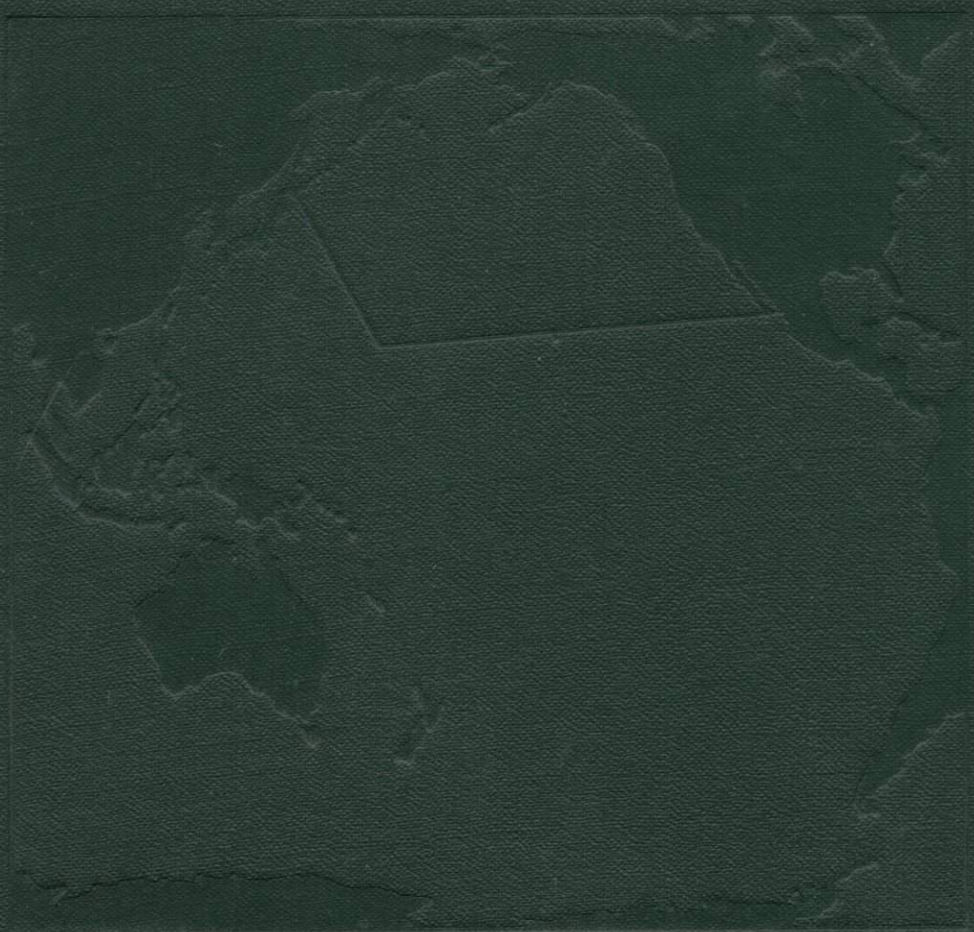
ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ ТИХОГО ОКЕАНА

(ТРАНСОКЕАНСКИЙ ПРОФИЛЬ)



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

ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ ТИХОГО ОКЕАНА

(трансокеанский профиль)

3466

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1980

Институт океанологии

УДК 551.352+550.42

Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1980. 288 с.

Книга посвящена геохимии и биогеохимии постседиментационных превращений, протекающих в осадках и иловых водах трансокеанского профиля (от берегов Японии до побережья Мексики) в ходе процессов раннего диагенеза. Описываются процессы перераспределения элементов в осадках с разными типами диагенеза, подробно обсуждаются процессы современного железо-марганцевого рудообразования в океане.

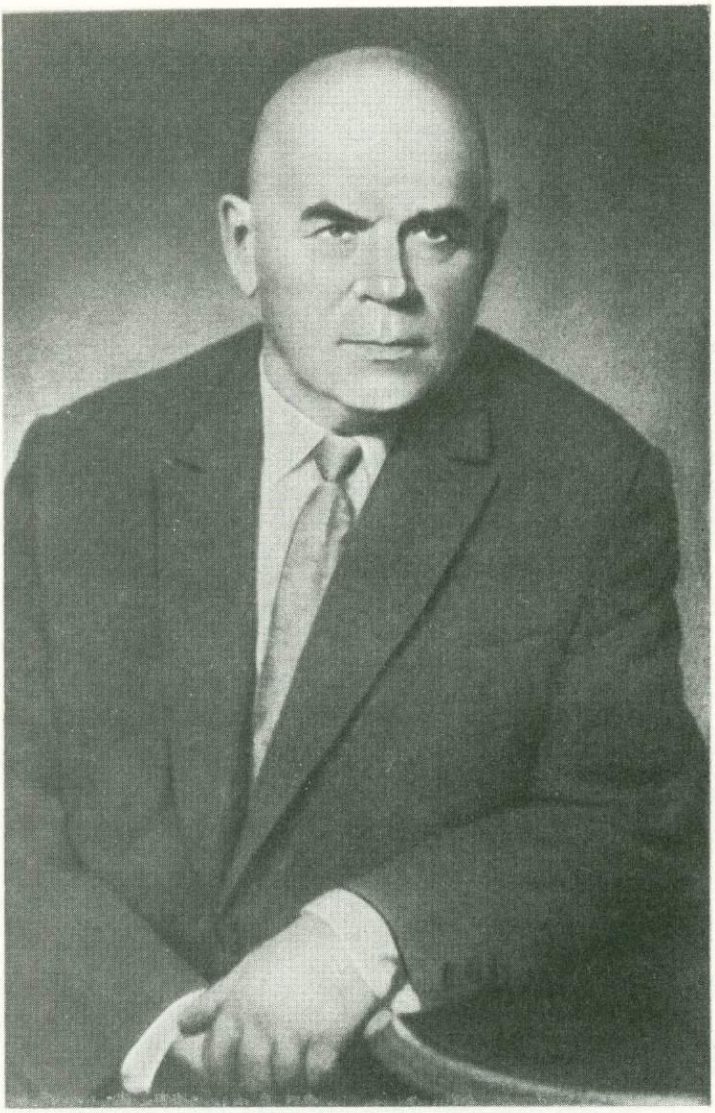
Книга рассчитана на геохимиков, геологов, химиков и микробиологов, занимающихся исследованиями современных осадков и осадочных пород в океане.

Табл. 71. Ил. 94. Библиогр. 394 назв.

Ответственный редактор
доктор химических наук Э.А. ОСТРОУМОВ

Г $\frac{20805\text{-}405}{055\,(02)\text{-}80}$ БЗ–42–11–1980 1904010000

© Издательство "Наука", 1980 г.



М. Сперанский

Памяти академика
Николая Михайловича
СТРАХОВА
посвящается

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящей работе излагаются результаты исследования первого геохимического профиля осадков Тихого океана. Изучение проводилось в течение ряда лет отделом химии океана Института океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР и лабораторией геохимии осадочных пород Геологического института АН СССР с привлечением сотрудников других организаций. Предлагаемая монография посвящена описанию геохимических процессов раннего диагенеза осадков Тихого океана. Первая часть работы, посвященная изучению литологии осадков и геохимии процессов океанского седиментогенеза, публикуется отдельной монографией*.

Трансокеанский геохимический профиль общей протяженностью более 12 000 км проходит от берегов Японии до Мексиканского побережья Северной Америки и пересекает все основные литолого-фациальные типы осадков северной части Тихого океана. Материал для исследований был получен двумя экспедициями: 46-м рейсом НИС "Витязь" (1969 г.) и 9-м рейсом НИС "Дмитрий Менделеев" (1973 г.). В этих экспедициях был получен также геологический материал с 48 станций, составивших геохимический профиль. Отбор проб осадков проводился с помощью грунтовой трубки большого диаметра с параллельным отбором верхнего слоя отложений дночерпателем "Океан 50". Многие из приводимых в настоящей монографии данных получены непосредственно на судне при обработке свежего, только что доставленного на борт материала, что придает результатам особую ценность. Это в первую очередь касается данных по содержанию и составу лабильных восстановленных соединений серы в осадках и иловых водах, содержанию и составу реакционноспособного железа и степени окисления марганца. В равной степени это ценно при изучении состава иловых вод и при микробиологических исследованиях.

Сущность диагенетических превращений органической и минеральной материи, попадающей на дно водоемов, впервые была сформулирована Н.М. Страховым в 1953 г., и тогда же была намечена программа изучения процессов диагенеза современных осадков. Интенсивные исследования диагенетических процессов современных осадков морей и особенно океана, проведенные в последние 10–15 лет, и полученные при этом результаты позволяют конкретизировать и существенно дополнить представления о сложном комплексе физических, химических и микробиологических процессов, составляющих сущность диагенеза. Благодаря расширению работ в пелагических областях океанов в настоящее время в применении к океану в целом можно говорить о двух типах диагенеза современных осадков – восстановительном и окислительном.

В восстановительном типе диагенеза, развитом в осадках внутренних и окраинных морей и периферии океанов, направление и интенсивность диагенетических преобразований определяются органическим веществом, в результате распада которого происходят изменения как иловых вод, так и твердой минеральной фазы осадков. В окислительном типе диагенеза, свойственном только пелагическим глубоко-

* См.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979. 264 с.

водным осадкам океанов, органическое вещество имеет лишь подчиненное значение, распад его не оставляет заметных следов в осадках. Диагенетические процессы здесь имеют в основном физико-химическую природу.

Окислительный диагенез пелагических осадков океана является одним из признаков осадочного океанского типа литогенеза – пятого типа литогенеза, выделенного Н.М. Страховым в 1976 г. Отличительными признаками осадочного океанского типа литогенеза, по Н.М. Страхову, являются: огромные размеры водоема; малая биологическая продуктивность пелагических областей и исчезающе малые содержания органического вещества в осадках; ничтожные абсолютные скорости осадкообразования в пелагиали, сопоставимые со скоростями постседиментационных диагенетических процессов; окислительные условия во всей толще пелагических отложений; крайняя степень фракционирования осадочного материала и как следствие этого – сильное обогащение пелагических осадков Fe, Mn и микроэлементами.

Изучение геохимии осадков Тихого океана на трансокеанском профиле, пересекающем основные литолого-фациальные типы осадков северной половины океана, позволяет не только на конкретном материале показать закономерности и механизм формирования осадочного океанского типа литогенеза и охарактеризовать его геохимию, но и исследовать трансформацию диагенетических процессов в направлении от берега в пелагиаль океана.

В прибрежных и гемипелагических осадках обеих краевых частей профиля, обогащенных органическим веществом, процессы диагенеза протекают в восстановительных условиях, характеризующихся низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала, интенсивным развитием бактериального сульфатредуцирующего процесса, высокими содержаниями свободного H_2S в осадках, значительными преобразованиями состава иловых вод, коренной перестройкой состава реакционноспособных форм железа и рядом других признаков, присущих диагенетическим процессам гумидного литогенеза.

В противоположность этому в пелагических областях осадки на профиле представлены глубоководными красными глинами Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана, для которых характерны ярко выраженные окислительные условия во всей толще отложений, низкие концентрации органического вещества и, наоборот, высокие содержания марганца и сопутствующих ему элементов. Для этих отложений свойственны предельно низкие абсолютные скорости осадкообразования и процессы современного железо-марганцевого рудообразования на поверхности осадков. Следует также отметить постоянство состава иловых вод, наблюдаемое в этом типе осадков. Все эти качества пелагических красных глин океана и являются характерными признаками осадочного океанского типа литогенеза.

Изучение трансокеанского профиля показывает, что формирование осадочного океанского типа литогенеза происходит в результате постепенного перехода от прибрежных и гемипелагических терригенных (вулкано-терригенных, биогенно-терригенных) отложений через глубоководные глины переходного типа (миопелагические осадки), которые имеют на профиле большую протяженность и занимают значительные площади дна океана. Именно в пределах глубоководных глин переходного типа происходит изменение всех характеристик (от отложений гумидного к осадочному океанскому типу литогенеза). От периферического края к пелагическому падают скорости осадкообразования, быстро уменьшается содержание органического вещества в осадках. Восстановительные условия в толще отложений, свойственные периферическим осадкам этой зоны (что приближает ее к отложениям гумидного типа), меняются сначала на слабовосстановительные и затем на окислительные в пелагической части этих осадков. Эти изменения фиксируются по измерениям величины окислительно-восстановительного потенциала, изменению состава реакционноспособных форм железа, уменьшению бактериальной микрофлоры на поверхности и в толще осадков, ослаблению до полного исчезновения сульфатредуцирующего бактериального процесса, ослаблению процессов изменения химического состава иловых вод, появлению и увеличению содержания Mn(IV) в составе соединений марганца в колонках осадков этой зоны. В пределах глин переходного

типа происходит наиболее интенсивное нарастание содержания всех геохимически подвижных элементов. Здесь, наконец, появляются в осадках железо-марганцевые конкреции, генезис которых на периферии глин переходного типа аналогичен генезису морских мелководных конкреций, в пелагическом крае – это типичные океанские образования.

Многие закономерности, установленные при изучении диагенетических процессов в осадках профиля, являются универсальными для морских осадков в целом. Значительные колебания содержания органического вещества и связанные с ним изменения интенсивности восстановительных процессов, наблюдаемые в осадках краевых частей профиля, позволяют обнаружить аналоги такого рода превращений в осадках внутренних и окраинных морей. Это касается динамики превращений в диагенезе осадков в первую очередь таких элементов, как марганец, железо и сера, характер изменения реакционноспособных форм которых в значительной мере определяется окислительно-восстановительными условиями в осадках. То же в полной мере относится к процессам метаморфизации иловых вод.

Осадки, изученные на трансокеанском профиле, позволяют в более общей форме рассмотреть процессы перераспределения химических элементов в ходе диагенетических изменений, чем это можно сделать на примере осадков меньших по размерам морских водоемов. В ходе диагенетических процессов возникают градиенты концентраций элементов в иловых водах между восстановленными осадками и нормально аэрированной придонной водой, а также между восстановленной и окисленной зонами в толще осадков. Следствием этого является разнонаправленный диффузионный обмен через пограничные слои и значительное изменение содержания элементов в диагенетически переработанных отложениях по сравнению с их концентрациями, создающимися в ходе осадкообразования. В результате в пределах областей дна, захваченных процессами восстановительного диагенеза, не только изменяются формы существования большого числа элементов, но изменяются и валовые их содержания в осадках. Естественно, что все указанные процессы диагенетического изменения форм элементов и их содержания затрагивают в первую очередь реакционноспособные формы элементов, неустойчивые и способные к превращениям в условиях среды осадков. Однако, как показано в монографии, изменениям частично подвержены и обломочные формы элементов.

