 7. Deep Sea Drilling Project.— In: Initial reports of deep sea drilling project, V. 8. Washington, U. S. Govern. Print. Office.

Hem J. D. 1963. Chemical equilibria and rates manganese oxidation.— Geol. Surv., Water-Supply Pap., N 1667-A.

Hem J. D. 1964. Chemistry of manganes in natural waters.— Geol. Surv. Water-Supply Pap., N 1667-A.

Hem J. D. 1964. Deposition and solution of manganese nodules.— Geol. Surv. Water-Supply Pap., N 1667-B.

Holder G. D., Katz D. L., Hand I. H., 1976. Hydrate formation in subsurface environments.— AAPG Bull., 60, N 6.

Holtedahl H. 1959. Geology and paleontology of Norwegian Sea botom cores.— J. Sediment. Petrol., 29, N 1.

Horn D. R., Delach M. N., Horn B. M. 1969. Distribution of volkanic ash layers and turbidites in the North Pacific.— Bull. Geol. Soc. Amer., 80, N 9.

Horowitz A. 1970. The distribution of Pb, Ag, Sn, Ti and Zn in sediments on active oceanic ridges.— Mar. Geol., 9, N 4.

Hsü K. 1970. Deep-sea drilling project, Leg. 13.— Geotimes, 15, N 10.

Hunt J. M., Degens E. T. 1967. Kohlenstoff-Isotopen-Fraktionierungen in belon-

der und fossiler organischer Substanz.— Vortrag 5-ASTI (Leipzig), Okt.

Hurd D. S. 1973. Interactions of biogenic opal, sediment and sea water in the central equatorial Pacific.— Geochim. et cosmochim. acta, **37**, N 10.

Initial reports of the deep-sea drilling project, 1969, v. 1. Washington, U. S. Govern. Print. Office.

Initial reports of the deep-sea drilling project, 1973, v. 13. Washington, U. S. Govern. Print. Office.

Ishii M. M. 1953. The fractionation of sulfur isotopes in the metabolism of sulfates: Thesis, McMaster Univ. Ontario, Canada.

Issatschenko B. L. 1929. Die Charakterisierung der bakteriologischen Prozesse in Schwarzen und Azowschen Meeren.— Proc. Intern. Congr. Plant. Sci. Ithaca— New York.

Ivanov M. V., Beljaev S. S., Laurinavitshus K. K. 1976. Methods of quantitative investigation of microutilization of methane.— Symp. *Microbial Gases*. Göttingen.

Jones G. E., Starkey R. L. 1957. Fractionation of stable isotope of sulfur by microorganisms and their role in deposition of native sulphur.— Appl. Microbiol., **5**, N 2.

Jones G. E., Starkey R. L. 1962. Some necessary conditions for fractionation of stable isotopes of sulfur by Desulfovibrio desulfuricans.— In: Biogeochemistry of sulfur isotopes. New Haven, Jal. Univ. Press.

Kaplan I. R. 1975. Stable isotopes as a quide to biogeochemical processes.— Proc. Roy. Soc. London, **13**, N 189.

Kaplan I. R., Emery K. O., Rittenberg S. C. 1963. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments of Southern California.— Geochim. et cosmochim. acta, **27**, N 4.

Kaplan I. R., Presley B. J. 1969. Interstitial water chemistry. Leg 1.— In: Initial reports of the deep-sea drilling project. v. 1. Washington, U. S. Govern. Print. Office.

Kaplan I. R., Rafter T. A., Hulston J. R. 1960. Sulfur isotopes variation in nature. 8. Application to some biogeochemical problems.— N. Z. J. Sci., **3**.

Kaplan I. R., Rittenberg S. C., 1964a. The microbiological fractionation of sulfur isotopes.— J. Can. Microbiol., **34**, N 5.

Kaplan I. R., Rittenberg S. C. 1964b. Carbon isotope fractionation during metabolism of lactate by D. desulfuricans.— J. Gen. Microiol., **34**, N 2.

Keith N. L., Anderson G. M., Eichler R. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine apd fresh water environments. — Geochim. et cosmochim. acta, **28**, N 11.

Keith N. L., Weber J. N. 1964. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils.— Ibid., **28**, N 11.

Keith N. L., Weber J. N. 1965. Systematic relationships between carbon and oxygen isotopes in carbonaten deposited by modern corals and algae.— Science, **150**, N 3695.

Kemp A. L., Thode H. G. 1968. The mecanism of bacterial reduction of sulphate and sulphite from isotope fractionation studies.— Geochim. et cosmochim. acta, **32**, N 1.

Kimata M., Kadota H., Hata Y., Tamjama T. 1955. Studies an the marine sulphate-reducing bacteria.— Res. Oceanogr. Works Jap., **2**, N 3.

Knauth L. P., Epstein S. 1975. Hydrogen and oxygen isotope ratios in silica from the JOIDES deep-sea drilling project.— Earth and Planet. Sci. Lett., **25**, N 1.

Krause H. 1959. Biochemische Untersuchungen über den postmortalen Abbau von toten Plankton unter aeroben und anaeroben Bedingungen.— Arch. Hydrobiol., **24**, N 3/4.

Krauskopf K. I. 1956. Dissolution and precipitation of silica low temperatures.— Geochim. et cosmochim. acta, **10**, N 1/2.

Krishnaswami S., Somayajulu B. L., Moore W. S. 1972. Dating of manganese nodules using beryllium-10.— In: Papers of conference on ferromanganese deposits on ocean floor. Washington.

Krouse H. R., McCready R. G., Campbell J. N. 1968. Sulfur isotope fractionation and kinetic studies of sulphite reduction in growing cells of Salmonella Heidelberg.— Biophys, J., **8**, N 1.

Ku T. L., Broecker W. S. 1969. Radiochemical studies on manganese nodules of deep-sea origin.— Deep-Sea Res., **16**, N 6.

Kurbatov L. M. 1935. Radioactivity of ferromanganese formation in seas and lakes of the USSR.— Nature, **136**, N 3448.

Kurtenacker A. 1938. Analytische Chemie der Saurestoffsäuren des Schwefels. Stuttgart, Enke.

Lalou C., Brichet E. 1972. Signification des mesures radiochimique dans l'évaluation de la vitesse de croissance des nodules de manganèse.— C.r. Acad. sci., **D275**, N 7.

Lalou C., Brichet E., Rangue D. 1973. Certains nodules de manganèse trouves en surface des sédiments sont-ils des formations contemporaines de la sédimentation? — Ibid., **D276**, N 11.

Lalou C., Delibrias G., Brichet E., Labeyrie J. 1973. Existence de carbone-14 an centre de deux nodules de manganèse du Pacifique: Ages carbone-14 et thorium-230 de ces nodules.— Ibid., **D276**, N 23.

Lalou C., Brichet E., Bonte P. 1976. Do manganese nodules represent the slowest accretion phenomenom ever known or a new fast episodic reaction? — Edinburgh, Joint Oceanog. Ass. Book. of Abstract.

Land L. S. 1967. Diagenesis of skeletal carbonates. J. Sediment. Petrol., **37**, N 3 (3).

Landergren S. 1954. On the relative abundance of the stable carbon isotope in ma-

rine sediments.— Deep-Sea Res., 1, N 2.
Landergren S. 1964. On the geochemistry of deep-sea sediments.— In: Reports of the Swedish deep-sea expedition, 1947—1948, v. 10. fasc. 4. Göteborg, Elander.
Lawrence J. R. 1974. Stable oxygen and carbon isotope variations in the pore waters, carbonates and silicates, sites 225 and 228. Red. Sea.— In: Initial reports deep-sea drilling project, v. 23.
Lees H. 1955. Biochemistry of autotrophic bacteria. London, Butterworths Sci. Publ.
Livingstone D. A. 1963. Data on geochemistry. Chemical composition of rivers and lakes.— Geol. Surv. Profess. Pap., N 440G.
Longinelli A. 1966. Ratios of oxygen-18, oxygen-16 in phosphate and carbonate from living and fossil marine organisms.— Nature, 211, N 5052.
Lowenstam H. A., Epstein S. 1957. Sedimentary aragonite needles of the Great Bahama Bank.— J. Geol., 65, N 3.
Lynn D. C., Bonatti E. 1965. Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments.— Mar. Geol., 3, N 6.
Mangelsdorf P. C., Wilson T. R., Daniel E. 1969. Potassium enrichments in interstitial waters of recent marine sediments.— Science, 165, N 3889.
Manheim F. 1961a. A geochemical profile in the Baltic Sea.— Geochim. et cosmochim. acta, 25, N 1.
Manheim F. 1961b. In situ measurements of pH and Eh in natural waters and sediments. Preliminary note on applications to a stagnant environment.— Acta Univ. stockholmensis. Stockholm Contrib. Geol., 8.
Manheim F. 1965. Manganese-iron accumulations in the shallow marine environment.— In: Marine geochemistry. Narragansett Mar. Lab. Univ. Rode Island Occas. Publ., N 3.
Manheim F. T., Bischoff J. L. 1969. Geochemistry of pore waters from Shell Oil Company drill holes on the continental slope of the northern Gulf of Mexico.— Chem. Geol., 4, N 1/2.
Manheim F. T., Sayles F. L. 1974. Composition and origin of interstitial waters of marine sediments based on deep-sea drill cores.— In: The sea, v. 5. New York, John Wiley and Sons.
Manheim F. T., Sayles F. L., Waterman L. S. 1972. Interstitial water studies of small core samples, Leg. 12.— In: Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 12.
Manheim F. T., Waterman L. S. 1974. Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe.— In: Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 22.
Maxwell W. G. 1962. Lithification of carbonate sediments in the Heron Island Reef, Great Barr. Reef.— J. Geol. Soc. Austral., 8, N 2.
McCrea J. M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale.— J. Chem. Phys., 18, N 6.
McIver R. D. 1975. Hydrocarbon occurrenses from JOIDES deep-sea drilling project.— Proc. 9th World Petroleum Congress. London, OS-5.
McKenzie F. T., Garrels R. M. 1965. Silicates: reactivity with sea Water.— Science, 150, N 3692.
Menzel D. W. 1964. The distribution of dissolved organic in the Western Indian Ocean.— Deep-Sea Res., 11, N 5.
Mero J. L. 1965. The mineral resources of the Sea. Amsterdam.
Milliman I. D. 1966. Submarine lithification of carbonate sediments.— Science, 153, N 3736.
Mills G. A., Urey H. C. 1940. Oxygen exchange between carbon dioxide bicarbonate ion, carbonate ion and water.— J. Amer. Chem., Soc., 62.
Moberly R. 1973. Rapid chamber-filling growth of marine aragonite and Mg-calcite.— J. Sediment. Petrol., 43, N 3.
Mook W. G., Vogel J. C. 1968. Isotopic equilibrium between shells and their environment.— Science, 160, N 3817.
Moore C. H. 1973. Interotidal carbonate cementation, Grand Casyman Island, British West Indies.— J. Sediment. Petrol., 43, N 3.
Mopper K., Garlick G. D. 1971. Oxygen isotope fractionation between biogenic silica and ocean water.— Geochim. et cosmochim. acta, 34, N 10.
Morey G. W., Fournier R. O., Rowe J. J. 1964. Solubility of amorphous silica at 25° C.— J. Geophys. Res., 69, N 10.
Morita L., ZoBell C. E. 1955. Occurrence of bacteria in pelagic sediments collected during the mid-Pacific expedition.— Deep-Sea Res., 3, N 1.
Mullin J. B., Riley J. P. 1955. The colorimetric determination of silicate with the special reference to sea und natural waters.— Anal. chim. acta, 12, N 2.
Müller P. J. 1975. Diagenese stickstoffhaltiger organischer Subsstanzen in oxischen und anoxischen marinen Sedimenten.— «Meteor» Forsch.-Ergebnisse, N 22. Berlin—Stuttgart.
Müller P. J. 1977. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays.— Geochim. et cosmochim. acta, 41, N 6.
Murphy J., Riley J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water.— Anal. chim. acta, 27, N 1.
Murray J. 1876. Preliminary report on specimens of the sea bottom.— Proc. Roy. Soc. London, 24, N 170.
Murray J., Renard A. F. 1891. Reports on deep-sea deposits based on the speciments collected during the voyage of the H. M. S. «Challenger» in the years 1872—1876. London.
Nakai N. 1961. Geochemical studies on the