К сожалению, процессы окислительного типа диагенеза на изученном профиле представлены только глубоководными пелагическими красными глинами. Для этого фациального типа осадочного океанского литогенеза диагенетические превращения рассмотрены только на примере формирования железо-марганцевых конкреций. По-видимому, фацией красных глин осадочный океанский тип литогенеза не исчерпывается. За пределами рассмотрения остается фация пелагических карбонатных отложений, для которых также известны окислительные условия в толще. Изучение геохимии этих отложений и специфики диагенетических процессов в них – задача дальнейших исследований.

В заключение следует сказать, что в лабораторной обработке материалов первого геохимического профиля принимало участие большое число исследователей. Всем им авторы данной монографии приносят благодарность.

Инициатором и идейным руководителем создания трансокеанского геохимического профиля осадков Тихого океана был академик Н.М. Страхов, который постоянно уделял большое внимание этой работе, искренне интересовался ее результатами и использовал их в своих теоретических построениях.

Э. Остроумов

ГЛАВА I

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ

Начальные этапы диагенеза, наблюдаемые в современных морских осадках (вернее, в их верхнем 5–10-метровом слое), проявляются в процессах изменения и превращения форм нахождения элементов, приводящих порой к коренной перестройке минерального комплекса, сложившегося в ходе осадкообразования; в процессах перераспределения элементов в осадках с образованием при соответствующих условиях локальных слоев, стяжений, конкреций с высокими концентрациями элементов, вплоть до рудных скоплений; в процессах разнонаправленного обмена химическими элементами между осадками и наддонной водой через границу раздела вода–дно.

Естественно, что в этих процессах, имеющих физико-химическую и микробиологическую природу, принимает участие не вся масса элементов, находящихся в осадке, а только ее растворимая часть, присутствующая в составе иловых вод, или реакционноспособная (легкоподвижная) часть общей массы элементов твердой фазы, способная в определенных физико-химических условиях диагенеза либо к полному растворению, либо к переходу в более растворимые формы, допускающие более высокое содержание элемента в иловых водах. Следовательно, для любого элемента в осадках мы должны допускать существование двух его форм – реакционноспособной и обломочной (инертной в диагенезе), т.е.

$$Э_{вал} = Э_{реакц} + Э_{обл},$$

где Э – содержание соответствующей формы элемента.

Для разных элементов, поступающих в донные отложения и принимающих участие в диагенетических процессах, соотношение между реакционноспособной и обломочной формами может изменяться очень сильно.

Видимо, следует оговорить, что понятие реакционноспособных форм в какой-то мере носит условный характер. Множество примеров показывает, что в ходе диагенеза осадков затрагиваются и перерабатываются формы, которые ни в коей мере нельзя считать реакционноспособными. Примерами такого рода могут служить процессы гальмиролиза, палагонитизации базальтового материала, цеолитизации кислых стекол и др. С другой стороны, в ходе диагенетических превращений заведомо реакционноспособные формы переходят в инертные, очень прочные и плохорастворимые (пиритизация – типичный тому пример в среде восстановленных сероводородных осадков; старение и дегидратация гидроокисей – процесс, протекающий в окислительной среде красных глин). Однако если поместить пиритоносные осадки в окислительную среду, то сера и железо пирита сравнительно быстро будут мобилизованы и включены в процессы превращения в результате процессов окисления. Случай, описанный только что, невероятен для стадии диагенеза, поскольку этот процесс происходит в осадочном цикле ранее – в корах выветривания. Известно, что даже гетит, очень устойчивый и малорастворимый в окислительной обстановке гипергенеза и диагенеза, попадая в восстановительные условия, в сероводородной среде будет реакционноспособным: железо будет восстанавливаться и превращаться постепенно в пирит.

Таким образом, понятие о подвижности (реакционной способности) элементов или их соединений в диагенезе определяется не только свойствами элемента и его соединений, но и соответствием формы элемента физико-химическим условиям среды диагенеза. Если форма, в которой элемент попадает в осадки, термодинами-

чески устойчива в условиях диагенеза, то в результате старения, дегидратации, кристаллизации со временем она стабилизируется еще больше и растворимость падает. Если же форма поступления элемента в осадки и физико-химические условия диагенеза находятся в противоречии, то элемент с большей или меньшей скоростью изменяет форму, приспосабливаясь к новым условиям среды. Эта новообразованная форма, термодинамически устойчивая в существующих условиях диагенеза, имеет также минимальную растворимость. Собственно в этом и проявляется одна из основных черт диагенеза, начальные этапы которого, по определению Н.М. Страхова [1962], представляют собой "стадию физико-химического уравновешивания первичных компонентов осадка в термодинамических условиях поверхности Земли".

РЕАКЦИОННОСПОСОБНОЕ ЖЕЛЕЗО

Для определения реакционноспособного железа в современных осадках используют в настоящее время 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, 1957а] для исследования осадочных пород и применен затем для анализа современных осадков [Страхов, 1959]. По этой методике в состав реакционноспособного железа включаются гидроокислы, карбонаты, аутигенные силикаты и растворимые в HCl сульфиды (гидротроилит, грейгит, маккиновит). Второй метод, используемый для исследования современных осадков и применяемый в Институте океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, предусматривает обработку пробы осадка ~ 3*N* H_2SO_4 на холоду [Романкевич, Петров, 1961; Фомина, 1962; 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 реакционноспособного железа практически всегда получается ниже, чем при применении HCl. При анализе восстановленных осадков ни тот, ни другой метод практически не затрагивает железо аутигенного пирита, поэтому его рассчитывают отдельно по содержанию пиритной серы так же, как поправку на железо растворимых сульфидов вводят по содержанию серы моносульфида железа.

Наконец, третий метод предложен Р. Честером [Chester, Hughes, 1967] для определения содержания Fe, Mn в форме аморфных гидроокисей (и микроэлементов, связанных с ними в окисленных отложениях) и заключается в обработке пробы осадка раствором солянокислого гидроксиламина в уксусной кислоте. Существуют и другие методы определения реакционноспособного кислоторастворимого железа, но здесь мы их 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 и времени их проведения. Кроме того, при исследовании восстановленных осадков пробы до анализа должны быть тщательно изолированы от контакта с воздухом (во избежание окисления). Определение кислоторастворимых реакционноспособных форм железа в разных валентных состояниях проводилось в лаборатории судна из проб осадков натуральной влажности сразу по поступлении их на борт. Определение по методу Честера делали в береговой лаборатории из сухих аналитических проб, окончание определения атомно-абсорбционное.

Для восточной части профиля на разрезе от Гавайских островов до побережья Мексики мы располагаем данными по реакционноспособным формам Fe, полученными всеми тремя указанными методами (по методу Честера – только для поверхностного слоя). Данные по формам железа с применением H_2SO_4 приведены в табл. П. I, данные по вытяжке Честера – в табл. П. II. Следует оговорить, что данные по методу Честера, полученные для восстановленных осадков Калифорнийского залива и прибрежной части океана (ст. 668–670), ни в коем случае нельзя интерпретировать стандартным образом. В прибрежной части профиля уже в поверхностных пробах соединения четырехвалентного марганца отсутствуют, а железо может в

Таблица 1

Содержание реакционноспособного железа, полученное разными методами, в поверхностном

Форма железа	Типы осадков									
	VI					IVБ				
	ст. 686	685	641	678	677	643	645	647	649	651
$Fe_{вал}$	8,66 / 100	8,35 / 100	7,25 / 100	7,60 / 100	5,94 / 100	6,35 / 100	5,69 / 100	5,69 / 100	5,46 / 100	5,29 / 100
$Fe^{HCl}_{реакц}$	5,03 / 58,1	2,96 / 35,4	3,00 / 41,4	2,29 / 30,1	1,66 / 27,9	3,18 / 50,1	3,24 / 56,94	2,73 / 48,0	2,80 / 51,3	2,74 / 51,8
$Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$	3,47 / 40,1	2,28 / 27,3	1,57 / 21,7	1,41 / 18,6	1,11 / 18,7	0,94 / 14,8	0,93 / 16,3	0,89 / 15,6	0,67 / 12,3	0,64 / 12,1
$Fe^{I}_{реакц}$	0,59 / 6,8	0,50 / 6,0	0,47 / 6,5	— / —	0,36 / 7,8	0,44 / 6,9	0,47 / 8,3	0,29 / 5,1	0,33 / 6,0	0,31 / 5,8
$Fe^{I+II}_{реакц}$	0,92 / 10,6	0,80 / 9,6	0,77 / 10,7	— / —	0,46 / 9,9	0,58 / 9,1	0,62 / 10,9	0,41 / 7,1	0,43 / 8,0	0,42 / 7,9

Примечание. В числителе – содержание Fe (в %) в расчете на сухое вещество; в знаменателе – содержание $Fe_{реакц}$ в % от $Fe_{вал}$. В последних двух строках таблицы приведены данные первой ($Fe^{I}_{реакц}$) и суммы первой и второй ($Fe^{I+II}_{реакц}$) вытяжек, полученных по методу Честера.

значительном количестве присутствовать в двухвалентной форме. В таких восстановленных отложениях содержание Mn и Fe, полученное методом Честера, не отвечает их содержанию в виде аморфных гидроокисей. По-видимому, в среду уксусной кислоты с гидроксиламином переходят в этом случае остатки гидроокиси железа, гидрозакиси Mn и Fe (если они присутствуют?), карбонаты, очень свежие аутигенные силикаты и, конечно, Mn и Fe, входящие в состав сорбционного комплекса осадков. Другими словами, в восстановленных осадках метод Честера дает представление о содержании наиболее реакционноспособной части Fe и Mn, что позволяет эти данные использовать только для сравнения с пелагическими окисленными осадками.

В процессе предварительных исследований было замечено, что при обработке осадков по методу Честера Fe и Mn ведут себя неодинаково. Как видно из табл. П.II, количество Mn, переходящее в раствор при повторной обработке осадка реактивом (вытяжка II), невелико (< 5% от вытяжки I) и лишь в исключительных случаях поднимается до 10–15%. Поведение Fe иное. В повторной вытяжке обнаруживается 30–40%, а иногда и более 50% Fe относительно количества в вытяжке I. Другие элементы ведут себя по-разному. Кобальт и никель, как и Mn, практически в повторную вытяжку не переходят. Содержание Cu и Zn в вытяжке II велико, что приближает их к Fe. На основании сказанного в табл. П. II приведены результаты измерения концентраций по двум последовательным вытяжкам и их суммы для всех изученных элементов. Расположение станций и литолого-фациальные типы осадков изучаемого профиля показаны на рис. 1.

Валентные формы $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в осадках и их изменение по профилю подробно разбираются в следующей главе. В настоящей главе рассматривается только соотношение между $Fe_{вал}$ и $Fe_{реакц}$ в осадках и его изменение на разрезе от Гавайских островов до побережья Мексики. Данные по содержанию $Fe_{вал}$ и реакционноспособных форм в поверхностном слое осадков, полученные тремя методами, приведены в табл. 1.

Факторы, определяющие содержание $Fe_{вал}$ в осадках указанного разреза, изучены и описаны ранее [Лисицына и др., 1975, 1976; Глаголева, 1979]. Высокое содержание $Fe_{вал}$ в осадках пригавайского района (тип VI) объясняется поступ-

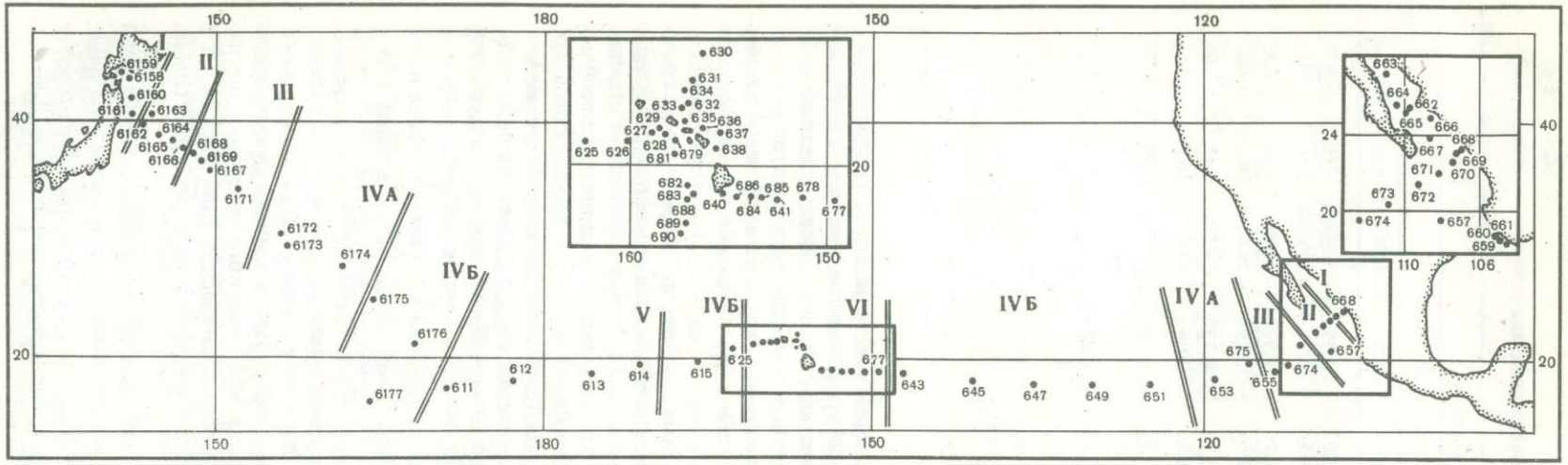
слое осадков разных типов на разрезе Гавайские острова–Мексика