formation of natural gases.— J. Earth Sci. Nagoya Univ., 9.
Nakai N., Jensen M. L. 1960. Biogeochemistry of sulfur isotopes. — Ibid., 8.
Neeb G. A. 1942. Composition and distribution of samples.— In: Snesslius expedition in the eastern part of the Netherlands East Indies, 1929—1930. Geol. results, sect. 1. Utrecht.
Nissenbaum A., Presley B. J., Kaplan I. R. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord Seanich Inlet, British Columbia. Chemical and isotopic changes in mojor components of interstitial water.— Geochim. et cosmochim. acta, 36, N 9.
Nriagu I. O. 1974. Fractionation of sulfur isotopes by sediment adsorption of sulfate.— Earth and Planet. Sci. Lett., 22, N 4.
Okamoto G., Okura T., Goto K. 1957. Properties of silica in water.— Geochim. et cosmochim. acta, 12, N 1/2.
O'Neil J. R., Clayton R. N. 1964. Oxygen isotope geothermometry. — In: Isotopic and cosmic chemistry.
Orr W. L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic Ratios of sulfur during petroleum maturation study of Big Horn basin paleozoic oils.— AAPG Bull., 58, N 11.
Pamatmat M. M. 1973. Benthic community metabolism on the continental terrace and the deep-sea in the North Pacific.— Intern. Rev. Hydrobiol. Hydrogr., 58, N 3.
Parsons T. R., Strikland J. D. 1961. On the production of particulate organic carbon by heterothrophic process in the sea water.— Deep-Sea Res., 8, N 3/4.
Penk A. 1894. Morphologie der Erdoberfläche. Wien.
Petersson M. N. 1966. Calcite rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific.— Science, 154, N 3756.
Petterson H. 1943. Manganese nodules and chronology of the ocean floor.— Medd. Oceanogr. inst. Göteborg. Ser. B, 2.
Petterson H. 1945. Iron and manganese on the ocean floor.— Ibid., 3.
Piper D. Z. 1971. Origin of metaliferrous sediment from the East Pacific Rise.— Earth and Planet. Sci. Lett., 19, N 1.
Piper D. Z. 1974. Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases.— Geochim. et cosmochim. acta, 38, N 7.
Piper D. Z., Graff P. A. 1974. Gold and rare-earth elements in sediments from the East Pacific.— Mar. Geol., 17, N 5.
Postgate J. R. 1951. The reduction of sulfur compounds by Desulphovibrio desulphuricans.— J. Gen. Microbiol., 5, N 4.
Presley B. J., Brooks R. R., Kaplan I. R. 1967. Manganese and related elements in the interstitial water of marine sediments.— Science, 158, N 3803.
Presley B. J., Culp J., Petrowski C., Kaplan I. R. 1973. Interstitial water studies, Leg. 15. Major ions Br, Mn, NH_3, Li, B, Si, ^{13}C.— In: Initial reports of the deep sea drilling project, v. 20. Washington.
Presley B. J., Kaplan I. R. 1972. Interstitial water chemistry. — Ibid., v. 11. Washington.
Pytkowicz R. M. 1967. Carbonate cycle in the buffer mechanism of recent oceans.— Geochim. et cosmochim. acta, 31, N 1.
Pytkowicz R. M. 1970. On the carbonate compensation depth in the Pacific Ocean.— Ibid., 34, N 7.
Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. A. 1963. The influence of organisms on the composition of sea water.— In: The sea, v. 2. New York — London, John Wiley and Sons.
Reeburgh W. S., Heggie D. T. 1974. Depth distribution of gases in shallow water sediments.— In: Natural gases in marine sediments. New York — London, Plenum Press.
Rheinheimer G. 1974. Aquatic microbiology. London, John Wiley and Sons.
Revelle R. 1944. Marine bottom samples collected in the Pacific Ocean by the Carnegie in its VII Cruise.— Publ. Carnegie Inst. Washington, N 556.
Revelle R., Fairbridge G. 1957. Carbonates and carbon dioxide.— Bull. Geol. Soc. Amer., N 67.
Richards F. A. 1965. Anoxic basins and fjords.— In: Chemical oceanography, v. 1. London, Acad. Press.
Rickard D. T. 1969. The chemistry of iron sulfide formation at low temperatures.— Stockholm Contribs Geol., 20.
Rickard D. T. 1975. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures.— Amer. J. Sci., 275, N 6.
Riley J., Sinhaseni P. 1958. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific ocean.— J. Mar. Res., 17, p. 466—482.
Rittenberg S. C., Emery K. O., Orr W. L. 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins.— Deep-Sea Res., 3, N 1.
Roberts W. M. B., Walker A. L., Buchmann A. S. 1969. The chemistry of pyrite formation in aqueons solution and its relation to the depositional environment.— Miner. deposita, 4, N 1.
Rosenfeld W. D., Silverman S. R. 1959. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane.— Science, 130, N 3389.
Ross D. A., Degens E. T., MacIlvaine J. 1970. Black Sea: recent sedimentary history.— Science, 170, N 3954.
Rozanov A. G. 1979. Pacific sediments from Japan to Mexico: some redox characteristics.— In: The dynamic environment of the Ocean floor. Lexington, Heath and Co.
Russel H. L. 1892. Untersuchungen über in Gold von Neapol lebende Bacterien.— Z. Hydrol., 11.
Russell R. I. 1959. Caribbean beach rock observation.— Z. Geomorphol., 3, H. 2.
Rydell H., Bonatti E. 1973. Uranium in metalliferous deposits.— Geochim. et cosmochim. acta, 37, N 12.

Rydell H., Kraemer T., Bostrom K., Joensuu O. 1974. Postdepositional injection of uranium-rich solution into the East-Pacific rise.— Mar. Geol., **17**, N 3.

Sackett W. H., William M. 1965. Temperature dependence of carbon isotope composition in marine plankton and sediments.— Science, **148**, N 3667.

Sandstrom M., Gieskes J. 1974. Interstitial water studies. Leg. 24.— In: Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 24. Washington.

Sapper K. 1929. Vulkankunde. Stuttgart.

Sartori R. 1974. Modern deep-sea magnesian calcite in the central Tyrrhenian Sea.— J. Sediment. Petrol., **44**, N 4.

Savin S. M., Epstein S. 1970a. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales.— Geochim. et cosmochim. acta, **34**, N 1.

Savin S. M., Epstein S. 1970b. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals.— Ibid., **34**, N 1.

Sayles F. L., Bischoff J. L. 1973. Ferromanganese sediments in the equatorial East Pacific.— Earth and Planet. Sci. Lett., **19**, N 3.

Sayles F. L., Manheim F. T. 1975. Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: results from the deep-sea drilling project.— Geochim. et cosmochim. acta, **39**, N 1.

Sayles F. L., Manheim F. T., Waterman L. S. 1973a. Interstitial water studies on small core samples. Pt V. Geochemical investigation in Caribean Sea. Leg. 15.— In: Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 20. Washington.

Sayles F. L., Manheim F. T., Waterman L. S. 1973b. Interstitial water studies on small core samples. Leg. 13.— Ibid., v. 13. Washington.

Schiller W. R., Gehler K., Nielsen H. 1970. Hydrothermal exchange and fractionation of sulfur isotope in synthesized ZnS and PbJ_2.— Econ. Geol., **65**, N 3.

Schlanger S. O. 1963. Subsurface geology of Eniwetok Atoll.— Geol. Surv. Profess. Pap., N 260BB.

Schmidt G. W. 1973. Interstitial water composition and geochemistry of deep Gulf Coast shales and sandstones.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **57**, N 2.

Schott W. 1935. Die Foraminiferen in der äquatorialen Tielen des Atlantischen Oceans.— In: Wissenschaftlichen Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition «Meteor», Bd. 3, T. 3. Berlin.

Seky H., ZoBell C. E. 1967. Microbial assimilation of carbone dioxide in the Japane Trench.— J. Oceanogr. Soc. Jap., **23**, N 4.

Shimkus K. M., Trimonis E. S. 1974. Modern sedimentation in Black Sea.— In: The Black Sea — geology, chemistry and biology. Tulsa, AAPG.

Shinn E. A. 1969. Submarine lithification of holocene carbonate sediments in the Persian Gulf.— Sedimentology, **12**, N 1.

Shishkina O. V. 1971. Determination of fluorine.— Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 6. Washington.

Shishkina O. V. 1976. Some results of the investigation of interstitial waters.— Ibid., v. 35. Washington.

Sholkovitz E. 1973. Interstitial water chemistry of the Santa-Barbara Basin sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, **37**, 9.

Sibley D. F., Murray R. G. 1972. Marine diagenesis of carbonate sediments Bonaire Netherlands Antiles.— J. Sediment. Petrol., **42**, N 1.

Siever R., Beck K. C., Berner R. A. 1965. Composition of interstitial waters of modern sediments.— J. Geol., **73**, N 1.

Silverman S. R. 1951. The isotope geology of oxygen.— Geochim. et cosmochim. acta, **2**, N 1.

Sisler F. D., ZoBell C. E. 1950. Hydrogen-utilizing sulphate-reducing bacteria in marine sediments.— J. Bacteriol., **60**.

Smejkal V., Cook T. D., Krouse H. R. 1971. Studies of sulfur and carbon isotope fractionation with microorganisms isolated from spring sat Western Canada.— Geochim. et cosmochim. acta, **35**, N 8.

Smith S., Donglas I., Chave K. 1968. Distribution of calcium carbonate in pelagic sediments.— Mar. Geol., **5**, N 6.

Sorokin Yu. I. 1972. Microbial activity as a biochemical factor in the Ocean.— In: The changing of chemistry of the Ocean. Stockholm, Almovist and Wiksell.

Steelmann-Nielson E., Jensen E. A. 1957. Primary oceanic production. The autotrophic production of organic matter in the oceans.— In: Sci. Repts Danish Deep-Sea Exped., 1950—1952. Galathea Repts, 1.

Stehli F. G., Hower I. 1961. Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments.— J. Sediment. Petrol., **31**, N 3 (3).

Steinen R. P., Matthews R. K. 1973. Phreatic and vadose diagenesis. Stratigraphy and mineralogy of a cored bore hole on Barbadose.—J. Sediment. Petrol., **43**, N 4.

Stevenson F. J., Cheng C. N. 1972. Organic geochemistry of the Argentine Basin sediments: carbon-nitrogen relationships and quaternary correlations.— Geochim. et cosmochim. acta, **37**, N 1.

Stoll D., Ewing J., Bryan G. 1971. Anomalous wave velocites in sediments gas hydrates.— J. Geophys. Res., **76**, N 8.

Summerhayes C., Willis J. 1975. Geochemistry of manganese deposits in relation environment of the sea floor around Southern Africa.— Mar. Geol., **18**, N 3.

Sverdrup H. U., Johnston M., Fleming S. 1955. The oceans, their physics, chemistry and general biology. 3rd ed. New York, Prentice-Hall.

Sweeney R. E., Kaplan I. R. 1973. Pyrite frambeid formation: Laboratory synthesis and marine sediments.— Econ. Geol., 68, N 5.

Tarutani T., Glayton R. N., Mayeda T. K. 1969. The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbo-

nate and water.— Geochim. et cosmochim. acta, 39, N 8.
Teder A. 1971. The spectra of aqueons polysulfide solutions. Pt II. The effect of alkalinity and equilibrium.— Ark. kemi, 31, N 17.
Thode H. G., Harrison A. G., Monster I. 1960. Sulfur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 44, N 11.
Thode H. G., Harrison A. G., Monster J. 1962. Isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments.— Ibid., 57, N 4.
Thode H. G., Kleerekoper H., McElcheran D. 1951. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulfate.— Research, 4.
Thorp E. M. 1931. Descriptions of deep-sea bottom samples from the Western North Atlantic and the Carribean Sea.— Bull. Scripps Inst. Oceanogr., La Jolla, California, 3, N 1.
Tregunna E. B., Smith B. N., Berry J. A., Downton W. J. S. 1970. Some methods for studing the photosynthetic faseonomy of the angiosperms.— Can. J. Bot., 48, N 6.
Thompson T. G., Taylor H. J. 1933. Determination and occurrence of fluorides in sea water.— Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., 5.
Turekian K. K. 1965. Some aspects of the geochemistry of marine sediments.— In: Chemical oceanography, v. 2. London, Acad. Press.
Turekian K. K. 1968. Deep-sea deposition of barium, cobalt and silver.— Geochim. et cosmochim. acta, 32, N 6.
Turekian K. K., Bertin K. K. 1971. Deposition of molybdenum and uranium along the major ocean ridge system.— Nature, 229, N 5282.
Turekian K. K., Imbrie J. 1966. The distribution of trace elements in deep-sea sediments of the Atlantic Ocean.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1, N 4.
Urey H. C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances.— J. Chem. Soc. (London), 69.
Vacaro R. F., Jannash H. W. 1966. Studies on heterthrophic activity in the sea water, based on glucose assimilation.— Limnol. and Oceanogr., 11, N 4.
Van Andel T. H. 1964. Recent marine sediments of Gulf of California.— In: Symposium on «Marine Geology of the Gulf of California». Tulsa, Oklahoma, AAPG, Mem. N 3.
Van Delden A. 1904. Beitrag zur Kenntnis der Sulfatreduction durch Bacterien.— Zbl. Bakteriol., 11.
Veeh H. H. 1970. Astronomical theory of climatic change: Support from New Guinea.— Science, 167, N 3919.
Volkov I. I. 1975. Some aspects of chemistry of diagenesis of contemporary marine sediments.— Lecture Dep. Geol., Univ. Stockholm Dep. Analyt. Chem. Univ. Göteborg.
Waksman S. A. 1934. The role of bacteria in the cycle of life in the sea.— Sci. Mon., 38.
Wattenberg H. 1936. Kohlensäure und Kalzium-karbonat im Meere.— Forsch. Geol. und Miner., 20.
Wattenberg H. 1942. Das Vorkommen des Eisens im Meers.— Arch. Lagerstütten., H. 75.
Wattenberg H., Timmermann E. 1937. Die Loslichkeit von Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat im See wasser.— Kielerforschung, 11, H. 1.
Wedephol K. H. 1960. Spureranalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantic.— Geochim. et cosmochim. acta, 18, N 3/4.
Whelan T., Sackett W. M., Benedict C. R. 1970. Carbon isotope discrimination in a plant possesing the C_4-dicarboxilic acid pathway.— Biochem. and Biophys. Res. Communs, 41, N 10.
Whelan T. 1974. Methane and carbon dioxide in coastal marsh sediments.— In: Natural gases in marine sediments. New York—London, Plenum Press.
Wilson L. 1974. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petrolium maturation study of Big horn basin paleoroic oils.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 58, N 11.
Wood F. 1951. Bacteria in marine environments.— In: Indo-Pacific fischeries council proceedings. Bangkok.
Zen E-An. 1959. Mineralogy and petrography of marine bottom sediment samples off the coast of Peru and Chile.— J. Sediment. Petrol., 29, N 4.
Zo Bell C. E. 1938. Studies on the bacterial flora of marine bottom sediments.— Ibid., 8, N 1.
Zo Bell C. E. 1946. Marine microbiology. Waltham, Mass.
Zo Bell C. E. 1947. Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments, with particular reference to petroleum.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 31, N 10.
Zo Bell C. E. 1952a. Bacterial life at the bottom of the Phillippine Tranch.— Science, 115, N 2993.
Zo Bell C. E. 1962b. Occurrence and importance of bacteria in Indonesian waters.— J. Sci. Res. Indonesia, 1, N 1.
Zo Bell C. E. 1968. Bacterial life in the deep-sea.— Bull. Misaki Mar. Biol. Inst., Kyoto Univ., N 12.
Zo Bell C. E., Anderson D. Q. 1936. Vertical distribution of bacteria in marine sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 20, N 3.
Zo Bell C. E., Feltham C. B. 1934. Preliminary studies on the distribution and characteristics of marine bacteria.— Bull. Scripps. Inst. Oceanogr. Tech. ser., N 3.
Zo Bell C. E., Feltham C. B. 1938. Bacteria as food for certain marine invertebrates.— J. Mar. Res., 1, N 4.
Zo Bell C. E., Feltham C. B. 1942. The bacterial flora of a marine mud flat as an ecological factor.— Ecology, 23.
Zo Bell C. E., Morita K. I. 1958. Barophilic bacteria in some deep sea sediments.— Bull. Scripps Inst. Oceanogr., N 913.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Акаемов С. Т. 86, 495
Алекин О. А. 20, 190, 495
Алексеев Ф. А. 298, 302, 346, 495
Алексина И. А. 496; см. Безруков и др. 350
Андрусов Н. И. 312, 495
Андрущенко П. Ф. 164, 165, 415—417, 420, 495, 496, 505; см. Безруков и др. 184, 417, 434, 457, 459
Артемьев В. Е. 372, 395, 495
Архангельский А. Д. 475, 495

Багин В. И. 440, 495
Багина О. А. 495; см. Багин и др. 440
Багиров В. И. 297, 495, 498, 502; см. Галимов и др. 483; Мехтиев и др. 298
Балашов Ю. А. 224—226, 495
Батурин Г. Н. 107, 174, 176, 177, 179, 253, 265, 274, 277—281, 380, 420, 495, 507; см. Шишкина и др. 268, 279, 280
Башарина Л. А. 18, 495
Безруков П. Л. 16, 24, 25, 174, 184, 191, 196, 309, 350, 414, 415, 417, 420, 434, 457, 459, 495, 496; см. Батурин и др. 280, 281
Белова И. В. 14, 502, 506
Беляев Г. М. 500; см. Зенкевич и др. 96—98, 124, 125, 185
Беляев С. С. 315, 320—322, 327, 333, 339, 340, 347, 368, 496, 512
Беляева Н. В. 92, 496
Блох А. М. 496
Богданов Ю. А. 105, 365, 495, 496, 502; см. Багин и др. 440
Богоров В. Г. 46—48, 91, 92, 94, 96, 98, 103, 496
Богородская Л. И. 500; см. Конторович и др. 303
Богоявленский А. Н. 275, 280, 283, 493
Бордовский О. К. 365, 371, 372, 496, 501; см. Лебедев и др. 72, 467
Бостром К. 496
Ботнева Т. А. 499; см. Еременко и др. 471, 482
Бражникова Л. В. 20, 190, 495
Братишко Р. Х. 495; см. Балашов и др. 224, 225
Бронгерсма-Сандерс М. 265, 496
Бруевич С. В. 111, 112, 253, 261, 266, 267, 274, 280, 281, 368, 373, 496
Брусиловский Е. М. 312, 500
Буачидзе Г. И. 304
Булашевич Ю. П. 298, 497
Бурков В. А. 30, 33, 497
Буткевич В. С. 318, 324, 339, 340, 414, 497
Бутузова Г. Ю. 87, 206, 207, 209—211, 235, 401, 497, 501, 502; см. Лисицына и др. 53—55, 201, 202, 439, 447

Бух К. 116
Бушинский Г. И. 176
Быкова В. С. 252, 253, 281, 497, 507; см. Валяшко и др. 285, 369, 380; Шишкина и др. 254, 258, 259, 263, 268, 270, 271, 279, 280

Валяшко М. Г. 285, 369, 380, 497
Варенцов И. М. 414, 415, 418, 419, 460, 497
Вебер В. В. 291, 293, 497
Ведерников В. И. 277, 497
Вернадский В. И. 127
Верховская З. И. 296, 498; см. Геодекян и др. 298, 309, 310
Верхуген Д. Ж. 19
Винберг Г. Г. 103, 497
Виноградов А. П. 62, 167—169, 271, 285, 298, 334, 338, 389, 441, 461, 470, 471, 475, 497
Виноградов В. И. 335
Виноградова Е. Г. 373, 496
Влодавец В. И. 11, 497
Волков И. И. 12, 13, 180—182, 216, 225, 241, 247, 268, 298, 303, 330, 331, 333—335, 348, 267—369, 379—383, 387—391, 394, 396, 401—404, 409, 415, 419, 420, 422, 426, 428, 429, 438—442, 444, 447, 450—452, 457, 459, 466, 467, 469, 472, 497—499, 501—504, 506, 516; см. Глаголева и др. 439; Леин и др. 387; Лисицына и др. 201, 202; Логвиненко и др. 408; Остроумов и др. 386, 389; Розанов и др. 247, 367, 371, 372, 386, 401, 403, 409, 440, 444; Страхов и др. 24, 26, 53, 128, 131, 141, 183, 187, 225, 401, 445, 446
Волкова Т. И. 499; см. Грамм-Осипов и др. 202
Волковинский В. В. 43, 44, 496, 500; см. Кобленц-Мишке и др. 91, 93, 119

Гаджи-Касумов А. С. 502; см. Мехтиев и др. 298
Галимов Э. М. 302, 345, 482—485, 498, 499; см. Гоготова и др. 316
Гендлер Т. С. 495; см. Багин и др. 440
Геодекян А. А. 298, 309, 310, 498
Гершанович Д. Е. 104, 366, 367, 499
Глаголева М. А. 11, 13, 14, 144, 164, 241, 285, 401, 402, 415, 420, 423, 425, 427, 428, 439, 441, 447, 450, 459, 467, 499, 501, 506; см. Лисицына и др. 201, 202; Страхов и др. 199
Глебовская Е. А. 499; см. Данюшевская и др. 306

Гоготова Г. И. 316, 499, 500
Горбунова З. Н. 503; см. Ратеев и др. 86
Гордеев В. В. 165, 231—233, 255, 499, 501, 502
Горшкова Т. И. 409, 414, 499; см. Гершанович и др. 104, 366, 367
Градусов Б. П. 82, 88, 497; см. Бутузова и др. 87
Грамм-Осипов Л. М. 202, 499
Гриненко В. А. 468, 470, 471, 473, 485, 486, 497, 499, 502; см. Виноградов и др. 334, 338, 389, 471, 475; Мигдисов и др. 471, 475, 477, 480
Гриненко Л. Н. 468, 471, 473, 486, 499
Гурвич Е. Г. 502
Гурский Ю. Н. 497; см. Валяшко и др. 285, 369, 380
Гюмбель К. 21

Дадашев Ф. Г. 298, 499, 502; см. Мехтиев и др. 298
Данюшевская А. И. 306, 499
Дворецкая О. А. 285, 502; см. Лисицына и др. 53—55, 73, 144, 439, 447
Демидова Т. П. 499; см. Жабина и др. 382
Демина Л. Л. 497; см. Валяшко и др. 285, 369, 380
Дзоценидзе Г. С. 17, 499
Донцова Е. И. 487, 499
Дубинина Г. А. 508; см. Штеренберг и др. 458

Емельянов Е. М. 99, 100, 105—107, 113, 148, 150, 151, 175, 177, 178, 205, 230, 499, 504; см. Сенин и др. 79
Еременко Н. А. 471, 482, 499
Ермилова Л. П. 507; см. Чухров и др. 480
Ефимова Е. И. 63, 415, 434—437, 440, 499, 503

Жабина Н. Н. 333, 382, 498, 499, 503; см. Волков и др. 268, 335, 388, 389, 396; Розанов и др. 382, 386
Железнова А. А. 254, 499
Жижченко Б. П. 339, 341, 342, 499
Жукова А. К. 319, 320, 500

Заварзин Г. А. 339, 347, 500
Зайцева Е. Д. 253, 266, 267, 274, 277, 280, 281, 373, 496, 500
Залманзон Э. С. 13, 144, 371, 401, 500, 506; см. Страхов и др. 199
Зеленов К. К. 20, 211, 500
Зелинский Н. Д. 312, 500
Зенкевич Л. А. 96—99, 124, 125, 185, 500
Зенкевич Н. Л. 416, 496, 505; см. Безруков и др. 184, 417, 434, 457, 459
Зернова В. В. 498; см. Волковинский и др. 43, 44
Зорькин Л. М. 297, 500, 502; см. Мехтиев и др. 298
Зякун А. М. 316, 500, 501; см. Лепп и др. 268

Иванов М. В. 315, 316, 328, 330, 331, 334, 337, 348, 387, 389, 396, 496, 499, 500, 501, 507, 512; см. Беляев и др. 320—322, 327, 340, 368; Гоготова и др. 316
Ивлева А. А. 499; см. Еременко и др. 471, 482
Икорский С. С. 304, 500
Ильин А. В. 267, 500
Исаева А. Б. 415, 454, 500
Исаченко Б. Л. 312, 317, 318, 324, 328, 500