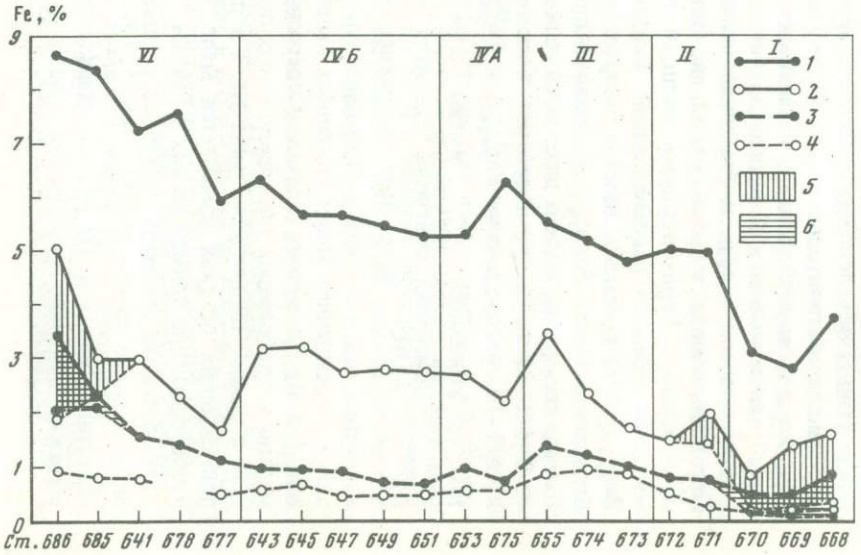
Типы осадков									
IVA		III			II		I		
653	675	655	674	673	672	671	670	669	ст. 668
5,29/100	6,29/100	5,51/100	5,20/100	4,80/100	5,02/100	4,99/100	3,08/100	2,76/100	3,73/100
2,69/50,1	2,19/34,8	3,44/62,4	2,31/44,4	1,70/35,4	1,46/29,1	1,99/39,9	0,82/26,6	1,38/50,0	1,59/42,6
0,95/18,0	0,67/10,7	1,38/25,0	1,19/22,9	0,94/19,6	0,77/15,3	0,73/14,6	0,45/14,6	0,45/16,3	0,85/22,8
0,39/7,3	0,44/7,1	0,66/12,0	0,73/14,0	0,75/15,7	0,37/7,4	0,15/3,1	0,07/2,1	0,08/2,7	0,09/2,3
0,52/9,8	0,55/8,8	0,85/15,4	0,91/17,4	0,90/18,8	0,50/9,9	0,23/4,8	0,13/4,1	0,15/5,1	0,19/4,9

лением значительного количества свежего базальтового материала, сносимого с островов, и его наложением на геохимический фон пелагических осадков. Низкие содержания Fe в прибрежных биогенно-терригенных осадках Мексиканского побережья (тип I) обусловлены сносом с континента в этом районе продуктов разрушения кислых батолитовых пород. Содержание железа в центральной части разреза типично для глубоководных пелагических глин океана и в общем, несмотря на колебания, изменяется незначительно.

Распределение $Fe_{вал}$ и реакционноспособных его форм, полученных разными методами, хорошо видно на рис. 2, где также приведены данные для поверхностного слоя осадков. Горизонтальный масштаб и расстояния между отдельными станциями даны условно равновеликими. Видно, что содержание реакционноспособных форм железа в осадках разреза, полученное разными методами, неодинаково. Наибольшие значения $Fe_{реакц}$ получаются при использовании солянокислого метода. Данные по методу Честера дают наименьшие значения $Fe_{реакц}$, а метод с применением H_2SO_4 занимает промежуточное положение. В окраинных частях разреза, в зонах VI и I–III, распределение $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в общих чертах сходно, разница в том, что колебания $Fe^{HCl}_{реакц}$ имеют более резко выраженный характер, тогда как у $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ изменения смягчены. Различия между ними наблюдаются в зонах IVA и IVБ, где $Fe^{HCl}_{реакц}$ возрастает по сравнению с краевой частью зоны VI, а $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ возрастает от ст. 677 к ст. 643 красных глин и далее меняется мало, проявляя тенденцию к уменьшению. Менее указанных выше форм изменяется $Fe_{реакц}$ (сумма вытяжек I и II) по методу Честера. Содержание этой формы в осадках разреза минимально в прибрежных восстановленных осадках Мексиканского побережья, возрастает в глинах переходного типа III, а в пределах пелагических глин (тип IV) и в пригавайских осадках изменяется мало, слегка увеличиваясь в осадках станций, непосредственно примыкающих к Гаваям.

Необходимо отметить, что даже в поверхностных пробах с окраинных станций описываемого разреза $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в значительной мере представлены двухвалентным железом. На рис. 2 содержание $Fe^{2+}_{реакц}$ в солянокислой и сернокислой вытяжке показано пунктирной линией и соответствующей штриховкой. Следует





Р и с. 1. Трансокеанский профиль: расположение станций и литолого-фациальные типы осадков [Лисицына, Бутузова, 1979а]

Осадки: I – прибрежные вулкано-терригенные (запад) и терригенно-биогенные (восток); II – гемипелагические; III – глубоководные глины переходного типа; IVA – глубоководные пелагические глины с включениями вулканического пепла; IVБ – глубоководные пелагические глины с включениями цеолитов; V – осадки глубоководного поднятия Маркус-Неккер; VI – осадки Гавайского вулканического центра

Р и с. 2. Распределение различных форм железа (в расчете на сухое вещество) в поверхностном слое осадков разреза Гавайские острова–Мексика (горизонтальный масштаб условный)

1 – $Fe_{вал}$; *2* – $Fe^{HCl}_{реакц}$; *3* – $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$; *4* – $Fe_{реакц}$ по Честеру (I + II вытяжки); *5* – Fe^{2+}_{HCl}; *6* – $Fe^{2+}_{H_2SO_4}$

заметить, что природа и причины появления Fe^{2+} в составе реакционноспособного железа у побережья Мексики и у Гавайских островов различны. Как видно из табл. П. I, в осадках шельфа и материкового склона Америки (ст. 668–671) наблюдается значительное содержание $C_{орг}$, восстановительные процессы в осадках протекают интенсивно и величина Eh в поверхностном слое осадков имеет низкие значения.

Таким образом, значительная часть реакционноспособного железа, поступающего в осадки в виде гидроокиси и гидратов окиси трехвалентного железа, уже в поверхностном слое восстанавливается до двухвалентного состояния. Следовательно, здесь появление $Fe^{2+}_{реакц}$ в поверхностном слое осадков имеет диагенетическую природу.

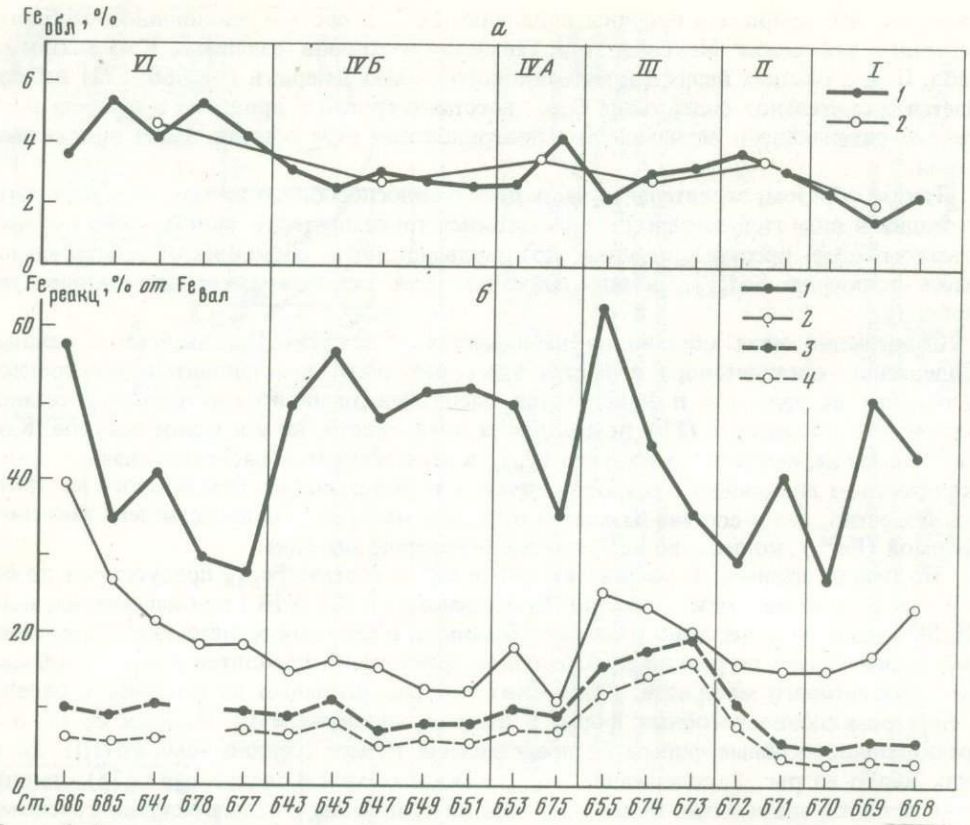
Совершенно иная обстановка наблюдается в осадках Пригавайского района. Содержание органического вещества здесь невелико; восстановительный процесс в осадках не идет, что и фиксируется высокой величиной окислительно-восстановительного потенциала (Eh) не только на поверхности, но и в толще осадков. Как сказано выше, высокое содержание $Fe_{вал}$ в этих осадках объясняется значительным количеством снесенного с островов свежего, невыветренного базальтового материала. Известно, что в составе базальтов основная масса железа представлена закисной формой (Fe^{2+}), количество Fe^{3+} имеет подчиненное значение.

По нашим данным, в осадках ст. 686 и 685 в составе $Fe_{вал}$ присутствует до 6% Fe^{2+} в расчете на сухое вещество. По-видимому, и 0,5 *N* HCl при нагревании, и 3*N* H_2SO_4 на холоду частично разлагают базальты, и закисное железо (Fe^{2+}), которое мы определяем как реакционноспособное, фактически находится в составе обломков базальтового материала. (Этот факт еще раз указывает на условность определения реакционноспособных форм, в данном случае железа.) Начиная со ст. 641 реакционноспособные формы Fe представлены только соединениями Fe (III), хотя, как видно из рис. 2, содержание $Fe_{вал}$ в осадках этой и следующей (678) станции еще остается значительно более высоким по сравнению с пелагическими красными глинами зон IVA и IVБ.

Представляет интерес проследить, как меняется на разрезе не только абсолютное содержание реакционноспособных форм железа, но и их относительное количество по сравнению с $Fe_{вал}$ (принятым за 100%). Эти данные приведены в табл. 1.

Сначала рассмотрим, как изменяется количество обломочного железа в осадках разреза Гавайские острова–Мексика (рис. 3,*а*). За содержание обломочного железа ($Fe_{обл}$) условно принята разность между $Fe_{вал}$ и $Fe^{HCl}_{реакц}$. Тонкая линия на рисунке соединяет точки средних содержаний $Fe_{обл}$ в осадках разных литолого-фациальных зон. Из рисунка видно, что содержание $Fe_{обл}$ на профиле максимально (как и $Fe_{вал}$) в области пригавайских осадков (зона VI), где оно составляет в среднем 4,57%. Наименьшее содержание $Fe_{обл}$ наблюдается в осадках зоны I шельфа и материкового склона Америки (1,93% в среднем). Что касается осадков зон II–IVБ средней части профиля, то здесь колебания $Fe_{обл}$ происходят от 2,07% до 4,10% по отдельным станциям. Однако средние данные по зонам изменяются в более узких пределах от 2,70% до 3,35%. Среднее значение $Fe_{обл}$ в зонах IVA и IVБ равно 2,93%, такое же значение в среднем имеет содержание $Fe_{обл}$ и для зон II и III. По данным З.В. Пушкиной (см. гл. IV), полученным независимо от нас по другим станциям трансокеанского профиля, содержание $Fe_{обл}$ для гемипелагических, переходных осадков и красных глин в среднем равно 3,06%, т.е. очень близко к цифре, приведенной нами выше. Такое постоянство содержания $Fe_{обл}$ в осадках пелагической части профиля объясняется, по-видимому, сравнительно однородным составом глинистого материала осадков.

Отношение содержания обломочного Fe к $Fe_{вал}$ изменяется достаточно закономерно (табл. 2). Минимальные количества $Fe_{обл}$ в составе общего железа наблюдаются в пелагических красных глинах зоны IVБ (48%), содержание $Fe_{обл}$ увеличивается до 53–58% в глинах переходного типа и в зоне красных глин IVA и достигает максимума (60–66%) в краевых прибрежных частях разреза.



Р и с. 3. Распределение различных форм железа в поверхностном слое осадков разреза Гавайские острова–Мексика

а – $Fe_{общ}$ (в % на сухое вещество осадков): *1* – по отдельным станциям; *2* – среднее по типам осадков; *б* – формы реакционноспособного железа (в % от $Fe_{вал}$): *1* – $Fe^{HCl}_{реакц}$; *2* – $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$; *3* – по Честеру (вытяжки I + II); *4* – по Честеру (вытяжка I)

Распределение общего реакционноспособного железа ($Fe^{HCl}_{реакц}$) имеет соответственно противоположный характер с максимумом до 52% от $Fe_{вал}$ в зоне IVБ, повышенным содержанием в зонах IVA и III и минимальным в прибрежных осадках.

Реакционноспособное железо, извлекаемое серной кислотой на холоду ($Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$), распределяется в поверхностных осадках разреза иначе, чем общее реакционноспособное железо. Как видно из табл. 2, минимальное его содержание в составе $Fe_{вал}$ наблюдается в зоне пелагических красных глин (тип IV), где оно составляет только 14%. В пригавайских осадках зоны VI его содержание наибольшее (26%), с приближением к Американскому побережью оно также увеличивается, образуя промежуточный максимум (до 23%) в зоне переходных пелагических глин (тип III).

Аналогично ведет себя в поверхностных осадках разреза реакционноспособное железо, извлекаемое по методу Честера. На рис. 3,*б* приведены результаты по двум последовательным вытяжкам (по данным табл. П. II). Из рисунка видно, что они изменяются совершенно одинаково, т.е. суммарный результат вытяжек I + II полностью повторяет ход изменения по разрезу вытяжки I. Если не принимать в расчет результаты по зонам I и II осадков разреза (причины указаны выше – восстановленные осадки на поверхности), то минимальное содержание железа в форме аморфной неокристаллизованной гидроокиси наблюдается в области пелагических красных глин (зона IV). Здесь по сумме двух вытяжек $Fe_{реакц}$ составляет около 9% (см. табл. 2), оно несколько повышается (до 10) в пригавайских осадках и почти вдвое выше в переходных пелагических глинах (зона III).

Таблица 2

Среднее содержание форм железа в осадках различных типов разреза Гавайские острова–Мексика*

Форма железа	Тип VI	IVБ	IVA	III	II	Тип I
$Fe_{вал}$	7,56 / 100	5,70 / 100	5,80 / 100	5,17 / 100	5,01 / 100	3,19 / 100
$Fe_{обл}$	4,57 / 61,4	2,76 / 48,4	3,35 / 57,6	2,70 / 52,7	3,28 / 65,5	1,93 / 60,4
$Fe^{HCl}_{реакц}$	2,99 / 38,6	2,94 / 51,6	2,45 / 42,4	2,47 / 47,3	1,73 / 34,5	1,26 / 39,6
$Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$	1,97 / 26,0	0,81 / 14,3	0,81 / 14,2	1,17 / 22,6	0,75 / 15,0	0,58 / 18,2
$Fe^{I+II}_{реакц}$ (по Честеру)	0,74 / 9,8	0,49 / 8,6	0,54 / 9,2	0,87 / 17,2	0,37 / 7,3	0,16 / 4,9

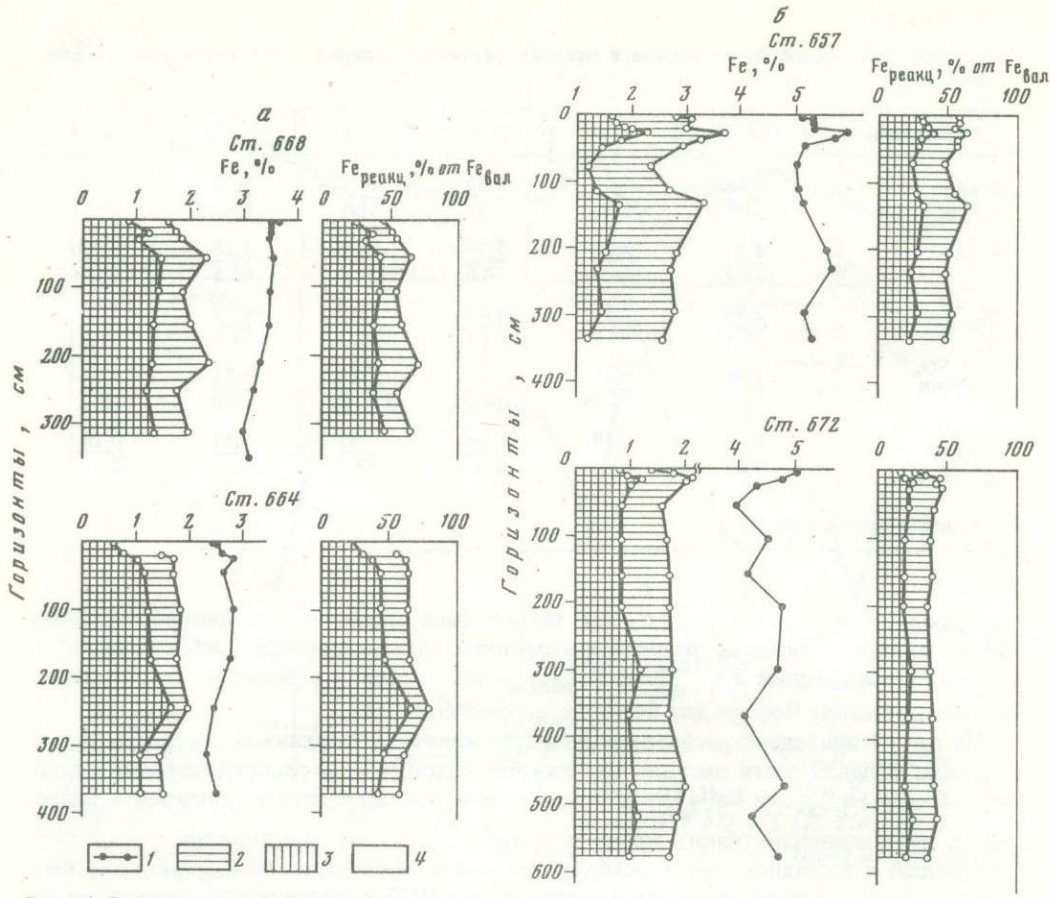
* См. примечание к табл. 1.

Прежде чем обсуждать причины такого распределения реакционноспособных форм железа в осадках разреза, рассмотрим закономерности распределения по вертикали отложений $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ для осадков различных зон разреза; данных по методу Честера для колонок, к сожалению, нет.

На рис. 4 приведено распределение форм железа по вертикали восстановленных осадков. В левой части рисунка для каждой колонки дано распределение по вертикали $Fe_{вал}$, $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в % на сухое вещество осадков; в правой – содержание реакционноспособного железа в % от $Fe_{вал}$. На рис. 4,*а* показано распределение железа в восстановленных осадках с высокой концентрацией $C_{орг}$, содержащих в толще свободный сероводород [Волков и др., 1976, а также последующие главы]. Из данных, приведенных на рисунке, видно, что вниз по вертикали осадков в этих колонках количество реакционноспособного железа в составе $Fe_{вал}$ сначала заметно возрастает, а затем изменяется мало. В колонке ст. 668 (нижняя часть шельфа Мексиканского побережья) содержание $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ возрастает от 23% (в % от $Fe_{вал}$) на поверхности до ~40% в толще отложений, содержащих H_2S. Аналогично изменяется в этой колонке и количество $Fe^{HCl}_{реакц}$: с 43% на поверхности до 55–70% от $Fe_{вал}$ в толще. Возрастание реакционноспособных форм железа в составе $Fe_{вал}$ происходит на фоне сравнительно постоянного их содержания в верхней части колонки и незначительного уменьшения в нижних горизонтах. Таков же характер распределения по вертикали обеих форм реакционноспособного железа в колонке ст. 664 (Калифорнийский залив).

Аналогичное явление – увеличение содержания реакционноспособного железа $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в составе $Fe_{вал}$ – наблюдалось ранее в восстановленных осадках профиля на материковом склоне Японии и в Японском желобе, также содержавших свободный сероводород [Розанов и др., 1972]. По-видимому, явление увеличения содержания $Fe_{реакц}$ в составе $Fe_{вал}$ в осадках с интенсивным сульфатредуцирующим процессом, содержащих свободный сероводород, имеет повсеместный характер. Связано это с агрессивным действием сероводорода и, по-видимому, углекислоты на обломочные минералы, содержащие железо Розанов и др. 1972; [Carrol, 1958; Berthelin, Dommergues, 1967; Drever, 1971].
значительное увеличение $Fe_{реакц}$ в толще восстановленных осадков за счет соответствующего уменьшения $Fe_{обл}$.

С удалением в открытый океан и с переходом в область слабовосстановленных осадков, на поверхности которых имеется уже достаточно хорошо выраженный окисленный слой, интенсивность сульфатредукции значительно меньше, а свобод-



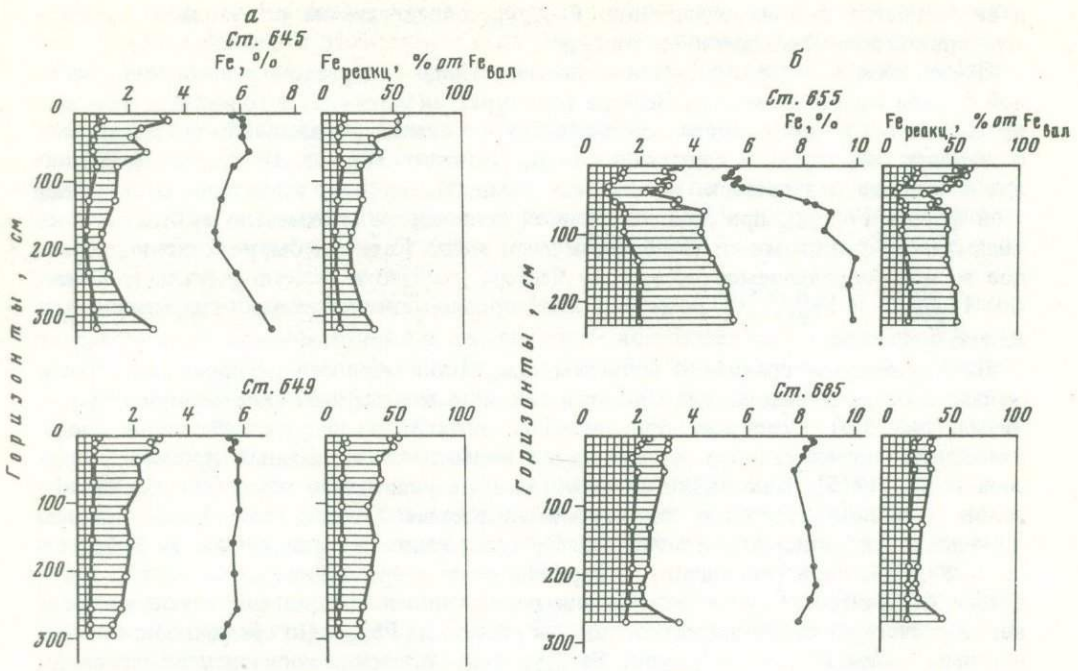
Р и с. 4. Распределение форм железа по вертикали восстановленных осадков

а – прибрежные терригенно-биогенные осадки; *б* – гемипелагические (ст. 672) и глубоководные (ст. 657) глины переходного типа; *1* – $Fe_{вал}$; *2* – $Fe^{HCl}_{реакц}$; *3* – $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$; *4* – $Fe_{обл}$

ный H_2S в толще отложений отсутствует, уменьшается также и степень разложения обломочных форм железа с образованием реакционноспособных форм. Как видно из рис. 4,*б*, содержание по вертикали отложений $Fe^{HCl}_{реакц}$ в колонках изменяется очень незначительно. Если учесть, что колебания $Fe_{реакц}$ и $Fe_{вал}$ в верхних частях этих осадков связаны с диагенетическим перераспределением железа между восстановленными и окисленными слоями отложений (что хорошо видно для обеих колонок), то можно говорить о постоянстве соотношения реакционноспособного и обломочного железа в такого рода осадках.

По сравнению с прибрежными осадками в колонках ст. 672 и 657 не только отсутствует свободный сероводород, но значительно меньше накопление в диагенезе бикарбонат-ионов (см. гл. IV). Таким образом, сравнительно слабый восстановительный процесс, характерный для гемипелагических и переходных осадков океана [Волков и др., 1973; Volkov et al., 1975], не приводит практически к изменению соотношения между реакционноспособной и обломочной формами в составе валового железа.

Прямо противоположным образом по сравнению с прибрежными восстановленными осадками изменяется соотношение между формами железа в окисленных глубоководных пелагических глинах типа IVБ (рис. 5,*а*). Как видно из этого рисунка, по вертикали пелагических красных глин океана происходит заметное уменьшение содержания реакционноспособного железа ($Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$) практически на неизменном фоне содержания $Fe_{вал}$ (ст. 649). В осадках этой станции



Р и с. 5. Распределение форм железа по вертикали окисленных осадков океана

а – глубоководные пелагические глины с цеолитами; *б* – осадки с воздействием экссалятивного (ст. 655) и базальтового (ст. 685) вулканизма. Условные обозначения см. на рис. 4

содержание $Fe^{HCl}_{реакц}$ уменьшается от поверхностного слоя до горизонтов 200–300 см с 51 до 22–25%, а $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ с 12 до 6–7%, т.е. практически вдвое.

Таким же образом уменьшается содержание реакционноспособных форм железа и в осадках ст. 645, где распределение всех его форм осложняется изменениями по вертикали $Fe_{вал}$.

Уменьшение содержания реакционноспособного железа ($Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$) по вертикали пелагических красных глин океана впервые было установлено при обработке материалов трансокеанского профиля в северо-западной части океана [Розанов и др., 1972], затем подтверждено на красных глинах Северо-Восточной котловины [Розанов и др., 1976]. Сравнение данных по $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ показывает, что и реакционноспособное железо, определяемое соляно-кислотным методом, ведет себя так же, т.е. уменьшается с углублением в толщу окисленных пелагических красных глин. Выше это показано на примере двух колонок, но и во всех остальных колонках наблюдается картина, указывающая на повсеместность этого явления.

Причины уменьшения $Fe_{реакц}$ в пелагических красных глинах по вертикали, так же, как понижение $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в поверхностных пробах, были указаны ранее [Розанов и др., 1972, 1976]. По всей видимости, это связано с изменениями структуры, происходящими при старении и начале раскристаллизации гидроокиси и гидратов окиси трехвалентного железа, что делает их более устойчивыми к воздействию разбавленных минеральных кислот. Учитывая чрезвычайно низкие абсолютные скорости осадконакопления в областях распространения пелагических красных глин (1–3 и $<$ 1 мм/1000 лет, по данным А.П. Лисицына [1971]), процессы структурирования гидратов окиси железа в этих осадках должны проявляться уже в поверхностном слое, и потому есть все основания считать эти процессы ответственными за понижение абсолютного и относительного содержания $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ и $Fe_{реакц}$ по методу Честера в зонах осадков IVБ и IVA (см. табл. 2). Со временем с погружением в толщу отложений эти процессы проявляются в возрастающей степени

и сказываются уже на содержании $Fe_{реакц}$, определяемом с помощью наиболее агрессивной соляно-кислотной вытяжки.

Имеющиеся в литературе данные по изменению содержания реакционноспособной формы железа по методу Честера (однократная вытяжка) в толще пелагических красных глин в северо-восточной части Тихого океана показывают, что эта форма составляет около 3% от содержания $Fe_{вал}$ [Chester, Hughes, 1969], это примерно вдвое меньше результатов, полученных нами. Каких-либо изменений содержания этой формы $Fe_{реакц}$ при длине изученной колонки ~8 м отмечено не было, что не увязывается с данными, приведенными нами выше. Казалось бы, реакционноспособное железо, определяемое по методу Честера, должно в первую очередь (и ранее, чем $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$) реагировать на процесс кристаллизации гидратов окиси железа в осадках.

Для примера и сравнения приведем еще закономерности распределения форм железа в осадках океана, находящихся под явным влиянием современного вулканизма (рис. 5,*б*). Осадки ст. 655 ниже горизонта 35 см несут в себе явные следы наложения эксгалятивного материала на нормальный осадочный процесс [Бутузова и др., 1975]. Как видно из рисунка, ниже указанного горизонта содержание валового железа в осадках значительно возрастает. Осадки этой станции на всю исследованную мощность окисленные. По содержанию железа они могут быть разделены на два слоя (две пачки). В верхнем слое содержание валового железа изменяется незначительно, но концентрации реакционноспособных форм уменьшаются как в расчете на сухое вещество, так и в расчете на $Fe_{вал}$. По сравнению с поверхностным слоем (62%) содержание $Fe^{HCl}_{реакц}$ уменьшается к горизонту 35–45 см до 30%. Соответственно $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ уменьшается от 25 до 12%. Другими словами, реакционноспособное железо ведет себя как в красных глинах океана.