Кабанова Ю. Г. 500; см. Кобленц-Мишке и др. 91, 93, 119
Кадыров Н. Т. 436, 507; см. Чердынцев и др. 435, 436, 437, 440
Калиненко В. В. 415, 506, см. Страхов и др. 419, 420, 422, 423, 426, 427, 429, 430, 457, 459
Калугин А. С. 16, 17, 500
Каменкович В. М. 502; см. Монин и др. 42
Карус Е. В. 502; см. Мехтиев и др. 298
Кашпарова Е. Н. 500; см. Иванов и др. 330, 331, 334, 387, 389, 396
Кизяков А. М. 255
Книпович Н. М. 31, 500
Кобленц-Мишке О. И. 91, 93, 119, 500
Колесник К. И. 318, 500
Кондратьев Р. М. 502; см. Мехтиев и др. 470
Коннов В. А. 499; см. Глаголева и др. 285, 286, 401, 439
Коновалов Г. С. 11, 500
Конторович А. Э. 11, 12, 303, 500
Конюхов А. И. 499; см. Гершанович и др. 104, 366, 367
Коржикова Л. И. 505; см. Старикова и др. 370, 380
Корт В. Г. 502; см. Монин и др. 42
Коченов А. В. 495, 496; см. Батурин и др. 176, 177, 179
Красинцева В. В. 253, 254, 284, 501
Крисс А. Е. 312, 317, 322—324, 328, 501
Кудрявцев А. И. 501; см. Лепп и др. 268
Кузнецов С. И. 313, 314, 501
Кузнецов Ю. В. 62, 76, 77, 171, 437, 438, 501
Кузнецова Н. Г. 498; см. Галимов и др. 483
Кулик Е. З. 261, 496
Куликова Л. С. 501; см. Лебедев и др. 72, 467
Кулумбегашвили В. А. 386, 503
Кущов В. М. 227, 501
Курносов В. В. 82, 83, 89, 501
Кутний В. А. 508; см. Шнюков и др. 403
Кюнен Г. 10

Ламбина В. А. 318, 319, 503
Ларсен Г. 354, 356, 501
Латимер В. 279, 501
Лауринавичус К. К. 496, 512; см. Беляев и др. 340
Лебедев А. И. 495; см. Багин и др. 440
Лебедев В. С. 346, 495, 501; см. Алексеев и др. 302
Лебедев Л. И. 72, 467, 501
Левшунова С. П. 291, 296, 501

Леин А. Ю. 268, 335, 338, 387, 404, 496, 500, 501; см. Беляев и др. 320—322, 327, 368; Иванов и др. 330, 331, 334, 387, 389, 396
Линькова Т. И. 64, 501
Лисицын А. П. 10, 11, 28, 39, 47—50, 52, 53, 57—64, 68, 69, 71, 72, 96, 98, 99, 105, 107, 108, 110, 116, 119, 120, 122, 123, 165, 169, 190, 213, 225, 229, 230, 231, 370, 434, 439, 467, 495, 496, 499, 501; см. Багин и др. 440; Богданов и др. 365; Ратеев и др. 86
Лисицына Н. А. 53—55, 73, 144, 201, 202, 285, 439, 447, 497, 501, 502, 506; см. Бутузова и др. 87; Страхов и др. 24, 26, 128, 131, 183, 187, 225, 401, 445, 446
Логвиненко Н. В. 351—354, 357, 358, 408, 502
Лозовая Н. Г. 504; см. Сенин и др. 79
Ломаев Н. А. 508; см. Шнюков и др. 403
Лопатин Г. В. 9, 10, 61, 190, 502
Лубченко И. Ю. 14, 216, 502, 506
Лукашин В. Н. 228, 229, 289, 502
Лукьянова Т. А. 500; см. Зенкевич и др. 96—98, 124, 125, 185
Любимова Е. М. 285, 502

Маев Е. Г. 501; см. Лебедев и др. 72, 267
Макагон Ю. Ф. 298, 302, 502
Макдональд Г. 19
Максимов С. П. 499; см. Еременко и др. 471, 482
Мархинин Е. К. 10, 17, 19, 20, 198, 502
Матросов А. Г. 501; см. Леин и др. 268
Мельникова В. И. 500; см. Конторович и др. 303
Менард Г. У. 16, 502
Мехтиев Ш. Ф. 298, 502
Мехтиева В. Л. 469, 470, 499, 502; см. Еременко и др. 471, 482
Мигдисов А. А. 471, 475, 477, 480, 502
Мицкевич И. Н. 322, 323, 502
Михайлов А. С. 277, 502
Мовчан О. А. 498; см. Волковинский и др. 43, 44
Моисеев П. А. 103, 502
Монин А. С. 42, 467, 502
Морозов А. А. 499; см. Жабина и др. 382
Муликовская Е. П. 254, 503
Муравьев В. И. 87, 502
Мурдмаа И. О. 73, 82, 83, 89, 496, 502; см. Безруков и др. 184, 191, 417, 434, 457, 459

Набоко С. И. 19
Найдин Д. П. 491, 492, 506
Невесский Е. Н. 355, 502
Неручаев С. Г. 503; см. Рогозина и др. 298
Нестеров А. А. 333
Нестерова И. Л. 11, 13, 196, 502, 506
Нечаева Н. Б. 318, 502
Никитин Д. И. 314, 503
Николаев Д. С. 435, 436, 440, 503
Новичкова Н. В. 436, 507; см. Чердынцев и др. 435, 436, 437, 440
Новожилова М. И. 319, 339, 340, 503
Носик Л. П. 507; см. Чухров и др. 480
Носов Г. И. 503; см. Ратеев и др. 86

Овсянников В. М. 495; см. Алексеев и др. 302
Окунева Г. А. 499; см. Железнова и др. 254
Онеси Х. 285, 286, 503
Осницкая Л. К. 318, 319, 503
Остроумов Э. А. 197, 200, 310, 331, 334, 381, 382, 386, 390, 469, 472, 498, 503

Павлова Г. А. 266, 270—272, 274, 380, 497, 503, 507, 508; см. Валяшко и др. 285, 369, 380; Шишкина и др. 254, 258, 263, 266, 270, 271
Панкина Р. Г. 469, 499, 502; см. Еременко и др. 471, 482
Парахони Ю. П. 499; см. Глаголева и др. 285, 286, 401, 439
Пастухова М. В. 495; см. Акаемов и др. 86
Перельман А. И. 394, 503
Петелин В. П. 79, 197, 495, 496, 503; см. Батурин и др. 176, 177, 179; Безруков и др. 24—26, 350, 414
Петров Н. В. 401, 504
Печерский Д. М. 495; см. Багин и др. 440
Пилипчук М. Ф. 383, 396, 498, 504; см. Волков и др. 247, 367, 368, 401, 403, 459; Розанов и др. 13, 247, 367, 371, 372, 401, 403, 409, 440, 444
Плисс С. Т. 499; см. Грамм-Осипов и др. 202
Полдерварт А. 10
Поляков А. И. 304, 500
Попова Т. П. 402, 504
Пушкина З. В. 409, 460, 502—504; см. Лисицына и др. 144; Розанов и др. 13, 247, 367, 371, 372, 401, 403, 409, 440, 444
Пущаровский Ю. М. 191, 503

Ратеев М. А. 86, 503
Резников А. А. 254, 503
Ремизов И. Н. 355, 502
Репечка М. А. 200, 499, 503; см. Грамм-Осипов и др. 202
Ритман А. 10, 11, 503
Рогозина Е. А. 198, 499, 503; см. Данюшевская и др. 306
Роде Е. Я. 460, 503
Родионова К. Ф. 291, 296, 501
Розанов А. Г. 13, 247, 367, 371, 372, 382, 386, 387, 403, 409, 440, 444, 498, 503, 504, 514; см. Волков и др. 247, 268, 335, 367, 387, 388, 396, 403, 444
Розанова Е. П. 383, 503
Розанова Т. В. 237, 238, 503
Розенберг Л. А. 318, 504
Романенко В. И. 313, 315, 501, 504
Романкевич Е. А. 101, 105, 302, 303, 351, 358, 364—368, 372, 380, 401, 496, 504; см. Богданов и др. 365
Рубан Е. Л. 328, 504
Руднев П. Б. 499; см. Железнова и др. 254

Рыбалко С. И. 508; см. Шнюков и др. 403
Рыжова В. Н. 328, 500

Сандова Х. М. 267
Салисбери Д. 9
Самойлов Я. В. 127, 414, 504
Сандел Э. Б. 285, 286, 503
Сапожникова А. М. 198, 502
Севастьянов В. Ф. 241, 285, 401—404, 409, 415, 429, 441, 450, 457, 498, 504
Севастьянова Е. С. 498; см. Волков и др. 369, 380, 444
Семина Г. И. 498, 504; см. Волковинский и др. 43, 44, 92
Сенин Ю. М. 79, 107, 378, 504
Сенина Л. В. 498; см. Волковинский и др. 43, 44, 92
Сердобольский И. П. 461, 504
Сидоренко Г. А. 501; см. Леин и др. 387, 404
Сидоренко М. 387, 504
Скопинцев Б. А. 103, 242, 243, 365, 402, 504
Скорнякова Н. С. 73, 155—158, 160, 163—165, 212, 216, 230, 415—417, 419, 420, 422, 495, 496, 504, 505; см. Безруков и др. 24—26, 184, 414, 417, 434, 457, 459
Смирнов А. И. 176, 505
Смирнов Я. Б. 287
Соботович Э. В. 508; см. Шнюков и др. 403
Соколов В. А. 298, 301—304, 505
Соколов В. С. 442, 498, 499, 501, 504; см. Волков и др. 247, 367, 368, 380, 401, 403, 440, 444, 459; Глаголева и др. 439; Лисицына и др. 201, 202; Розанов и др. 13, 247, 367, 371, 372, 401, 403, 409, 440, 444
Соколов И. Ю. 254, 503
Соколова Е. Г. 498, 502; см. Волков и др. 368, 380, 401, 459; Логвиненко и др. 408
Сорокин Ю. И. 303, 313, 315, 317, 318, 320—322, 324—326, 328—331, 335, 505
Старикова Н. Д. 370—373, 380, 505
Старобинец И. С. 301, 505
Стародубцев Е. Г. 277, 497
Степанец М. И. 503; см. Пушкина и др. 409, 460
Степанов В. Н. 30, 31, 33, 37, 41, 42, 78, 505
Степанова К. А. 508; см. Штеренберг и др. 458
Страхов Н. М. 5, 10, 11, 13, 14, 21, 24, 26, 27, 29, 39, 45, 61, 71—73, 99, 108, 112, 115, 119, 128, 129, 131, 140, 144, 155, 165, 170, 171, 183, 184, 187, 188, 196, 199, 215, 225, 233, 238, 246, 364, 371, 372, 380, 382, 389, 401, 404, 414—416, 419, 420, 422, 423, 426, 427, 429, 430, 445, 446, 457, 459, 460, 463, 465, 466, 475, 505, 506
Судьин А. В. 498; см. Геодекян и др. 298
Суетова И. А. 500; см. Зенкевич и др. 96—98, 124, 125, 185
Суханова И. Н. 498; см. Волковинский и др. 43, 44, 92

Тагеева Н. В. 253, 506
Таминский В. Г. 502; см. Мехтиев и др. 298
Тархова И. А. 498; см. Волковинский и др. 43, 44, 92
Тейс Р. В. 491, 492, 506
Тенюков В. А. 495; см. Акаемов и др. 86
Титов А. Г. 414, 504
Тихомирова А. А. 13, 241, 388, 396, 402, 404, 498
Тихомирова Е. С. 415, 506; см. Страхов и др. 419, 420, 422, 423, 426, 427, 429, 430, 457, 459
Тихомирова М. М. 253, 506
Ткаченко Г. Г. 297, 506
Ткаченко Р. И. 20, 506
Толмазин Д. М. 30, 40, 41, 506
Тримонис Э. С. 77, 515
Трофимук А. А. 339, 502, 506; см. Макагон и др. 298, 302
Троцюк В. Я. 302, 498, 506; см. Геодекян и др. 298, 309, 310
Туранская Н. В. 495; см. Балашов и др. 224, 225
Туровский Д. С. 467, 499

Удинцев Г. Б. 191, 503
Ульмишек Г. Ф. 498; см. Геодекян и др. 309, 310
Успенский В. А. 503; см. Рогозина и др. 298
Устинов В. И. 468, 507; см. Виноградов и др. 334, 338, 389, 471, 475