В нижней пачке осадков, с явным влиянием эксгалятивного воздействия, вслед за увеличением содержания $Fe_{вал}$ растут содержания $Fe^{HCl}_{реакц}$ и $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ в расчете на сухое вещество. Однако относительная концентрация $Fe_{реакц}$ после некоторого возрастания остается достаточно стабильной и составляет для $Fe^{HCl}_{реакц}$ около 50%, а для $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ около 20%.

Осадки ст. 685, расположенной вблизи Гавайских островов, испытывают значительное влияние базальтового вулканизма [Лисицына и др., 1975]. Этим объясняется высокое содержание $Fe_{вал}$, наблюдаемое по всей мощности колонки осадков. В составе $Fe^{HCl}_{реакц}$, как уже отмечалось выше, здесь по всем горизонтам присутствует Fe^{2+} в количествах от 0,3 до 1,49%, что, учитывая окислительные условия, существующие в этих осадках (высокое значение Eh), указывает на извлечение заметных количеств железа базальтов в состав реакционноспособного железа. В составе $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ двухвалентного железа значительно меньше (0,1–0,46%), а ниже горизонта 100 см оно полностью отсутствует. Поведение $Fe_{реакц}$ по вертикали этих осадков в общем аналогично наблюдаемому в красных глубоководных глинах с той разницей, что уменьшение его содержания выражено менее ярко. Содержание $Fe^{HCl}_{реакц}$ от поверхности уменьшается от 35 до 25% (за исключением последнего горизонта, где оно вновь резко возрастает)*. Содержание $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ монотонно уменьшается от 27% на поверхности до 18% в нижнем горизонте колонки.

В заключение описания закономерностей распределения в осадках океанского профиля реакционноспособных форм железа мы должны еще раз подчеркнуть условность существующих методов определения этих форм. Этот факт создает определенные трудности при геохимической интерпретации закономерностей распределения реакционноспособных форм железа в осадках океана, которые усугубляются диагенетическими превращениями минеральных форм реакционноспособного железа. С особенной осторожностью необходимо относиться к данным для осадков, содержа-

---

* В нижнем горизонте 130–140 см в составе $Fe^{HCl}_{реакц}$ наблюдается 1,49% Fe(II), за счет чего и увеличено содержание реакционноспособного железа. В расположенных выше осадках содержание Fe(II) составляет 0,2–0,3% (ниже горизонта 100 см).

щих в своем составе значительное количество маловыветренного свежего вулканического материала. В этом случае существует определенная возможность к завышению содержания $Fe_{реакц}$ с применением как соляной, так и серной кислоты для определения.

Содержание обломочного железа в поверхностном слое гемипелагических и пелагических окисленных осадков изменяется незначительно и в среднем составляет около 3% в расчете на сухое вещество. В краевых частях океана содержание обломочного железа в осадках определяется петрографическим составом пород, сносимых с берега. В зависимости от этого содержание здесь $Fe_{обл}$ может быть больше и меньше указанной выше величины.

Содержание общего реакционноспособного железа ($Fe^{HCl}_{реакц}$) в направлении от прибрежных осадков океана к пелагическим возрастает как в расчете на сухое вещество осадков, так и в составе $Fe_{вал}$ (см. табл. 2). Таким образом, известное явление – увеличение содержания валового железа в пелагических красных глинах океана по сравнению с прибрежными терригенными осадками – получает фактическое обоснование. Рост концентрации $Fe_{вал}$ вызван увеличением в его составе реакционноспособных форм, имеющих автохтонную гидрогенную природу. В связи с процессами старения и раскристаллизации автохтонной гидроокиси железа, вызывающими ее структурные изменения со временем, в областях океана с минимальными абсолютными скоростями осадконакопления наблюдается уменьшение наиболее геохимически подвижной части $Fe_{реакц}$, характеризуемой содержанием гидроокиси в аморфной форме ($Fe_{реакц}$ по Честеру). Эти процессы приводят даже к относительному уменьшению в зоне пелагических красных глин $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$.

По вертикали окисленных пелагических красных глин процессы упорядочения структуры гидроокиси и гидратов окиси железа, протекающие во времени, приводят к уменьшению не только $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$, но и общего реакционноспособного железа $Fe^{HCl}_{реакц}$.

В зоне прибрежных сильновосстановленных осадков, содержащих свободный H_2S, происходит диагенетическое разложение обломочных и глинистых минералов, содержащих железо. В результате содержание $Fe_{реакц}$ в составе валового железа по вертикали отложений возрастает.

3466

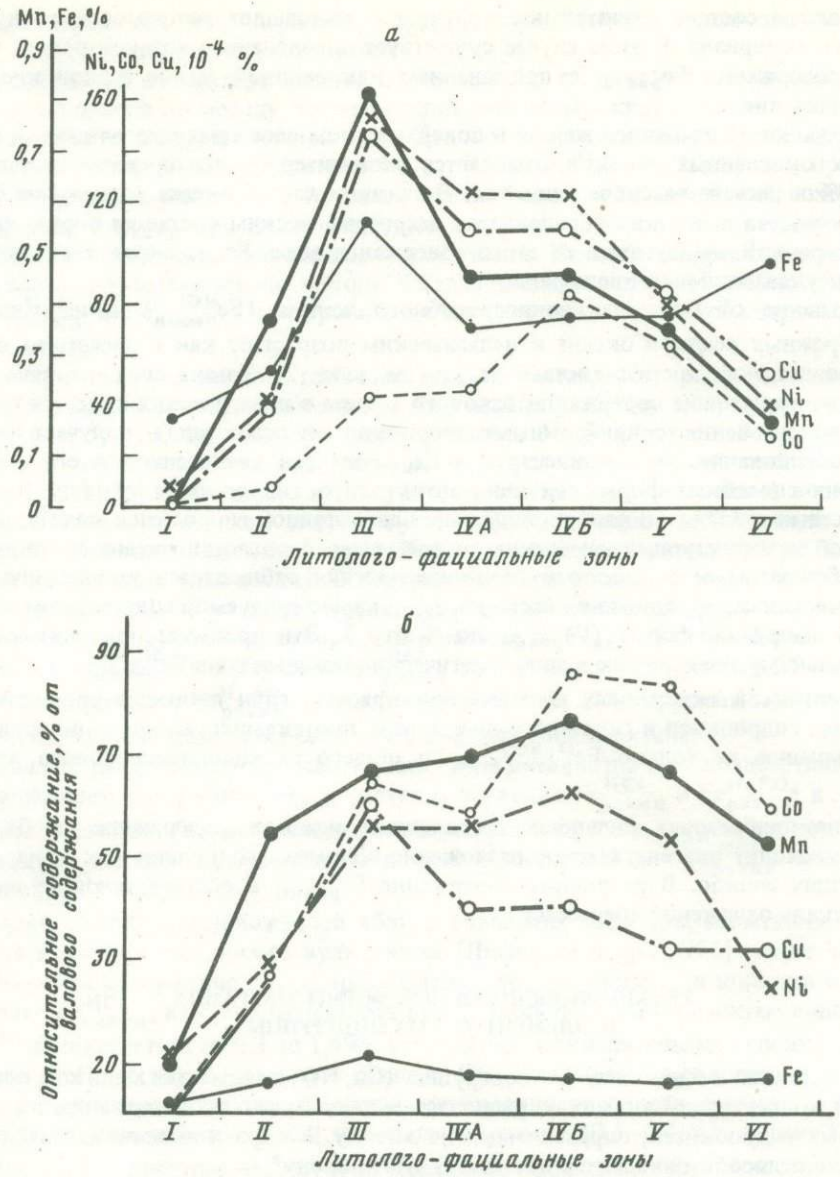
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ФОРМЫ МАРГАНЦА И ЭЛЕМЕНТОВ ЕГО ПОДГРУППЫ

Для марганца и элементов его подгруппы (Co, Ni), а также для меди мы, помимо валовой концентрации в осадках, располагаем данными по их содержанию в составе аморфных гидроокисей, определяемых по методу Честера и имеющих, безусловно, реакционноспособный характер и гидрогенную природу*.

Эти данные приведены в табл. П. II. В табл. 3 приведены данные по реакционноспособным формам, определенным по методу Честера, осредненные для основных литолого-фациальных типов всего трансокеанского профиля. (Данные по осадкам Калифорнийского залива (ст. 662–667) в табл. 3 не включены.)

Содержание реакционноспособных форм всех элементов (в расчете на сухое вещество осадков) возрастает в направлении от берега в сторону пелагиали океана (табл. 3, рис. 6,*а*). Из таблицы и рисунка видно, что максимальное содержание элементов (кроме Co) в форме аморфных гидроокисей наблюдается в осадках профиля в зоне III пелагических глин переходного типа. При переходе к пелагическим красным глинам содержание реакционноспособных форм уменьшается и в пределах зон IVA и IVБ сохраняется постоянным и высоким, далее с прибли-

* В некоторых работах, посвященных геохимии морских и океанских осадков, в качестве реакционноспособной формы марганца упоминается Mn^{4+} (см. табл. П. 1). Это не совсем верно. По условиям определения (см. следующую главу) это валовой четырехвалентный марганец осадков, рассчитываемый по общему активному кислороду; наличие его указывает на окислительные условия, существующие в осадках.



Р и с. 6. Распределение реакционноспособных форм (по Честеру) элементов в осадках

а — содержание в расчете на сухое вещество осадков; *б* — относительное содержание элементов

жением к Гавайскому вулканическому центру уменьшается. Распределение реакционноспособного Co отличается от распределения других элементов тем, что его содержание непрерывно возрастает от прибрежных осадков к красным глинам, включающим цеолиты (зона IVБ), где достигает максимума. Из рис. 6,*а* видно, что имеется разница в распределении Fe и остальных элементов в зонах V и VI, содержание Fe в осадках поднятия Маркус-Неккер и в пригавайском районе в отличие от концентраций других элементов возрастает. Прежде всего следует отметить, что характер распределения реакционноспособных форм всех элементов практически в точности повторяет распределение валовых содержаний элементов в осадках профиля (вернее, восточной части профиля) [Глаголева, 1979].

Различное поведение реакционноспособных форм Fe и Mn (а также Ni, Co, Cu) при приближении к Гавайским островам аналогично поведению валовых содержа-

Таблица 3

Среднее содержание реакционноспособных форм элементов (вытяжка I по Честеру) в осадках различных литолого-фациальных зон трансокеанского профиля

Элемент	Зона I	II	III	IVA	IVБ	V	Зона VI
Mn	0,004 / 9,7	0,363 / 54,5	0,818 / 67,1	0,452 / 69,6	0,445 / 77,5	0,347 / 67,2	0,162 / 52,6
Cu	Не обн. / 0	39 / 27,4	146 / 60,3	108 / 40,3	108 / 40,2	82 / 32,0	51 / 31,9
Co	Не обн. / 0	8 / 27,6	43 / 65,4	46 / 59,9	82 / 86,5	61 / 84,1	28 / 59,1
Ni	5 / 10,5	41 / 29,9	151 / 55,9	122 / 55,8	121 / 63,3	79 / 53,2	38 / 25,2
Fe	0,17 / 2,5	0,27 / 5,7	0,56 / 11,9	0,35 / 7,7	0,37 / 6,8	0,36 / 5,9	0,48 / 6,8

Примечание. В числителе – содержание элемента в расчете на сухое вещество осадков (для Mn и Fe в %, остальные в 10^{-4} %); в знаменателе – содержание элемента в % от валового.

ний [Лисицына и др., 1975]. Максимальное содержание реакционноспособных форм в зоне глин переходного типа наблюдается на восточной части профиля. Валовые содержания Co по типам осадков распределяются так же, как реакционноспособный Co [Глаголева и др., 1975].

Отсутствие меди и кобальта в реакционноспособной форме в зоне I прибрежных восстановленных осадков объясняется, по-видимому, разными причинами. Отсутствие Co скорее всего связано с недостаточной чувствительностью метода определения (атомная абсорбция). Валовое содержание кобальта в зоне прибрежных осадков невелико и составляет в среднем около $10 \cdot 10^{-4}$ %. Если концентрация реакционноспособного Co составляет в этих осадках порядка 10% от валового (см. Mn и Ni), то из навески 1 г такие количества Co определить невозможно. Причина отсутствия Cu в прибрежных восстановленных осадках иная. Эти осадки уже на поверхности содержат заметные количества сульфидов железа. Можно предположить, что вся реакционноспособная медь осадков, учитывая чрезвычайно низкую величину произведения растворимости сульфидов меди, уже при начале сульфатредуцирующего процесса переходит в сульфидную форму, которая реактивом Честера не разлагается.

Необходимо обратить внимание на очень интересный и, на наш взгляд, важный факт. Сравнение валовых концентраций Fe и Mn в осадочных породах, современных осадках и в осадках изучаемого профиля, в частности, показывает, что отношение [Fe]/[Mn] изменяется в различных литолого-фациальных типах в широких пределах. Это отношение близко к 100 в зоне I мексиканского окончания профиля, уменьшается до 10 в пелагических красных глинах; еще меньшие величины наблюдаются в осадках некоторых станций гемипелагических отложений и глин переходного типа – факт хотя и необычный, но уже известный. Приводимые в табл. 3 средние данные показывают, что в составе аморфной гидрогенной фазы окисленных осадков в глубоководной пелагической части океана содержание Mn всегда преобладает над содержанием Fe, и отношение [Fe]/[Mn] меньше 1 (см. также рис. 6,*а*). Только в зоне I прибрежных осадков и при приближении к области базальтового вулканизма (зоны V и VI) в реакционноспособных формах Fe преобладает над Mn. Причин такого явления две. Во-первых, быстрое и значительное увеличение содержания марганца в четырехвалентной форме, наблюдаемое при переходе от прибрежных осадков океана к пелагическим. Во-вторых, уже упомянутый выше процесс старения и раскристаллизации гидроокиси железа, в результате которого содержание трехвалентного железа в форме аморфной гидроокиси в пелагических осадках заметно снижается.

Более ярко это видно при сравнении относительного содержания реакционноспособных форм в составе валовых концентраций Mn и Fe (табл. 3, рис. 6,*б*). Как видно из приводимых данных, относительное содержание реакционноспособного Mn в осадках литолого-фациального профиля резко возрастает от прибрежных осадков океана к пелагическим и достигает максимума (77,5%) в зоне IVБ пелагических красных глин, содержащих цеолиты. Во всех глубоководных осадках океана содержание $Mn_{реакц}$ не опускается ниже 67% от валового Mn. В то же время железо в аналогичных формах составляет 6–8% от валового Fe, т.е. примерно на порядок меньше. В отличие от $Mn_{реакц}$ максимальное содержание $Fe_{реакц}$ по Честеру наблюдается в зоне глин переходного типа, но и здесь оно составляет только около 12%.