Фаркуарсон Б. 496; см. Бостром и др.
Федосов М. В. 285, 507
Фербридж Р. У. 303, 507
Филатова З. А. 500; см. Зенкевич и др. 96—98, 124, 125, 185
Финкельштейн З. И. 339, 340, 496
Фомина Л. С. 180—182, 334, 401, 422, 442, 498, 503, 507; см. Волков и др. 268, 335, 388, 389, 396, 403, 415, 420, 426, 428, 438—441, 447, 450, 451, 459; Остроумов и др. 386, 389
Фрайс Ф. 19
Фридман А. И. 304, 507

Харвей Х. В. 127, 128, 141, 507
Харин Г. С. 205, 499

Царев В. П. 302, 502, 507; см. Макагон и др. 298, 302

Чеботарев Е. Н. 331, 348, 496, 507; см. Беляев и др. 320—322, 327, 368
Чердынцев В. В. 227, 435—437, 440, 507
Черкасова Е. В. 502, 503; см. Лисицына и др. 144; Пушкина и др. 409, 460
Черковский С. Л. 502; см. Мигдисов и др. 471, 475, 477, 480
Черных В. Н. 499; см. Грамм-Осипов и др. 202
Черский Н. В. 302, 502, 507; см. Мехтиев и др. 298, 302
Черткова Л. В. 293, 294, 297, 298, 301, 306, 308, 341, 507
Чилингар Дж. 354, 356, 501
Чумаков В. Д. 111, 507

Чуриков В. С. 507; см. Чухров и др. 480
Чурмантеева М. Н. 502; см. Мехтиева и др. 470
Чухров Ф. В. 480, 507

Шевченко А. Я. 501; см. Леин и др. 387, 404
Шилов В. М. 310, 382, 503
Шимкус К. М. 77, 515
Шишкина О. В. 252—256, 258—263, 265, 266, 268, 270—272, 274, 275, 277—281, 284, 298, 309, 310, 351, 370, 371, 373, 374, 380, 507, 508
Шнюков Е. Ф. 403, 508
Шпатов Е. П. 499; см. Данюшевская и др. 306
Штеренберг Л. Е. 414, 415, 418, 458, 506, 508; см. Страхов и др. 419, 420, 422, 423, 426, 427, 429, 430, 457, 459
Шурко И. И. 508

Щурина Г. Н. 418, 508

Эйл У. 496; см. Бостром и др. 496

Яблокова О. Г. 505; см. Старикова и др. 370, 380
Ягодинская Т. А. 498, 499, 503; см. Волков и др. 369, 380, 387, 389, 396, 415, 420, 426, 428, 438, 439, 441, 444, 447, 450, 451; Глаголева и др. 285, 286, 401, 403; Розанов и др. 382, 386
Ясманов Н. А. 495; см. Акаемов и др. 86
Ярилова Е. А. 242, 461, 508

Abelson P. E. 483, 508
Alexandersson T. 352, 354, 356, 508
Almgren T. L. 366, 508
Amiel A. I. 511; см. Friedman et al. 352, 357—359
Anderson D. Q. 324, 516
Anderson G. M. 512; см. Keith et al. 486, 491, 492
Arrhenius G. 169, 415, 436, 459, 508

Baas-Becking L. 240, 245, 250, 387, 495, 508
Baedecker M. J. 509; см. Brown et al. 389
Bagander L. E., 511; см. Hallberg et al. 244, 245, 380
Bansemir K. 321, 322, 508
Barnes H. 165, 168, 459, 510
Barnes S. S. 434, 508
Bavendamm V. 321, 508
Beck K. C. 515; см. Siever et al. 266
Beijerink M. W. 327, 508
Bender M. 28, 214, 224, 225, 227—229, 434, 508
Benedict C. R. 516; см. Whelan et al. 316
Berger W. H. 360, 508
Berner R. A. 241, 334, 369, 381, 387, 404, 508, 515; см. Siever et al. 266
Berry J. A. 516; см. Tregunna et al. 316
Bertin K. K. 227, 516
Bischoff I. L. 233, 236, 237, 254, 267, 271, 282, 284, 508, 509
Bonatti E. 206, 208, 210, 226, 227, 235, 236, 409, 436, 459, 509, 513
Bonte P. 512; см. Lalou et al. 440
Boström K. 21, 22, 69, 70, 110, 147, 156, 212—215, 217—219, 222, 224, 228—232, 235, 236, 287, 509, 515; см. Rydell et al. 227
Branner J. G. 352, 509
Brichet E. 512; см. Lalou et al. 440
Broecker W. S. 169, 434—437, 466, 508, 509, 512; см. Bender et al. 28, 214, 224, 225, 434; Ku et al. 227, 236
Brooks R. R. 514; см. Presley et al. 460
Brown F. S. 389, 509
Bryan G. 515; см. Stoll et al. 302
Buchanan J. I. 414, 509
Buchbinder B. 358, 509
Buchmann A. S. 514; см. Roberts et al. 387, 388
Burns K. G. 417, 509
Burns V. M. 417, 509
Buttlar H. von 435, 509

Calvert S. E. 420, 428, 441, 442, 453, 509
Campbell J. N. 512; см. Krouse et al. 470
Cann J. R. 511; см. Glasby et al. 420
Cartner S. 509; см. Boström et al. 69, 70, 110, 147, 156, 214
Chave K. E. 357, 509, 515; см. Smith et al. 122, 339
Chester R. 138—141, 152, 154, 402, 440, 444, 450, 451, 454, 509
Cheng C. N. 466, 515
Claypool G. E. 313, 339, 344—348, 509
Clayton R. N. 468, 489, 491, 509, 516; см. Tarutani et al. 492
Corliss J. 235, 509
Cornits V. 508; см. Bender et al. 224, 225, 227
Correns C. 24, 88, 115, 501, 510
Cox D. O. 352, 510
Craig H. 298, 468, 510
Crerar D. 165, 168, 459, 510
Crocket J. H. 215, 217, 218, 510
Cronan D. S. 420, 510
Cronan T. 216, 419, 422, 426, 510
Cullis C. G. 357, 510
Culp J. 514; см. Presley et al. 282, 284 285

Daniel E. 513; см. Mangelsdorf et al. 254
Danielsson L. G. 508; см. Almgren et al. 366
Dasch E. 215, 228, 510
Davies P. I. 351, 354, 510
Davies T. A. 360, 510
Davis J. B. 340, 510
Deevey E. S. 471, 510
Degens E. T. 467, 483, 484, 491, 510, 514; см. Deuser et al. 346; Ross et al. 467
Delach M. N. 511; см. Horn et al. 18
Delibrias G. 512; см. Lalou et al. 440
Deuser W. G. 346, 510
Dietz R. S. 415, 510
Doelter C. 387, 510
Donglas I. 515; см. Smith et al. 122, 339
Downton W. J. 516 см. Tregunna et al. 316
Dymond I. R. 235, 434, 510; см. Dasch et al. 215, 228
Dyrssen D. 508; см. Almgren et al. 336

Eichler R. 512; см. Keith et al. 486, 491, 492
Eluard P. 267, 510
Emery K. O. 253, 274, 292, 301, 328, 342, 345, 352, 370, 371, 510, 512, 514; см. Kaplan et al. 302, 334, 381, 469, 471, 475, 477; Rittenberg et al. 284, 369
Engvall A. G. 511; см. Hallberg et al. 244, 245, 380
Epstein S. 356, 357, 468, 485, 488, 489, 492, 493, 510
Ewing J. 515; см. Stoll et al. 302
Ewing W. M. 509; см. Broecker et al. 466

Fairbridge R. 354, 514
Fanning K. A. 283, 510
Faure H. 267, 510
Feld W. 387, 510
Feltham C. B. 312, 324, 517
Fischer B. 312, 510
Fischer D. 147, 222, 509; см. Boström et al. 212, 228
Fleming S. 515; см. Sverdrup et al. 112
Folk R. L. 353, 355, 510
Frank D. J. 293, 510
Fredericks A. 510; см. Frank et al. 293
Friedman G. M. 352, 355, 357—359, 362, 511

Garlick G. D. 493, 513
Garrels R. M. 283, 513
Gavish E. 352, 511
Gehler K. 515; см. Schiller et al. 471
Gessner F. 96, 511
Gevirtz I. L. 359, 511
Gieskes J. 258, 515
Glasby G. P. 420, 511
Glover E. D. 356, 511
Goldberg E. D. 167—169, 415, 434, 459, 461, 511
Goldberg G. 511; см. Griffin et al. 79—81, 84—86
Goldhaber M. B. 313, 338, 347, 373, 474, 511
Gormly J. R. 510; см. Frank et al. 298, 302
Goto R. 514; см. Okamoto et al. 105
Graff P. A. 224, 226, 514
Greer R. E. 508; см. Bischoff et al. 254
Griffin J. 79—82, 84—86, 511
Gross H. G. 485, 511
Guillard R. R. 510; см. Degens et al. 483
Gunkel W. 326, 511

Hall R. 510, см. Frank et al. 293
Hallberg R. O. 244, 245, 380, 511
Halth G. 510; см. Dasch et al. 215, 228
Hammond D. E. 342, 344, 511
Hand I. H. 511; см. Holder et al. 302
Harder H. 235, 511
Harrison A. G. 469, 511, 516; см. Thode et al. 471
Harrison R. C. 510; см. Crocker et al. 215, 217, 218
Hartmann M. 247, 338, 366, 367, 374—378, 380, 393, 394, 460, 466, 471, 473, 511
Harvey G. K. 510; см. Deuser et al. 346
Hata Y. 512; см. Kimata et al. 328
Hawley J. E. 118, 122, 511
Heath I. D. 359, 511
Heezen B. C. 509; см. Broecker et al. 466
Heggie D. T. 342, 514
Hellebust J. A. 510; см. Degens et al. 483
Hem J. D. 167, 511
Hoering T. C. 483, 508
Hoggan D. 292, 301, 342, 345, 510
Holder G. D. 302, 511
Holtedahl H. 267, 511
Honorez J. 509; см. Bonatti et al. 206, 210, 236
Horn B. M. 511; см. Horn et al. 18
Horn D. R. 18, 511
Horowitz A. 215, 217, 218, 229, 230, 511
Houtermans F. G. 435, 509
Howarth R. J. 511; см. Glasby et al. 420
Hower I. 352, 357, 515
Hsü K. 360, 511
Hughes M. J. 138, 139, 402, 440, 444, 451, 509
Hulston J. K. 512; см. Kaplan et al. 470
Hunt J. W. 483, 511
Hurd D. S. 283, 512

Imbrie J. 141, 148, 149, 152, 154, 155, 230, 516
Ishii M. M. 469, 512

Jannash H. W. 315, 516
Jensen E. A. 103, 515
Jensen M. L. 469, 514
Joensuu O. 509, 515; см. Bonatti et al. 206, 210, 236; Boström et al. 212, 228; Rydell et al. 224, 227, 236
Johannson T. 508; см. Almgren et al. 336
Johnston M. 515; см. Sverdrup et al. 112
Jones G. E. 469, 470, 512

Kadota H. 512; см. Kimata et al. 328
Kaplan I. R. 282, 285, 290, 302, 313, 316, 334, 337—339, 344—348, 381, 469—471, 473—475, 477, 508, 509, 512, 514; см. Баас-Беккинг и др. 240, 245, 250; Brown et al. 389; Nissenbaum et al. 376; Presley et al. 282, 284, 285, 460
Katz D. L. 511; см. Holder et al. 302
Keith N. L. 485, 486, 491, 492, 512
Kemp A. L. 470, 512
Ketchum B. H. 514; см. Redfield et al. 364
Kimata M. 328, 512
Kinsly D. W. 351, 354, 510
Kleerekoper H. 516; см. Thode et al. 469
Knauth L. P. 493, 512
Kögler F. C. 511; см. Hartmann et al. 460
Kraemer T. 509, 515; см. Boström et al. 69, 70, 110, 147, 156, 214; Rydell et al. 224, 227, 236
Krause H. 365, 512
Krauskopf K. I. 105, 512
Krishnaswami S. 434, 512
Krouse H. R. 470, 512
Ku T. L. 169, 227, 236, 282, 284, 434, 436, 437, 508, 512; см. Bender et al. 28, 214, 434
Kudell H. 509; см. Bonatti et al. 206, 210, 236