Известно, что микроэлементы (Ni, Co, Cu и др.) не образуют самостоятельных минеральных фаз ни в пелагических осадках океана, ни в железо-марганцевых конкрециях или корках. Их повышенное содержание в красных глубоководных глинах океана обычно связывают с адсорбцией или соосаждением и вхождением в состав гидроокисей железа и марганца [Страхов и др., 1973; Волков и др., 1974б; Глаголева, 1979]. Данные табл. 3 однозначно указывают, что для Ni, Co и Cu в пелагических осадках океана гидратированная двуокись марганца является основным носителем этих элементов по сравнению с другими (гидроокись железа, глинистые минералы). Следует, однако, заметить, что медь в отличие от Ni и Co (и Mn) ведет себя несколько своеобразно. Содержание реакционноспособной меди во много раз выше в пелагических осадках, чем содержание железа (в % от валового), но заметно ниже, чем у остальных элементов. Отличаются результаты, получаемые для Cu, при повторной обработке пробы реактивом Честера. В отличие от Mn, Ni, Co в повторную вытяжку Честера переходит значительное количество Cu. (Еще более значительное количество Zn переходит в вытяжку II, см. табл. П. II.)

Близкие к приведенным в табл. 3 результаты получены при изучении методом Честера колонки красной глины из Северо-Восточной котловины Тихого океана [Chester, Hughes, 1969]. По данным этой работы, по вертикали отложений (до 8 м) содержание гидрогенной аморфной фракции (от валового содержания элементов в %) изменяется для Mn от 79 до 91, для Ni от 57 до 89, для Co от 68 до 98, для Cu от 28 до 37. Из этих результатов опять-таки видна определенная обособленность Cu от группы Mn, Ni и Co.

Все это дает основание предполагать, что для Cu (и Zn) в пелагических осадках океана, помимо гидратированной двуокиси Mn, существует другой носитель, в состав которого входит заметная часть этих элементов. Судя по количеству Cu и Zn, переходящих в вытяжку Честера, этим носителем не может быть гидроокись железа. В порядке предположения можно представить, что второй формой этих элементов в пелагических осадках океана могут быть минералы глин; это, однако, требует специальной проверки и доказательств.

Если метод кислотных вытяжек (с разными кислотами, при их различной концентрации, с применением восстановителя и без него) мы принимаем в принципе для определения содержания в современных осадках реакционноспособных форм элементов, то при интерпретации полученных данных, по-видимому, следует учитывать следующие обстоятельства. Возрастание валовых содержаний элементов группы железа и марганца, включающих подгруппы Fe (V, Cr), Mn (Ni, Co, Mo), халькофилов (Cu, Zn, Pb, As) и гидролизатов (Al, Ti, Zr, Ga, Nb, Ta), в пелагических осадках океана по сравнению с прибрежными терригенными должно быть связано с увеличением реакционноспособных форм этих элементов. Большинство из перечисленных элементов в красных глинах пелагиали океанов находится в составе гидрогенных гидроокисей железа и марганца. Мы не знаем в настоящее время причин накопления Al, Ga, Nb, Ta в пелагиали, для Al это может быть связано с изменением состава глинистых минералов. Что касается элементов других подгрупп, а также Ti и Zr из подгруппы гидролизатов, то их связь с гидроокислами Mn и Fe в пелагиали (выраженная в разной степени) сомнений не вызывает и подтверждается хотя бы концентрированием Ti и Zr в составе пелагических глубоководных железо-марганцевых конкреций (см. гл. VII).

Выше было показано, что автохтонные гидроокиси железа и марганца в ходе осадкообразования и диагенеза имеют различную устойчивость и структурные характеристики, что приводит к различному количеству реакционноспособных форм Fe и Mn в донных пелагических осадках. В то время как бóльшая часть гидратированной двуокиси марганца сохраняет аморфную структуру, ~70% Mn (от валового) и связанных с ним элементов находятся в красных глинах океана в реакционноспособной форме, гидроокись железа за счет старения и структурных изменений быстро теряет подвижность и доля реакционноспособных аморфных форм Fe не превышает в пелагиали 5–10% от валового содержания.

Однако доля общего реакционноспособного марганца, по данным З.В. Пушкиной (см. гл. IV), составляет около 90%. Следовательно, около 20% реакционноспособного марганца находится в осадках либо в составе структурных минералов двуокиси марганца, либо в составе других минеральных фаз осадков. Это справедливо и для таких элементов подгруппы, как Ni и Co. Еще более ярко это проявляется у Cu и Zn, а также у Pb; если судить по данным Р. Честера [Chester, Hughes, 1969], доля аморфных форм Pb в красных глинах составляет от 11 до 25% от валового содержания.

Еще более сложна интерпретация данных для элементов подгруппы железа (V и Cr, а также Ti и Zr, реакционноспособные формы которых находятся в составе гидроокиси железа). В принципе все указанные элементы соосаждаются с гидроокисью железа. По мере раскристаллизации FeOOH (и в связи с этим потери реакционной способности) элементы, входящие в ее состав, также теряют подвижность. Содержание их реакционноспособных аморфных форм (в % от валового) должно быть сопоставимо с содержанием Fe. Для Ti и Zr таких данных пока что нет. Содержание гидрогенных аморфных форм в осадках, по данным Р. Честера [Chester, Hughes, 1969], составляет для V 16%, для Cr от 3 до 9%, т.е. в среднем выше, чем у Fe. В то же время общее содержание $V_{реакц}$ (по З.В. Пушкиной, см. гл. IV) близко к содержанию $Fe_{реакц}$ и составляет в красных глинах 35–40% от валового. Если предположить, что весь $V_{реакц}$ связан только с гидроокисью железа (входит в структуру, сорбированные формы отсутствуют), то содержание его аморфных форм не может быть более, чем у Fe. Наблюдаемое различие указывает, что либо часть V находится в сорбированной форме на поверхности структурированной гидроокиси, на поверхности минералов глин, либо часть V находится в составе гидратированной двуокиси марганца.

Высказанные выше соображения лишь подтверждают сложность интерпретации данных о реакционноспособных формах элементов и еще раз заставляют напомнить об условности наших представлений о реакционноспособных формах для таких сложных и многокомпонентных систем, какими являются современные осадки как в прибрежной, так и в крайней пелагической части океанов.

ГЛАВА II

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ОСАДКАХ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ

Окислительные условия поверхностных природных растворов, к которым следует отнести дождевые, речные, озерные, морские 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 окислительных условиях. Это определяет и химические формы миграции элементов в поверхностных условиях Земли, и формы их поступления в донные осадки морей и океанов.

Помимо неорганических веществ, в донные осадки морей попадает органическое вещество в разном количестве и разной степени метаморфизации в зависимости от типа и размеров бассейнов. Свежеобразованный донный осадок представляет собой поэтому термодинамически неуравновешенную систему с бóльшим или меньшим запасом энергии.

Вся область окислительно-восстановительных условий, реализуемых в природных водных средах, достаточно полно характеризуется равновесиями в водных системах марганца, железа и серы. Эти элементы являются достаточно хорошими индикаторами окислительно-восстановительных условий и процессов, имеющих место в современных отложениях. Для того чтобы правильно охарактеризовать окислительно-восстановительные условия и направление диагенетических процессов, необходимо иметь точные данные о формах нахождения и характере распределения реакционноспособных марганца, железа и серы в осадках и иловых водах.

Марганец и железо составляют от десятых долей до целых процентов массы морских и океанских осадков и, следовательно, являются основными компонентами их состава. Изучение геохимии этих элементов показывает, что их можно использовать как индикаторы источников образования донных отложений. Роль терригенной взвеси или, наоборот, поступление этих элементов в осадки из раствора, влияние вулканических или эксгалятивных составляющих отчетливо прослеживаются на характере распределения марганца и железа.

Характерным свойством этих элементов является способность к участию в окислительно-восстановительных процессах как на стадии седиментогенеза, так и в диагенезе отложений. В последнем случае миграция и переотложение марганца и железа в вертикальном профиле осадка может весьма сильно изменить картину осадконакопления. Недооценка перераспределения марганца и железа в диагенезе океанских и морских осадков может привести к значительным ошибкам в понимании их литогенеза и геохронологии.

Весьма важным является свойство марганца и железа образовывать аутигенные минералы. Речь идет не только о таких глобальных процессах рудообразования, как появление железо-марганцевых конкреций на океанском дне, но и об образовании пирита, родохрозита, а также аутигенных глинистых минералов.

Поведение марганца и железа в седиментогенезе определяет распределение многих других химических элементов (главным образом переходных элементов), которые поступают в океан в несоизмеримо меньших количествах. Не образуя собственных минералогических разностей, эти элементы активно участвуют в процессах сорбции, соосаждения, ионного обмена, а также изоморфного замещения в гидроокисях марганца и железа, поступающих в океанские осадки. Это обстоятельство определяет не только характер поступления этих элементов, но и их роль в диагенезе.

Трансокеанский профиль, рассматриваемый в настоящей книге дает обширный материал для иллюстрации окислительно-восстановительных процессов с участием марганца и железа и геохимических свойств этих элементов.

Терригенный материал, переработанный в процессе седиментогенеза, составляет основу донных отложений океана. На этой основе в отложениях профиля отчетливо прослеживается, а иногда играет определяющую роль поступление биогенного материала, формирующего кремнистые и карбонатные отложения прибрежной зоны и океанских поднятий (ст. 611–613); вулканогенного материала из области андезитового вулканизма (западная часть профиля, ст. 6158–6174; восточная часть профиля, ст. 668–673) или базальтового вулканизма Гавайских островов (ст. 626–629, 641, 677–686); эксгалятивного материала в районе северной оконечности Восточно-Тихоокеанского поднятия (ст. 655, 674, 675) и впадины Кларион (ст. 649) (см гл. I, рис. 1).

Вещественно-генетическое изучение осадков позволило выделить шесть литолого-фациальных типов донных отложений, которые, располагаясь на профиле симметрично, последовательно сменяют друг друга от берега в пелагиаль: I – терригенные, II – гемипелагические, III – переходные, IVA – красные глубоководные глины с пеплами, IVБ – красные глубоководные глины с цеолитами, V – осадки подводных гор Маркус-Неккер, VI – осадки, прилегающие к Гавайским островам. Характеристики этих типов, весьма подробно изложенные в специальных разделах книги Лисициной и др. [1979], можно дополнить рассмотрением окислительно-восстановительных свойств осадков, изменение которых сопутствует литолого-фациальным изменениям.

Окислительно-восстановительные процессы в морских осадках охватывают широкий круг химических элементов, одни из которых определяют направление и характер этих процессов (O_2, $C_{орг}$, S^{2-}), другие претерпевают изменения в соответствии с меняющимися условиями среды (Mn, Fe и реакционноспособные формы других элементов). Это приводит к тому, что образовавшийся осадок под действием диагенетических процессов, которые включают и окислительно-восстановительные реакции, с течением времени значительно изменяет свой первоначальный вид. Подобное изменение характерно для всех отложений морей и океанов, но особенно ярко выражено оно в прибрежных осадках, где повышенное поступление органического вещества приводит к значительной перестройке минерального комплекса реакционноспособных форм элементов, перераспределению их в ходе диагенеза и фиксации в формах, отличных от форм поступления в осадки. Процессы окисления-восстановления сопровождаются диффузионным обменом, посредством которого в осадки поступает дополнительное количество элементов, участвующих в окислении органического вещества (O_2, SO_4^{2-}), а из осадка в придонную воду выделяются продукты его разложения – органические и минеральные формы C, N, P. Не следует также упускать из виду возможность такого обмена для других элементов осадка.

Для диагенетических процессов весьма значительна роль микроорганизмов, которые могут участвовать в разложении органического вещества и в процессах восстановления химических элементов (сульфатредукция, денитрификация и т.д.), а также в процессах окисления (марганца, железа, сульфидной серы и т.д.). В них могут участвовать автотрофные и гетеротрофные, аэробные и анаэробные бактерии.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пробы океанских образцов отбирались при помощи поршневой трубы диаметром 190 мм. Верхние 25 см осадка параллельно отбирались дночерпателем. Мощность исследованной толщи отложений составляла 4–5 м (иногда 8–9 м).

Величина Eh измерялась с помощью платиновых электродов по отношению к насыщенному хлорсеребряному электроду сравнения. Многочисленные возражения против использования величины Eh для определения окислительно-восстановительного уровня морских осадков вызываются отсутствием единой методики измерений (выбор электродов, их подготовка, время выдержки в осадке и т.д.), что приводит

к существенно различным результатам. Отсутствие термодинамически обоснованной методики измерения Eh сдерживает более широкое применение этой величины для характеристики окислительно-восстановительных процессов.

Для западной части профиля измерения проводились с помощью электродов из напыленного на стекло платинового порошка (тип электрода – ЭТПК-02М, гомельский Завод измерительных приборов), что привело к искажению результатов вследствие непригодности этих электродов для работы с морскими осадками [Розанов, 1975]. И, хотя эти данные опубликованы [Валяшко и др., 1973], мы не считаем возможным приводить их в настоящей работе.

В последующих измерениях (центральная и восточная части профиля) применялись игольчатые платиновые электроды, которые вводились в свежий керн осадка сразу после его разделки. Для установления значения Eh мы применяли вибрацию платиновых электродов, что значительно сокращает время определения [Розанов, 1975].

Величина pH определялась путем непосредственного введения в керн стеклянных комбинированных электродов ЭСКЛ-03 (гомельский Завод измерительных приборов). Измерение величины pH для отложений западной части профиля выполнено М.Г. Валяшко и сотр. [1973].

Влажность осадков определялась гравиметрически после высушивания образцов при 105–110 °C до постоянного веса.

Валовое содержание железа ($Fe_{вал}$) и марганца ($Mn_{вал}$) определяли (после разложения проб плавиковой и серной кислотами и доплавления с пиросульфатом калия) объемным и фотометрическим методами [Пономарев, 1961].

Двух- и трехвалентное железо Fe(II) и Fe(III), переходящее в раствор при двухчасовой обработке на холоду свежего ила серной кислотой (3,5 *N*), определялось бихроматометрически (Fe (II)) и йодометрически (Fe (III)).