Kurbatov L. M. 435, 440, 512
Kurtenacker A. 385, 512

Labeyrie J. 512; см. Lalou et al. 440
Lalou C. 440, 512
Land L. S. 357, 512
Landergren S. 216, 486, 512, 513
Lawrence J. R. 486, 490, 491, 513
Lees H. 383, 513
Livingstone D. A. 112, 513
Longinelli A. 492, 513
Lowenstam H. A. 356, 357, 485, 513
Luistro A. O. 508; см. Bischoff et al. 254
Lynn D. C. 409, 513

Mangelsdorf P. C. 254, 513
Manheim F. T. 243, 244, 254, 256, 258, 259, 262, 263, 267, 270, 271, 285, 414, 419, 422, 424, 425, 513, 515; см. Sayles et al. 254, 266, 267, 271
McCrea J. M. 491, 513
McCready R. G. 512; см. Krouse et al. 470
McDongal J. D. 510; см. Crocket et al. 215, 217, 218
McElcheran D. 516; см. Thode et al. 469
McIlvaine J. 514; см. Ross et al. 467
McIver R. D. 295, 342, 344, 513
McKenzie F. T. 283, 513
Matthews R. K. 352, 515
Maxwell W. G. 354, 513
Mayeda T. K. 468, 492, 510, 516; см. Tarutani et al. 492
Menzel D. W. 104, 513
Mero J. L. 415—418, 420, 435, 438, 441, 502, 513
Messina-Hanna R. G. 139—141, 152, 154, 509
Milliman I. D. 359, 513
Mills G. A. 487, 513
Moberly R. R. 354, 359, 513
Monster I. 516; см. Thode et al. 471
Mook W. G. 486, 513
Moore C. H. 355, 513
Moore D. 495; см. Баас-Беккинг и др. 240, 245, 250
Moore W. S. 512; см. Krishnaswami et al. 434
Mopper K. 493, 513
Morey G. W. 282, 513
Morita L. 321, 324, 328, 513
Müller P. J. 367, 369, 370, 511, 513; см. Hartmann et al. 247, 366, 367, 374—378, 380, 393, 394, 460, 466
Mullin J. B. 254, 513
Murphy J. 254, 513
Murray J. 21, 52, 119, 414, 513
Murray R. G. 352, 356, 515

Nakai N. 345, 469, 471, 514
Nayudu I. R. 436, 459, 509
Neat G. 510; см. Dymond et al. 235
Neeb G. A. 193—195, 514
Nielsen H. 338, 471, 473, 511, 515; см. Schiller et al. 471
Nissenbaum A. 376, 509, 514; см. Brown et al. 389
Nriagu J. O. 471, 514
Nuquist G. 508; см. Almgren et al. 336

Ocamoto G. 105, 514
Ocura T. 514; см. Ocamoto et al. 105
O'Neil J. R. 489, 514
Orr W. L. 298, 302, 514; см. Rittenberg et al. 284, 369

Pamatmat M. M. 367, 514
Parsons T. R. 315, 514
Penk A. 9, 514
Peterson M. 21, 22, 212, 215, 217—219, 229, 231, 232, 234—236, 287, 509; см. Boström et al. 228, 230
Petrowski C. 514; см. Presley et al. 282, 284, 285
Petterson H. 415, 435, 440, 514
Peterson M. N. 116, 118, 122, 514
Pilson M. E. 283, 510
Piper D. Z. 212, 224, 226, 422, 514
Postgate I. R. 383, 514
Pray L. C. 356, 511
Presley B. J. 282, 284, 285, 290, 460, 514; см. Nissenbaum et al. 376
Price N. B. 420, 428, 441, 442, 453, 509
Pytkowicz R. M. 116, 118, 122, 514

Rad U. von 360, 508
Rafter T. A. 512; см. Kaplan et al. 470
Rangue D. 512; см. Lalou et al. 440
Redfield A. C. 364, 514
Reeburgh W. S. 342, 514
Renard A. F. 21, 52, 119, 414, 513
Revelle R. 212, 354, 514
Rheinheimer G. 326, 514
Richards F. A. 364, 365, 514; см. Redfield et al. 364
Rickard D. T. 387, 388, 514
Riley J. P. 254, 419, 513, 514
Rittenberg S. C. 253, 284, 316, 328, 337, 369—371, 469, 471, 512, 514; см. Kaplan et al. 302, 334, 381, 469, 471, 475, 477
Roberts W. M. 387, 388, 514
Rosenfeld W. D. 316, 345, 514
Ross D. A. 467, 514
Russel H. L. 312, 321, 514
Russell R. I. 352, 515
Rydell H. 224, 226, 227, 515

Sackett W. H. 483, 515
Sackett W. M. 510, 516; см. Degens et al. 483; Whelan et al. 316
Sacket W. N. 510; см. Frank at al. 293, 298, 302
Sandstrom M. 258, 515
Sapper K. 10, 16, 515
Sartori R. 359, 515
Savin S. M. 488, 489, 515
Sayles F. L. 233, 254, 256, 258, 259, 262, 263, 266, 270, 271, 513, 515; см. Manheim et al. 285
Schiller W. R. 471, 515
Schink D. K. 283, 510
Schippel F. A. 511; см. Hallberg et al. 244, 245, 380
Schlanger S. O. 357, 515
Schmidt G. W. 267, 515
Schneidermann N. 511; см. Friedman et al. 352, 357—359
Schott W. 515

Schulz C. 228, 229, 508
Seky H. 322, 515
Shinn E. A. 356, 515
Sholkovitz E. 282, 284, 515
Sibloy D. F. 352, 356, 515
Siever R. 266, 515
Silverman S. R. 316, 345, 487, 515
Sinhaseni P. 419, 514
Sisler F. D. 328, 515
Smith B. N. 516; см. Tregunna et al. 316
Smith S. 122, 339, 515
Somayajulu B. L. 512; см. Krishnaswami et al. 434
Starkey R. R. 469, 470, 512
Stehly F. G. 352, 357, 515
Steelmann-Nielson E. 103, 515
Steinen R. P. 352, 515
Stevenson F. J. 466, 515
Stoll R. D. 302, 515
Strikland J. D. 315, 514
Suess E. 511; см. Hartmann et al. 247, 366, 367, 374—378, 380, 393, 394, 460, 466
Summerhayes C. 420, 515
Supko P. R. 360, 510
Sverdrup H. U. 112, 515
Sweeney R. E. 387, 516

Tamjama T. 512; см. Kimata et al. 328
Tarutani T. 492, 516
Taylor H. J. 280, 516
Teder A. 388, 516
Thode H. G. 469—471, 516
Thompson T. G. 280, 516
Thorp E. M. 312, 516
Timmermann E. 112, 516
Tooms J. S. 420, 511; см. Glasby et al. 420
Tregunna E. B. 316, 516
Turekian K. K. 123, 127, 141, 148, 149, 152, 154, 155, 227, 230, 509, 516; см. Broecker et al. 466

Urey H. C. 487, 491, 516
Vaccaro R. F. 315, 516
Van Andel T. H. 267, 336, 516
Van Delden A. 327, 516
Veeh H. H. 267, 516
Vogel J. C. 486, 513

Waksman S. A. 312, 318, 516
Walker A. L. 514; см. Roberts et al. 387, 388
Walton A. 509; см. Broecker et al. 466
Watermann L. S. 256, 513, 515; см. Manheim et al. 285; Sayles et al. 254, 266, 267, 271
Wattenberg H. 112, 116, 117, 516
Weber J. N. 485, 486, 491, 492, 512
Wedephol K. H. 216, 516
Weijden C. H. van der 511; см. Hartmann et al. 247, 366, 367, 374—378, 380, 393, 394, 466
Weiss R. F. 298, 510
Whelan T. 316, 342, 516
William M. 483, 515
Willis J. 420, 515
Wilson L. 516
Wilson T. R. 414; см. Mangelsdorf et al. 254
Window H. 511; см. Griffin et al. 79—81, 84—86
Wood F. 318, 516

Zen E-An 409, 516
Zo Bell C. E. 312, 314, 316, 321, 322, 324, 328, 339, 340, 515, 516, 517

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абсолютные массы
карбонатных осадков 119, 124
кремнекислоты 102, 124
осадков в океане 52, 60, 64, 69
$C_{орг}$ 101, 124
элементов в осадках 102, 131, 135, 138, 172
Азот органического вещества
содержание в осадках 320
распределение в осадках 186, 369, 370
превращение в диагенезе 379
Алюминий
абсолютные массы в осадках 135, 138
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423, 442, 443
коэффициент концентрирования 441
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 229
распределение 132, 161
формы нахождения 138
Аммоний
в обменном комплексе глин 369
в решетке глин 369, 370
окисление 370
Андезитовый вулканизм 15, 192

Базальтовый вулканизм 15, 202
Бактерии
анаэробные 250
аэробные 250, 303
нитрифицирующие 367
сапрофиты 250, 314, 318, 320
распространение 320—325
метанобразующие 250, 303, 316, 339
распространение 341, 342, 344
состав газов 340, 343
геохимическая активность 315
общая численность в осадках 317—320
сульфатредуцирующие 250, 316, 326, 327
распространение 327—329, 331—334, 337
условия жизнедеятельности 250
Барий
в железо-марганцевых конкрециях 421
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 230
распределение 161
Богорова принцип 91
Бор
в железо-марганцевых конкрециях 420
эксгалятивных осадках 210, 217, 220
Бром в осадках 186

Ванадий
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 428
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 210, 217, 220, 229
перераспределение в диагенезе 411—413
распределение 132, 198, 201
формы нахождения 138
Взвесь в океане
биогенная 43, 50
гранулометрическое фракционирование 72, 142
минеральная 48
общая масса 50
Величина pH
иловых вод 240, 241, 245, 246, 351
наддонной воды 265, 351
Влажность осадков 265, 276
Водная толща океана
гидродинамическая зональность 39, 69, 128
структура 30, 41
течения 31, 42
халистазы 36, 42, 96, 108, 147
Вольфрам
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423
коэффициент концентрирования 441
в осадках 198
Восстановление (редукция) сульфатов 268, 303, 315, 356, 365, 379, 383
интенсивность 328, 329, 331—333, 335, 336
Выветривание подводное (гальмиролиз) 260, 263

Газы в осадках
автохтонные 297, 299, 304
азот 298, 299, 301, 304, 306, 307
аммиак 302, 305—307
аллохтонные 297
анализ проб 291, 298
аргон 298, 299, 304, 306, 307
водород 299, 300, 302, 304
гелий 304
генезис 297—300
двуокись углерода 299—307
дегазация проб 291, 294, 295, 296
диагенетические 298, 299, 302
катагенетические 300, 303, 304
кристаллогидраты 301, 339
метан 299—303, 306—309, 344, 345
образование 303, 339, 345
миграционные, см. аллохтонные

окись углерода 302, 305
отбор проб 291, 292
пропан 306—309
седиментационные 298, 299
сингенетические, см. автохтонные
содержание 306, 307
состав 301—303, 306, 307
углеводороды 298—310
форма нахождения 301
хранение 291—295
эпигенетичные, см. аллохтонные
этан 306—309
Галлий
абсолютные массы в осадках 135, 188
в гранулометрических фракциях 142, 143
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423
в осадках, содержание 132
в эксгалятивных отложениях 229
распределение 132, 133
формы нахождения 138
Германий
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423
в осадках, содержание 132
распределение 132, 133
формы нахождения 138
Глинистые минералы
влияние климатической зональности 86
в железо-марганцевых конкрециях 418
распределение 79
связь с течениями 89
Гранулометрические типы осадков
баланс 78
влияние гидродинамического режима 76
в литолого-фациальных зонах 73

Денудация механическая 67
Диагенетическое перераспределение элементов в осадках 398—401, 409, 410, 413

Железо
абсолютные массы в осадках 133, 134, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 419, 422, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446—449
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 209, 212, 229
перераспределение в осадках 409, 411—413
распределение в
осадках 131, 132, 147, 155, 156, 198, 201
гранулометрических фракциях 145
формы нахождения 138
Железо(II), окисление 241, 403
Железо реакционноспособное
во взвеси
морской 241
речной 13, 241
в осадках 138, 395—397, 401, 406—408
методы определения 401, 402
перераспределение 403, 404
состав 401, 402, 405, 408
Железо-марганцевые конкреции
взаимосвязь элементов 425—431
возраст 434, 435, 437—439
запасы в осадках 414
коэффициент
концентрирования элементов 440—444
стягиваемости 445—449
механизм образования 164, 455—461
минеральный состав 417, 418
причины изменчивости состава 449—455
причины рудообразования в океане 164, 455, 462—467
ряды подвижности элементов 409, 441, 449
скорость роста 434—436, 438, 439
условия залегания 164, 415—417
Железо-марганцево-титановый модуль 21, 205, 208, 230, 464—466