Это определение является модификацией применяемого для океанских осадков известного метода Э.С. Залманзон [1957а], разработанного для анализа "подвижных" или "реакционноспособных" форм железа в осадочных породах. При такой обработке в раствор переходит железо растворимых в разбавленной кислоте карбонатов, силикатов, сульфидов и гидроокисей, включающее в себя наиболее подвижную, главным образом гидрогенную, часть $Fe_{вал}$, которая на стадии диагенеза претерпевает наиболее заметные изменения. Эти формы железа, а также железо пирита, являющегося в морских осадках, как правило, аутигенным образованием, включаются в понятие реакционноспособного железа: $Fe_{реакц} = Fe(II) + Fe(III) + Fe_{S^{2-}}$. Сульфидное железо рассчитывается по результатам определения сульфидной серы (гидротроилит) и серы пирита, т.е. $Fe_{S^{2-}} = Fe_{FeS} + Fe_{FeS_2}$.

Другая часть железа представлена обломочными формами ($Fe_{обл} = Fe_{вал} - Fe_{реакц}$) и является малодоступной для диагенетических преобразований.

Определение Fe(II), Fe(III), растворимых в разбавленной H_2SO_4, как и всякий метод фазового анализа, является условным и требует единообразного выполнения.

Четырехвалентный марганец анализировался после двухчасовой обработки при нагревании свежего осадка раствором соли Мора в серной кислоте (3,5 *N*). Этот метод, заканчивающийся титрованием избытка соли Мора раствором бихромата калия, известен в химическом анализе как "определение активного кислорода", эквивалентом которого в случае океанских осадков является Mn(IV). Метод применим к окисленным осадкам, в которых отсутствуют двухвалентное железо и сульфидные формы. Полученные величины характеризуют содержание реакционноспособного марганца и степень его окисленности.

Образцы поверхностных осадков восточной части профиля анализировались на содержание железа и марганца в форме аморфных гидроокисей, а также на содержание сопутствующих им микроэлементов по методу Честера [Chester, Hughes, 1967]. Полученные данные приведены в табл. П. I и П. II.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Геохимические процессы в морской воде ограничены сравнительно узким интервалом кислотно-щелочных условий благодаря буферной емкости углекислотной системы. 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 измерениями в закрытых заливах и эстуариях.

Окислительно-восстановительные условия осадкообразования в нормально аэрированной морской воде характеризуются сравнительно высокой величиной Eh (порядка +400 мв). По данным Л.Г. Басс–Беккинга, И. Каплана и Д. Мура [1963], колебания содержания молекулярного кислорода в водах не влияют на величину Eh, за исключением случаев очень низкого парциального давления кислорода (рис. 1). Эмпирически найденная зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом воды и величиной pH описывается следующим уравнением: Eh = = 0,810 – 0,058 pH в. По более поздним данным Р.А. Бернера [Berner, 1971], эта зависимость описывается очень похожим образом.

Вопрос о потенциалопределяющей системе окисленной массы воды остается открытым; большинство исследователей сходится во мнении, что основной реакции нет, а имеется комплекс нескольких обратимых и, возможно, необратимых реакций.

Глубинные воды Тихого океана хорошо аэрированы. Содержание растворенного кислорода в придонной воде на всем протяжении трансокеанского профиля не менее 3 мл/л [Тихий океан. Химия, 1966]. Условия седиментогенеза в океанской воде способствуют пребыванию растворенного вещества и взвеси в окисленном состоянии. Наиболее полное окисление претерпевают самые тонкие фракции океанской взвеси, выносимые в пелагиаль океана.

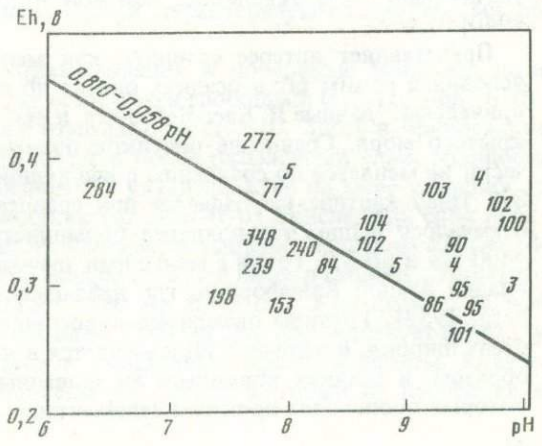
Окислительные условия морской среды делают практически невозможным существование таких элементов-индикаторов окислительно-восстановительных условий, как Mn, Fe и S в состоянии низших степеней окисления. Реакции

$$Mn^{2+} + \tfrac{1}{2} O_2 + 2OH^- \rightarrow MnO(OH)_2,$$

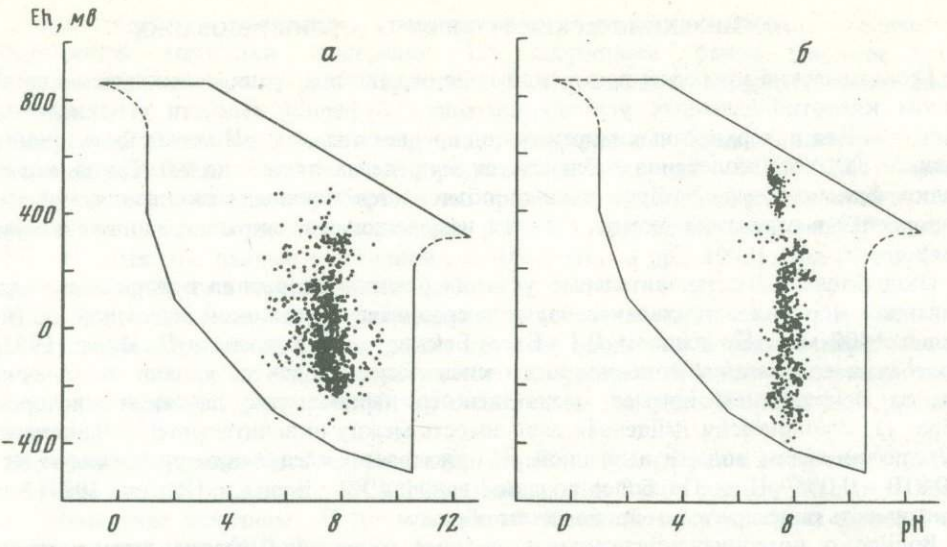
$$2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2} O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4H^+$$

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 взвеси окисленные соединения железа и марганца преобладают. По данным М.А. Глаголевой [1959], железо в форме $Fe(OH)_3$ составляет до 80% реакционноспособного железа во взвеси рек Черного моря, остальные 20% представлены соединениями Fe(II). Однако при седиментации даже на шельфе в кислородной зоне Черного моря в поверхностных горизонтах осадков Fe(II) уже не обнаруживается; все реакционноспособное железо находится в форме гидроокиси Fe(III). В ходе



Р и с. 1. Влияние насыщения кислородом морской воды на величину Eh при различных значениях pH (цифры указывают процент насыщения кислородом) [Баас-Беккинг и др., 1963]



Р и с. 2. Диаграммы наблюдаемых величин Eh и pH для прибрежных морских осадков (*а*) и осадков открытого моря (*б*) [Баас-Беккинг и др., 1963]

седиментации только через 100-метровый слой кислородсодержащей воды реакционноспособное железо взвеси целиком окисляется [Севастьянов, Волков 1965; Волков, Тихомирова, 1966].

Аналогичная картина наблюдается и для марганца, однако количественная оценка затруднена из-за значительно меньших концентраций марганца. Второй 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(II). При окислении Mn(II) в растворах морской воды всегда протекают сопряженные реакции

$$MnO(OH)_2 \rightleftarrows H_2MnO_3,$$

$$H_2MnO_3 + Mn^{2+} \rightarrow MnMnO_3 + 2H^+.$$

Поэтому нахождение в осадках только Mn(IV) является редким частным случаем. Как правило, даже в осадках крайне окисленных (пелагические глубоководные красные глины) и железо-марганцевых конкрециях в составе соединений марганца наряду с преобладающим Mn(IV) всегда обнаруживается некоторое количество Mn(II), но не в виде самостоятельного соединения, а связанного в форме указанной выше марганцевой соли марганцеватистой кислоты. Кстати отметим, что Mn(II) значительно легче окисляется, чем ион Mn^{2+}, в растворе морской воды [Ярилова, 1940].

Представляет интерес сравнить, как меняются окислительно-восстановительные условия и режим pH в осадках океана по сравнению с наддонной водой. На рис. 2 приведены данные Л. Басс-Беккинга и др. [1963] для осадков прибрежных и открытого моря. Сравнение рисунков показывает, что pH донных осадков практически не меняется по сравнению с наддонной водой и укладывается в пределы 6,8–8,4. Иная картина наблюдается при сравнении величин Eh. В морской воде, как отмечалось выше, подавляющее большинство точек сгущено около значений Eh +400 мв и pH 8,0. Точки с меньшими значениями Eh относятся к глубинным водам впадин Южной Калифорнии, где наблюдаются застойные явления [Emery, Rittenberg, 1952]. Границы окислительно-восстановительных условий в морских осадках очень широки, и величина Eh изменяется в пределах от +600 мв до –300 мв. Таким образом, в осадках нормально аэрированных водоемов окислительные условия, в которых происходят процессы седиментации, могут сохраниться (и еще усилиться),

но могут и 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 +400 мв до +500 ÷ +600 мв в окисленных осадках объясняется, по-видимому, причинами физико-химическими, то падение электродного потенциала до низких отрицательных значений (–300 ÷ –350 мв) не может быть объяснено даже присутствием свободного сероводорода в больших количествах. Такие значения Eh обусловлены, видимо, микробиологическими процессами водородообразования и сопряженными с ними процессами метанообразования.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ОСАДКАХ

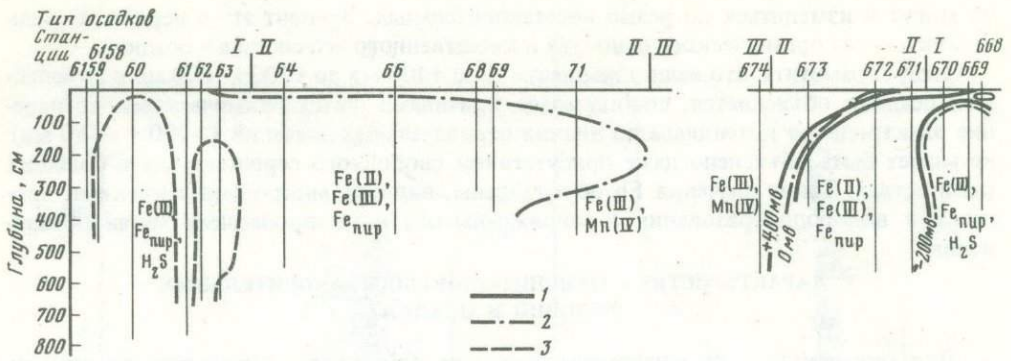
Для океанского седиментогенеза, как уже отмечалось, характерна окислительная обстановка. На этой стадии происходит частичное или полное окисление минеральных частиц и органического вещества, которые течениями разносятся по всей акватории океана.

Придавая большое значение при изучении осадкообразования гидродинамике океана, следует отметить, что основная пелагическая часть профиля лежит в области относительно слабого движения вод. Антициклонический круговорот воды, характерный для северотропической части Тихого океана, образует обширную халистатическую область с нисходящим движением водных масс. Напротив, прибрежные отложения формируются под воздействием весьма активных и мощных течений. Это течение Куросио, совпадающее с западной частью профиля, и Калифорнийское течение, под влиянием которого формируются осадки крайней восточной части профиля.

Процессы восстановления начинаются после образования осадка. Уже на границе вода–дно и в верхнем слое осадков происходит активное восстановление осадочного материала при участии органического вещества и микроорганизмов. Наибольшие геохимические последствия при трансформации вещества современных осадков прибрежной зоны имеет процесс микробиологического восстановления сульфатов океанской воды, образование сероводорода и его производных. Уровень восстановленности осадков зависит от поступления в них органического вещества. В окисленных осадках пелагиали низкое содержание органического вещества не может привести к сколько-нибудь заметному восстановлению материала осадка.

Окислительно-восстановительный потенциал достаточно четко характеризует уровень восстановленности осадков. Величины Eh, превышающие +400 мв, характерны для окисленных осадков типа красных глин. При появлении в осадках сульфидных форм (обычно это сульфиды железа) величины Eh снижаются до отрицательных значений. Промежуточная область (от 0 до +400 мв) является переходной: в этих условиях происходит восстановление реакционноспособных Mn (IV) и Fe (III) до двухвалентных форм, а при величинах Eh менее +200 мв появляются сульфидные формы железа. Сильновосстановительные условия в осадках, как правило, сопровождаются появлением свободного H_2S и характеризуются величинами Eh порядка –200 мв и ниже.

Измерения величин Eh в осадках, примыкающих к побережью Мексики, дали весьма низкие значения особенно там, где встречается свободный H_2S (ст. 668–670). Минимальные величины Eh (–350 мв) отмечены на ст. 670. Здесь в прибрежном районе океана на поверхности осадков имеется более окисленный слой, мощность которого и характеризующие его величины Eh увеличиваются по мере удаления от берега. В наиболее восстановленных осадках (ст. 668–670) окисленный слой практически отсутствует, имеет место лишь небольшое повышение величины Eh (на горизонте 0–2 см до +110 мв, ст. 670). Начиная со ст. 672 и далее в сторону открытого океана величина Eh в этом слое достигает +580 мв (0–3 см), а начиная со ст. 674 она во всей толще осадков не опускается ниже +440 мв. Это соответствует переходу от прибрежных восстановленных осадков к окисленным красным глинам. Указанные закономерности наглядно представлены на рис. 3, который не нуждается в дополнительных комментариях.



Р и с. 3. Окислительно-восстановительные характеристики осадков

1 – изолинии Eh, мв: +400, 0, –200; *2* – граница распространения пирита; *3* – граница распространения H_2S. Осадки: I – восстановленные, II – переходные, III – окисленные

Весьма схожие закономерности наблюдаются в осадках западной части профиля, где окисленный слой появляется на ст. 6163. На ст. 6171 он достигает 50 см, а на ст. 6172 осадок является окисленным по всей изученной толще. В пелагических осадках (красные глины, фораминиферовые илы) величины Eh характеризуются устойчивыми высокими значениями (+500 ÷ +600 мв).