Золото в эксгалятивных осадках 217
Зенкевича принцип соответствия 96

Изотопный эффект микробиологических процессов 316
Изотопы кислорода 487
глинистых минералов 488
карбонатов 355, 491
кремнезема 493
окислов железа 489
пбровых вод 490
процессы разделения 487
Изотопы серы 469
органического вещества 472
органической 389
процессы разделения 469
сероводорода 299, 300, 305
сульфатов 338, 473
сульфидов 338, 471
Изотопы углерода 482
карбонатов 338, 346, 347, 355, 485
метана 305, 345—348
органического вещества 328, 346, 483
планктона 346
процессы разделения 482
углеводородов 299, 300
Иловые воды
макросостав 255, 256, 258, 259, 264, 266, 351
методы
анализа 254
получения 253
микросостав 270
общая минерализация 260, 371
щелочность 116, 258—262, 264, 266, 267, 269, 270, 274, 347, 368, 371, 375, 376, 378
преобразование (метаморфизация) состава 263, 269, 371, 373
содержание
аммония 269, 274, 369, 371, 374, 376
бора 284, 285
брома 270, 271, 371
железа 287—290
иода 270—274, 276
калия 256, 258—260, 262, 264, 265, 268, 371

кальция 116, 256, 258—260, 262, 264, 266—268, 371, 374, 375
кремния 275, 276, 281—283
лития 287, 289
магния 256, 258—260, 262, 264, 265, 269, 270, 371
марганца 287—290
меди 287—290
мышьяка 276, 285—287
натрия 256, 258—260, 264, 265, 269, 270, 371
никеля 287, 289
нитрата 368, 369
нитрита 369
органического
азота 376
углерода 376, 378
фосфора 378
сульфата 258—260, 264, 266—268, 270, 274, 345, 347, 371, 375—377, 398, 399
сульфита 383, 385, 386, 388
тиосульфата 383, 385, 386, 388
фосфата 265, 274—277, 280, 368, 369, 374, 377
фторида 276, 278—280
хлорида 256, 258, 259, 264—267, 371
цинка 287—290
тип
морской 255, 371
хлоридно-кальциевый 371
хлоридно-щелочной 270, 371
Интенсивность диагенетического преобразования сероводорода в осадках 334—336

Кадмий в эксгалятивных отложениях 217
Кальция карбонат
абсолютные массы в осадках 119, 124
в эксгалятивных осадках 215, 217
распределение в осадках 105, 112, 186
растворимость 116, 121
Карбонатные осадки
арагонит 352, 353, 356—359, 362
бичроков состав 353
доломит 263, 357, 358, 360—362
доломитизация 263, 357, 361
кальцит 352, 353, 357, 358, 360—362
магнезиальный кальцит 352, 353, 356—359, 361, 362
протодоломит 357
родохрозит 408, 409
состав 350, 351
цементация 352—359, 361, 362
Кислород
в наддонной воде 243—245, 265
осадках 251, 367
Кобальт
абсолютные массы 135, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446, 447, 448
в эксгалятивных осадках 210, 217, 221, 229
перераспределение в осадках 409—413
распределение 132, 148, 155, 158, 198, 201
формы нахождения 138
Конкреции фосфоритовые
содержание
иода 272, 273, 275
$C_{орг}$ 275
фосфора 281, 282
фтора 273, 275, 281, 282
состав химический 179
Костный фосфат
содержание
иода 272, 273, 275
$C_{орг}$ 275
фосфора 282
фтора 275, 281, 282
Кремнекислота в осадках
абсолютные массы 102, 124
образование кремнистых конкреций 359, 368
распределение 102, 105, 186

Магний
в осадках 112
железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423
фосфатных образованиях 179
карбонатных осадках 269, 352, 353, *356—362*
Марганец
абсолютные массы в осадках 135, 163, 188
во взвеси
морской 241, 242
речной 241, 242, 402
в железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423, 428
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446, 447, 448
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 209, 212, 229
окисление Mn(II) 241, 242, 460
перераспределение в осадках 406—413
распределение 132, 147, 148, 155, 157, 198, 201
в гранулометрических типах осадков 142
формы нахождения 138
Медь
абсолютные массы в осадках 135, 169, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446, 447, 448
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 210, 217, 221, 229
перераспределение в осадках 400, 401, 409—413
распределение 132, 147, 148, 160, 198, 201
в гранулометрических типах осадков 142, 145
формы нахождения 138

Микробиологическое образование
метана 315, 339
сероводорода 315
Микробиологическая фиксация углекислоты 315, 326
Микроэлементы
в биогенных осадках 127
вулканических осадках 196
океанской воде 127
пелагических осадках 138, 185
фосфатных образованиях 179
эксгалятивных отложениях 210, 215
Молибден
абсолютные массы в осадках 135, 188
в гранулометрических типах осадков 142
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446—448
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 217, 221
перераспределение в осадках 400, 401, 409—413
распределение в осадках 122, 198, 201
формы нахождения 138
Мышьяк
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
в эксгалятивных отложениях 217, 220
перераспределение в осадках 400, 401, *409—413*
распределение в осадках 132, 186
формы нахождения 138

Никель
абсолютные массы в осадках 135, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425, 426, 428
стягиваемости 446—448
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 210, 217, 221, 229
перераспределение в осадках 409—413
распределение в осадках 132, 148, 155, 159, 198, 201
формы нахождения 138
Ниобий
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 421
распределение в осадках 132
в гранулометрических типах осадков 142
формы нахождения 138

Океанская вода
растворимость $CaCO_3$ 116, 121
формы Fe и Mn 127
Окисление H_2S и сульфидов 383, 398, 399
Окислительно-восстановительный потенциал (*Eh*)
воды, анаэробные условия 241—244
аэрированной 240, 241
Черного моря 242
осадков 244—250, 260, 276, 323, 331—333, 337, 341, 342, 403, 409
потенциалопределяющая система 241, 250
Окислительно-восстановительные процессы в осадках
связь с гидродинамикой вод 128
Олово в эксгалятивных осадках 217
Органическое вещество
групповой состав
во взвеси 364
в осадках 364, 369, 372, 373
планктона 364
минерализация
анаэробная 303, 365—367
аэробная 365—368
Осадки, содержание
иода 186, 273
карбонатов 278, 337
мышьяка 287
сульфатов 337, 381
фосфора 278
фтора 278

Питание Мирового океана
баланс 9
речной сток 11, 21, 52, 61, 64
вулканогенный материал 15
эксгалятивные компоненты 21
Планктон в океане
минерализация 103, 124
первичная продукция 93
распределение биомассы 91, 93, 96

Радиоактивные элементы
геохимия 62
определение
абсолютного возраста
конкреций 63, 434—438
осадков 62—64
скорости роста конкреций 63, 434—438
Редкоземельные элементы и иттрий
в железо-марганцевых конкрециях 422, 423, 428
коэффициент концентрирования 441
в осадках океана 180—183
в эксгалятивных отложениях 224, 229

Свинец
абсолютные массы в осадках 135, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423, 428
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 426
в эксгалятивных осадках 210, 217, 221, 229
распределение в осадках 132, 161
формы нахождения 138
Седиментация
баланс осадочного процесса 190
биогенная 99, 105, 112, 121, 125, 127

вне зон влияния вулканизма 184
скорости 64, 68, 108
терригенная 53, 186
Селен
в осадках 186
перераспределение в осадках 400, 401, 411—413
Сера
в железо-марганцевых конкрециях 421
органическая
в гуминовых кислотах 389
в осадках 388, 389
сульфидная в осадках 387—391
элементная в осадках 386, 387, 390, 391
Серебро в эксгалятивных осадках 217, 229
Сероводород
в наддонной воде 243—245
осадках 246, 265, 299—302, 304, 305, 356, 381—386, 398
Стронций
в железо-марганцевых конкрециях 421, 428
фосфатных образованиях 179
Сульфиды железа
гидротроилит 356, 362, 387
грейгит (мельниковит) 387
маккиновит 387
пирит 356, 358, 360, 362, 387, 388, 390, 391
образование 387, 388
Сумма производных H_2S в осадках (ΣS_{H_2S})
распределение в осадках 385, 391—393, 395, 397—400
содержание 179, 336, 337, 385, 391—395, 397
состав 389—391

Таллий в железо-марганцевых конкрециях
содержание 421
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 426
стягиваемости 448, 449
Тантал
абсолютные массы в осадках 135
распределение в осадках 132
формы нахождения 138
Типы литогенеза
аридный 40, 70, 184
вулканогенно-осадочный 184
гумидный 40, 70, 184
ледовый 41, 70, 184
осадочный океанский 184, 190
Титан
абсолютные массы в осадках 135, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 426, 428
стягиваемости 448, 449
в фосфатных образованиях 179

Углерод органического вещества ($C_{орг}$)
абсолютные массы в осадках 101
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423
в фосфатных образованиях 179
минерализация в воде 103, 364
распределение в осадках 91, 99, 186, 366, 367, 370, 400
расход в диагенезе 370—372, 379
содержание в осадках 101, 246, 265, 272, 273, 277, 278, 320, 337, 351, 366, 367, 393, 394
Уран
в железо-марганцевых конкрециях 421
океанских осадках 186
эксгалятивных осадках 226

Фосфор
абсолютные массы в осадках 172
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423, 428
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 425
перераспределение в осадках 380, 410—413
распределение
в воде 176
осадках 172, 198
рудные концентрации 174
Фосфор органического вещества
превращения в диагенезе 378, 379
распределение в осадках 368, 369

Химический обмен в системе осадки—наддонная вода
азотом 379, 380
иодом 379
медью 400
молибденом 400
мышьяком 400
селеном 400
углеродом 379, 380
фосфором 277, 379, 380
Хром
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 423
коэффициент концентрирования 441
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 210, 217, 220, 229
распределение в осадках 132, 148, 198, 201
формы нахождения 138

Цинк
абсолютные массы в осадках 135, 163, 188
в железо-марганцевых конкрециях 420, 422, 423, 428
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 426
в эксгалятивных отложениях 210, 217, 221, 229
распределение в осадках 132
формы нахождения 138
Цирконий
абсолютные массы в осадках 135, 188
в железо-марганцевых конкрециях 421, 423, 428, 433
коэффициент
концентрирования 441
корреляции 428

стягиваемости 448, 449
в фосфатных образованиях 179
в эксгалятивных отложениях 229
распределение в
гранулометрических типах осадков 142
осадках 132, 187
формы нахождения 138

Формы миграции элементов
в океанской воде 127
речном стоке 11, 52
Формы элементов в осадках 138
Фракционирование
гранулометрическое (механическое) 72, 142
химическое 142

Эксгаляции 205
состав
осадков 209, 210, 212
растворов 206
характер эманаций 230
Элементный состав организмов 365
Элементы-гидролизаты 132, 144
Элементы-халькофилы 132, 401

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 5

1. ГЕОХИМИЯ СОВРЕМЕННОГО СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

Глава 1

СООТНОШЕНИЕ ТЕРРИГЕННОГО И ВУЛКАНОГЕННОГО МАТЕРИАЛОВ В ПИТАНИИ ОКЕАНОВ. ФОРМЫ МИГРАЦИИ ВЕЩЕСТВ 9

Н. М. Страхов

1.1. Баланс питания Мирового океана осадочным материалом 9
1.2. Особенности питания Тихого океана 11
1.3. Формы миграции элементов в речном стоке 11
1.4. Формы поступления элементов вулканического генезиса . . . 15
1.5. Эксгалятивные компоненты в составе осадков, их локализация, оценка значимости 21
1.6. Общая картина питания океанов вулканическим материалом в разных его формах 28

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОКЕАНСКОЙ ВОДНОЙ ТОЛЩИ. ВЗВЕСИ 30

Н. М. Страхов

2.1. Общая структура океанской водной толщи 30
2.2. *Гидродинамически активные зоны (течения)* 31
2.3. Гидродинамические особенности халистаз 36
2.4. Генезис гидродинамической зональности океана 39
2.5. Об особенностях глубинных и придонных океанских вод . . 41
2.6. Водообмен в океанах и его факторы 42
2.7. Схема распределения автохтонных биогенных взвесей в поверхностном слое океанской воды 43
2.8. Схема распределения аллохтонных (минеральных) взвесей 48
2.9. Общая масса взвешенного материала в Мировом океане . . 50

Глава 3

ДВЕ СХЕМЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРРИГЕННОГО МАТЕРИАЛА МЕЖДУ ПЕРИФЕРИЕЙ И ПЕЛАГИАЛЬЮ ОКЕАНА 52

Н. М. Страхов

3.1. Схема А. П. Лисицына (1977б) 52
3.2. *Проверка сходимости величин твердого стока и терригенной седиментации* 53

3.3. Причины расхождения в оценке абсолютных масс 60
3.4. О действительном характере распределения абсолютных масс терригенного материала между периферией и пелагиалью океана 64
3.5. О недостатке двух схем распределения масс кластики 67

Глава 4

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРРИГЕННОЙ КЛАСТИКИ ВНУТРИ ОКЕАНА КАК ЦЕЛОГО. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРРИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ 69
Н. М. Страхов

4.1. Распределение абсолютных масс и гидродинамический режим верхней толщи океана 69
4.2. Гранулометрическое фракционирование терригенной кластики 72
4.3. Баланс гранулометрических типов осадков 78
4.4. Распределение глинистых минералов в поверхностном слое осадков 79

Глава 5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ $C_{орг}$, $SiO_{2\,аут}$ И КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ 91
Н. М. Страхов

5.1. Распределение биомассы зоопланктона в океанах. Биологическая неоднородность планктонной пленки в пространстве . . 91
5.2. О соотношениях биомасс в планктонной пленке и бентосе. «Принцип соответствия» Зенкевича 96
5.3. Распределение $C_{орг}$ в осадках Атлантического и Тихого океанов 99
5.4. Распределение $SiO_{2\,аут}$ в осадках Атлантического и Тихого океанов 105
5.5. Распределение $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в осадках Атлантического и Тихого океанов, его специфика сравнительно с распределением $C_{орг}$ и $SiO_{2\,аут}$ 112
5.6. О факторах, контролирующих критическую глубину карбонатонакопления в океанах 121
5.7. Гидродинамический механизм формирования абсолютных масс и содержаний в осадках биогенной триады в целом 124
5.8. Сравнение механизма биогенного осадконакопления в океане и на континентальном блоке 125
5.9. Накопление микроэлементов в процессе биогенного осадкообразования 127
5.10. О воздействии биоса на формы нахождения Fe, Mn и микроэлементов в океанской воде 127
5.11. Гидродинамическая система поверхностных вод и восстановительные процессы в осадках. 128

Глава 6

МЕХАНИЗМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОЙ ГРУППЫ 131

Н. М. Страхов

6.1. Постановка задачи 131
6.2. О механизме возникновения высоких содержаний элементов в пелагических отложениях за счет терригенного их вноса 131
6.3. Формы нахождения элементов в пелагических отложениях . . 138
6.4. О параллелизме гранулометрического и химического фракционирования осадочного материала 142
6.5. Схемы распределения скоростей накопления Fe, Mn и Cu в голоцене 147
6.6. Распределение элементов железо-марганцевой группы в Атлантическом океане 148
6.7. Распределение элементов железо-марганцевой группы в Тихом океане 155
6.8. Гидродинамический режим и формирование Fe—Mn-стяжений 164

Глава 7

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ ФОСФОРА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 172

Н. М. Страхов

7.1. Фосфор в осадках Японского профиля 172
7.2. Рудные концентрации фосфора в современном океане . . . 174
7.3. Схема распределения редкоземельных элементов 180

Глава 8

ОСОБЕННОСТИ ОКЕАНСКОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ ВНЕ ЗОН ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗМА 184

Н. М. Страхов

8.1. Обширность бассейна седиментации и вытекающие из нее следствия 184
8.2. Решающая роль гидродинамического режима поверхностного слоя водной массы в распределении поступающего осадочного материала 185
8.3. Малая чувствительность океанского литогенеза к климатическим зонам лика Земли 190
8.4. Своеобразный баланс осадочного процесса 190

Глава 9

ОСЛОЖНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НА УЧАСТКАХ ЭКСПЛОЗИВНОГО ВУЛКАНИЗМА 192

Н. М. Страхов

9.1. Локализация пирокластического материала на площади Тихого океана 192

9.2. О воздействии пирокластики на геохимию осадков Охотского моря 196
9.3. Влияние пирокластики на геохимию осадков Японского моря 200
9.4. О влиянии базальтового вулканизма в зоне Гавайского поднятия на геохимию осадков 202
9.5. Об отражении эксгаляций в вулканокластических осадках (о. Санторин в Эгейском море) 205

Глава 10

ОСЛОЖНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ГЛУБИННЫМИ ЭКСГАЛЯЦИЯМИ НА СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТАХ 212
Н. М. Страхов

10.1. Распределение эксгалятивных Fe и Mn на Восточно-Тихоокеанском поднятии и на соседних активных участках . . . 212
10.2. Геохимический спектр эксгалятивных отложений на Восточно-Тихоокеанском поднятии 215
10.3. Генезис редкоземельных элементов в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия 224
10.4. Генезис урана в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия 226
10.5. Эксгалятивные компоненты на срединных хребтах Индийского и Атлантического океанов 228
10.6. О характере поступления эманаций на срединно-океанических хребтах 230
10.7. О химическом типе эксгаляций на срединно-океанических хребтах 235
10.8. Три типа процессов концентрирования элементов в пелагической зоне Тихого океана и их относительное значение . . 238

2. ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

Глава 11

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ СРЕДЫ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЯ В ДИАГЕНЕЗЕ 240
И. И. Волков

Глава 12

ИЛОВЫЕ ВОДЫ 252
О. В. Шишкина

12.1. Методы 253
12.2. Макросостав иловых вод 255
12.3. Микросостав иловых вод 270

Глава 13

ГАЗЫ В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ 291
А. А. Геодекян, В. Я. Троцюк, З. И. Верховская, В. И. Авилов

13.1. Основные вопросы методики изучения газов донных осадков 291
13.2. Генетические особенности газов донных осадков 296

13.3. Некоторые региональные особенности изменения состава газов донных осадков 305

Глава 14

РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ БАКТЕРИЙ В ОСАДКАХ ОКЕАНА 312

М. В. Иванов

14.1. Методы исследования распространения и геохимической активности микроорганизмов 313
14.2. Численность микроорганизмов, учитываемых прямым счетом, в донных осадках морей и океанов 317
14.3. Распространение аэробных сапрофитных бактерий 320
14.4. Геохимическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий 327
14.5. Микробное газообразование 339
14.6. Общие выводы и актуальные задачи 348

Глава 15

ДИАГЕНЕЗ КАРБОНАТНЫХ ОСАДКОВ 350

Н. В. Логвиненко

15.1. Осадки литорали и подводного берегового склона 352
15.2. Осадки шельфа, верхней части материкового склона и возвышенностей ложа океана 358
15.3. Глубоководные фораминиферовые и кокколитофоридовые илы абиссальной области ложа океана 359
15.4. Общие черты диагенетического карбонатообразования . . . 362

Глава 16

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ 363

И. И. Волков

16.1. Основные закономерности превращения органического вещества в раннем диагенезе 364
16.2. Соединения серы в диагенезе современных осадков 381
16.3. Превращения реакционноспособных форм Fe и Mn в ходе окислительно-восстановительных процессов 401

Глава 17

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ 414

И. И. Волков

17.1. Условия залегания, строение и вещественно-минералогический состав 415
17.2. Химический состав 419
17.3. Возраст и скорость роста 434
17.4. Коэффициенты концентрирования элементов 440
17.5. Коэффициенты стягиваемости элементов в конкреции . . . 445

17.6. *Взаимосвязь химического состава конкреций и вмещающих осадков* 449
17.7. *Причины и механизм образования конкреций* 455

Глава 18

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ, УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ ОСАДКОВ 468
В. А. Гриненко

18.1. Изотопы серы 469
18.2. Изотопы углерода 482
18.3. Изотопы кислорода 487

ЛИТЕРАТУРА 495

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 517

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 525

ОКЕАНОЛОГИЯ

ХИМИЯ ОКЕАНА. Том 2. **Геохимия донных осадков**

Утверждено к печати Институтом океанологии им. П. П. Ширшова Академии наук СССР

Редактор А. Г. Розанов. Редактор издательства Р. А. Баранова
Художник Б. П. Кузнецов. Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор С. Г. Тихомирова. Корректоры Ю. Л. Косорыгин, П. А. Пирязев

ИБ № 7034

Сдано в набор 04.05.79. Подписано к печати 21.09.79. Т-11767. Формат 70×108¹/₁₆ Бумага № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Усл. печ. л. 48,3. Уч.-изд. л. 49,3. Тираж 4700 экз. Тип. зак. 1968. Цена 5 р. 50 к.

Издательство «Наука». 117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

5 р. 50 к.

Предлагаемая читателю серия «ОКЕАНОЛОГИЯ» *подводит итог* многолетнего развития мировой океанологии как комплексной науки о физических, химических, геологических и биологических процессах в Мировом океане и дает необходимую научную основу для *разработки программ дальнейших* научных исследований.
Серия «Океанология» состоит из следующих пяти двухтомников:

ФИЗИКА ОКЕАНА

Том 1. Гидрофизика океана

Том 2. Гидродинамика океана

ХИМИЯ ОКЕАНА

Том 1. Химия вод океана

Том 2. Геохимия донных осадков

ГЕОЛОГИЯ ОКЕАНА

Том 1. Осадкообразование и магнетизм океана

Том 2. Геологическая история океана

ГЕОФИЗИКА ОКЕАНА

Том 1. Геофизика океанского дна

Том 2. Геодинамика

БИОЛОГИЯ ОКЕАНА

Том 1. Биологическая структура океана

Том 2. Биологическая продуктивность океана

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

3049

Серия «ОКЕАНОЛОГИЯ» по широте охвата современных проб
гии и систематичности изложения не имеет себе равных в мир
ре. Монографии серии подводят итог многолетнего развития мир
логии как комплексной науки и дают необходимую научную основу для разработки программ дальнейших научных исследований.

«ФИЗИКА ОКЕАНА» — двухтомник посвящен основам термогидромеханики океана, особенностям океанской турбулентности, проблеме взаимодействия океана и атмосферы, оптике океана, волновым процессам в океане (как высокочастотным, так и низкочастотным) и крупномасштабным течениям.

«ХИМИЯ ОКЕАНА» — двухтомник посвящен особенностям распределения газов, органических веществ, биогенных элементов, микроэлементов и компонентов карбонатной системы в водах Мирового океана; химическому балансу Мирового океана и процессам его химического загрязнения, проблемам формирования химического состава и ранних стадий процессов диагенеза морских и океанских осадков, современным представлениям о геохимической эволюции Мирового океана.

«ГЕОЛОГИЯ ОКЕАНА» — двухтомник посвящен основным сведениям о литологии, минералогии, геохимии, фациях и формациях донных осадков, о петрологии магматических пород океанского дна и о полезных ископаемых дна, данным об истории геологического развития океанов в мезозое и обобщениям по тектонике и условиям палеосреды океанских областей Земли.

«ГЕОФИЗИКА ОКЕАНА» — двухтомник посвящен методам морских геофизических исследований и особенностям основных геофизических полей в океане, современным представлениям о глубинном строении Земли и эволюции ее оболочек, характеристике теории тектоники литосферных плит и новейшим палеогеодинамическим реконструкциям.

«БИОЛОГИЯ ОКЕАНА» — двухтомник посвящен глобальным закономерностям распределения жизни в океане и их зависимостей от факторов окружающей среды, проблеме управления биологической продуктивностью океана, основным сведениям об океанских экосистемах и об использовании человеком биологических ресурсов океана, влиянию антропогенных загрязнений океана на морские организмы.

Серия «ОКЕАНОЛОГИЯ» представляет исключительный интерес для всех океанологов: физиков, химиков, геофизиков, геологов и биологов. Отдельные монографии серии, безусловно, окажутся полезными и для более широких кругов физиков, химиков, геологов и биологов. Издание будет, несомненно, полезно также и для специалистов гидрометслужбы, рыбного промысла, торгового и пассажирского флота, геологов-практиков, инженеров и других специалистов, связанных в своей практической деятельности с морями и океанами. Монографии серий будут ценнейшим пособием для студентов и аспирантов университетов, гидрометеорологических, физико-технических, рыбохозяйственных и геологических институтов.