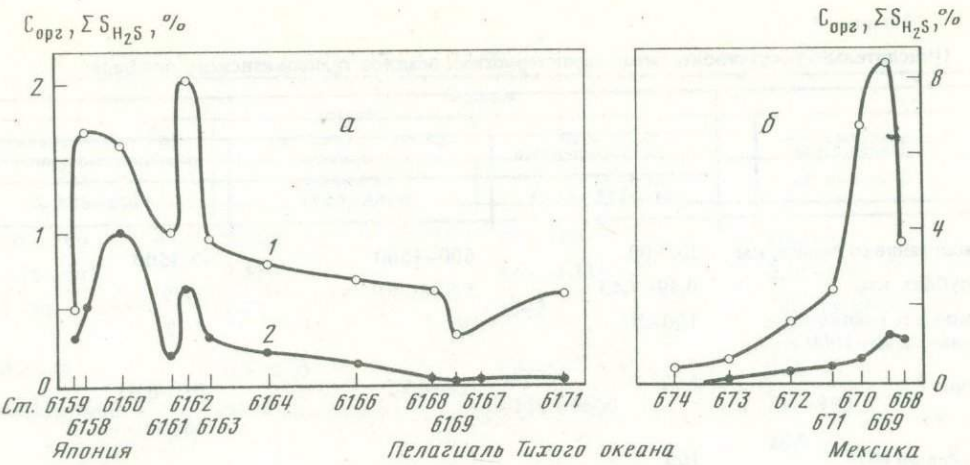
Распределение величин Eh, содержания органического вещества ($C_{орг}$), свободного сероводорода, сульфидов, а также положение и границы окисленного и восстановленного слоев позволили разделить осадки в соответствии с окислительно-восстановительными характеристиками на три группы: восстановленные, переходные и окисленные [Волков и др., 1973; Розанов и др., 1976; Volkov et al., 1975].

Восстановленные осадки (ст. 668–670 на востоке, 6158–6163 на западе), характеризующиеся весьма низкими величинами Eh (–200 мв), наиболее высоким содержанием $C_{орг}$ (более 1%), обычно содержат свободный сероводород, много пирита (1% и более). В этих осадках, как правило, отсутствует окисленный слой или он маломощен (до 2–3 см). К восстановленным осадкам относятся прибрежные осадки океана, примыкающие к континентальному склону. Ширина области прибрежных восстановленных осадков определяется количеством и составом органического вещества, поступающего осадочного материала, а также геоморфологией прибрежной зоны (размеры шельфа и континентального склона, перепады глубин) и системой течений, участвующих в разносе взвеси.

Окисленные осадки, занимающие практически всю пелагическую часть океана (на восток от ст. 6171 и на запад от ст. 673), имеют высокие значения Eh (+600 мв), низкое содержание $C_{орг}$ (менее 0,5%) и характеризуются почти полным отсутствием восстановительных процессов.

Переходные осадки занимают промежуточное положение между окисленными и восстановленными как по уровню процессов окисления–восстановления, так и по местонахождению в океане (ст. 6164–6171 на западе, ст. 671–673 на востоке). Главной особенностью этих осадков является наличие поверхностного окисленного слоя (Eh = +600 мв) и восстановленного слоя под ним (Eh до –200 мв). Содержание $C_{орг}$ составляет 0,5–1,5%, свободный H_2S отсутствует, содержание пирита в восстановленном слое не превышает нескольких десятых долей процента. Восстановительные процессы в осадках этого типа могут проявляться и в отсутствие сульфатредукции и сульфидообразования. В этом случае свидетельством восстановления и последующего перераспределения вещества является наличие прослоев и линз с повышенным содержанием марганца и железа, а также повышенное содержание этих элементов в иловой воде.

Величины pH окисленных осадков океана редко отличаются от величины 7,5. Минимальные величины pH, отмеченные в отложениях профиля, равны 6,8 (ст. 6171) в западной части [Валяшко и др., 1973] и 7,1 (ст. 743) в восточной части. Понижение величины pH окисленных осадков по сравнению с наддонной водой (pH 8,0)



Р и с. 4. 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

[Тихий океан. Химия, 1966] С.В. Бруевич [1973] объяснял кислотными свойствами двуокиси марганца, являющейся характерной составляющей красных глин. Напротив, максимальные величины pH наблюдаются в восстановленных осадках (8,1, ст. 657), что подтверждает известный факт преобразования морских иловых вод в иловые воды хлоридно-щелочного типа [Шишкина, 1972; Бруевич, 1973]. Повышение величины pH связано с образованием в ходе минерализации органического вещества большого количества бикарбонатных ионов. Еще более ярко накопление бикарбонатов в иловой воде отражается на величине щелочности, которая повышается до 35,6 мг-экв/л [Валяшко и др., 1973] в прибрежных осадках западной части профиля (ст. 6163) и до 16,3 мг-экв/л в восточной части (ст. 668) [Шишкина, Павлова, 1976] при щелочности в поверхностном слое осадков 3,7–3,9 мг-экв/л (щелочность в придонной тихоокеанской воде составляет 2,46 мг-экв/л [Бруевич, 1973]).

Особый окислительно-восстановительный тип составляют осадки, прилегающие к Гавайским островам. Они подвержены влиянию базальтового вулканизма, выражающемуся в наложении пеплового и вулкано-терригенного материала на пелагический фон красных глин [Лисицына и др., 1975]. Небольшое понижение величин Eh (+400 мв) связано в этих осадках с повышением содержания органического вещества ($C_{орг}$ до 0,9%), которое является причиной сульфатредукции, проявляющейся, однако, весьма незначительно и локально (содержание пирита не превышает 0,1–0,2%). Другой причиной более восстановительного характера пригавайских осадков является увеличенное поступление двухвалентного железа в составе гавайской пирокластики.

В табл. 1 приведены окислительно-восстановительные характеристики наиболее типичных станций тихоокеанского профиля или указаны интервалы изменения величин (средних или максимальных для каждой станции) в пределах рассматриваемых типов осадков. Некоторые из этих характеристик заслуживают более пристального внимания.

Формы соединений серы. В океанской и иловой водах окисленных осадков сера находится только в виде сульфатов. В прибрежных осадках, содержащих достаточное количество органического вещества для жизнедеятельности сульфатредуцирующих организмов, происходит восстановление сульфатов иловой воды до свободного сероводорода [Чеботарев, Иванов, 1976].

Образование H_2S вызывает, с одной стороны, цепочку превращений в системе соединений серы, а с другой – приводит к восстановлению и связыванию в сульфидные формы других элементов осадка. Метод определения форм соединений серы дает возможность раздельного определения серы сульфатов, гидротроилита

Таблица 1

Окислительно-восстановительные характеристики осадков трансокеанского профиля

Параметры	Осадки		
	восстановленные	переходные	окисленные (зап.)
	ст. 6158–6163	6164–6171	6172–625
Расстояние от берега, км	До 600	600–1500	> 1500
Глубина, км	0,49–7,43	5,3–5,99	5,99
Скорость осадкообразования, мм/1000 лет*	100–30	30–3	1–3
$C_{орг}$, %	1–2	0,8–0,3	0,3–0,05
Eh, мв	–	–	+600
$H_2S_{своб}$, мг/л**	160		
ΣS_{H_2S} (макс.), %	1,12	0,04	
$Fe_{вал}$, %	4,1	4,5	4,5–9,0
$Fe_{реакц}$, %	1,8	1,2	1,2–0,5
$Fe(II)_{реакц}$, %	0,9	0,9	Не обн.
$Fe(III)_{реакц}$, %	0,1	0,3	1,2–0,5
$Fe_{S^{2-}}$, %	0,8	0,01	Не обн.
$Mn_{вал}$, %	0,04	0,25	0,3–1,5 (ст. 6176) – 2,0 (ст. 613)
Неравномерности	Окисленный слой отсутствует. Терригенные и вулканогенные частицы	Окисленный слой (до 65 см на ст. 6171). Диагенетические прослои, обогащенные марганцем (ст. 6171: 30–50, 240–250, 305–308 см)	Восстановленный слой отсутствует. Железомарганцевые конкреции
Параметры иловых вод***			
Alk, мг-экв/л	3,49–37,9	2,51–3,70	2,70–3,08
N_{NH_3}, мг/л	4,83–74,83	0,31–8,08	1,08–6,93
P_{PO_4}, мг/л	0,17–2,79	0,12–1,03	0,01
Fe, мг/л	–	–	–
Mn, мг/л	–	–	–
Характеристики баланса окислительно-восстановительных процессов (табл. 3, 4), в л морской воды на 1 кг осадка			
по SO_4^{2-}	2,7–10	0,18–1,8	–
по HCO_3^-	86,7–246,7	17,7–51,8	–
$C_{орг}$ израсх., % от исходного	16–34	12–19	

* Данные взяты из работ А.П. Лисицына [1974] и Т. Ван Анделя [Van Andel, 1964].

** $H_2S_{своб}$ и последующие параметры приведены для восстановленных осадков ст. 6160 на западе и ст. 669 на востоке ($H_2S_{своб}$ – ст. 668), для переходных осадков – ст. 6171 на западе и ст. 673 на востоке.

*** Параметры иловых вод соответствуют ст. 6160, 6171, 6175, 647, 674, 668.

Осадки			
гавайского района	окисленные (вост.)	переходные	восстановленные
626–677	674–643	671–673	ст. 668–670
300–700	> 700	150–700	До 150
1,72–5,41	3,47	2,65–3,28	0,14–1,45
1–30	1–3	30–3	120 (ст. 669)
0,03–0,93	0,3–0,05	1,4–0,6	2–8
+400 ÷ +600	+600	–150 ÷ +600	До –350
			26,0
0,25		0,05	1,22
7–10	5,0–10	5,0	3,2
0,26–4,9	1,2–0,4	1,2	1,4
0–1,46		0,4	0,3
0,26–4,1	1,2–0,4	0,8	0,1
0–0,13	Не обн.	0,03	1,0
0,07–1,26	0,5–1,5 (ст. 645) до 3,0 (ст. 675)	0,46	0,03
Редкие очаги восстановления	Восстановленный слой отсутствует. Железо-марганцевые конкреции	Окисленный слой (до 120 см на ст. 673). Диагенетические прослои, обогащенные марганцем (ст. 674: 0–120, 200–300, 400–500 см)	Окисленный слой отсутствует. Терригенные осадки
	2,30–2,36	2,24–2,40	3,8–15,1
	0–2,3	0,5–3,4	5,7–30,0
	0,01	0,01–0,02	0,17–0,19
	0,02	0,02–0,04	0,06–0,34
	0,05–0,15	0,06–2,41	0,26–0,33
	–	0,6–4,8	6,1–12,5
	–	24–122	147–288
		10–20	14–19

(FeS), пирита (FeS_2), элементной и органической серы в осадках, а также свободного H_2S, сульфатов, сульфитов и тиосульфатов в иловой воде. Вопрос о механизме и масштабах процесса сульфатредукции в осадках тихоокеанского профиля рассмотрен достаточно подробно в следующей главе. Для характеристики окислительно-восстановительных условий в осадках мы будем пользоваться суммарной величиной содержания серы производных сероводорода (ΣS_{H_2S}), включающей сульфидную, свободную, пиритную и органическую формы серы. Величина ΣS_{H_2S} дает представление о суммарной емкости процесса сульфатредукции.

В прибрежных осадках величины ΣS_{H_2S} максимальны (> 1%, см. табл. 1, рис. 4). По мере удаления от берега процесс восстановления сульфатов ослабевает. В переходных осадках величина ΣS_{H_2S} характеризуется десятыми и даже сотыми долями процента, а в окисленных осадках восстановленные формы серы не обнаруживаются вообще.

Фактором, главным образом лимитирующим процесс сульфатредукции, может быть содержание органического вещества ввиду практически неиссякаемого источника сульфатов, поступающих в осадки из наддонной воды. Действительно, максимальные величины ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в осадках совпадают, а уменьшение содержания $C_{орг}$ в осадках соответствует уменьшению ΣS_{H_2S} (рис. 4). Однако корреляция между этими величинами при содержании $C_{орг}$ более 3% нарушается. Величина ΣS_{H_2S} перестает зависеть от $C_{орг}$ – содержание восстановленных форм соединений серы, достигнув определенного значения, более не увеличивается. Это явление, наблюдающееся в сильновосстановленных осадках, объясняется насыщением реакционноспособных форм железа сероводородом [Волков и др., 1976]. Появление свободного H_2S в осадках является хорошим индикатором, свидетельствующим, что превращение реакционноспособных форм железа в осадках практически завершено.

ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА В ОСАДКАХ

В прибрежных осадках общее содержание железа ($Fe_{вал}$) составляет 3–4%, в красных глинах – 5–6%. Тенденция увеличения содержания $Fe_{вал}$ в направлении пелагиали связывается с переносом его течениями в растворенном состоянии или в составе самой тонкой фракции взвеси. Действительно, прямое определение содержания железа во фракции размерностью менее 0,001 мм показало рост $Fe_{вал}$ от 3,73% (ст. 6158) до 9,10% (ст. 6174) [Лисицына, Дворецкая, 1972].

На фоне плавного увеличения выделяются зоны, станции или отдельные горизонты осадка, обнаруживающие скачки содержания $Fe_{вал}$ (рис. 5). Эти неравномерности связаны с изменяющимися условиями осадкообразования: поток терригенного материала (прибрежные осадки), влияние вулканических очагов (западная часть профиля, пригавайские осадки), влияние эксгаляции (восточная часть профиля). Другие неравномерности в содержании $Fe_{вал}$ связаны с диагенетическим перераспределением.

Для характеристики окислительно-восстановительных процессов более интересна та часть $Fe_{вал}$, которая подвержена восстановлению и последующему переходу в иловый раствор и миграции. Эта часть $Fe_{вал}$ в значительной мере отражается величиной $Fe_{реакц}$, метод определения которой отмечен ранее: $Fe_{реакц} = Fe(II) + Fe(III) + Fe_{S^{2-}}$.

Сульфиды железа в осадках представлены главным образом пиритом. Содержание аморфных и кристаллических сульфидов, растворимых в разбавленной HCl (гидротроилит, маккиновит, грейгит), незначительно и, как правило, не выходит за пределы 0,01%, в то время как содержание пирита может превышать 1%. Область образования сульфидных форм ограничена прибрежными осадками (ст. 6171 на западе, ст. 673 на востоке). В восстановленных осадках сульфиды обнаруживаются даже в поверхностных горизонтах, граничащих с наддонной водой. В этих осадках процессы сульфидообразования идут наиболее активно, содержание пирита дости-

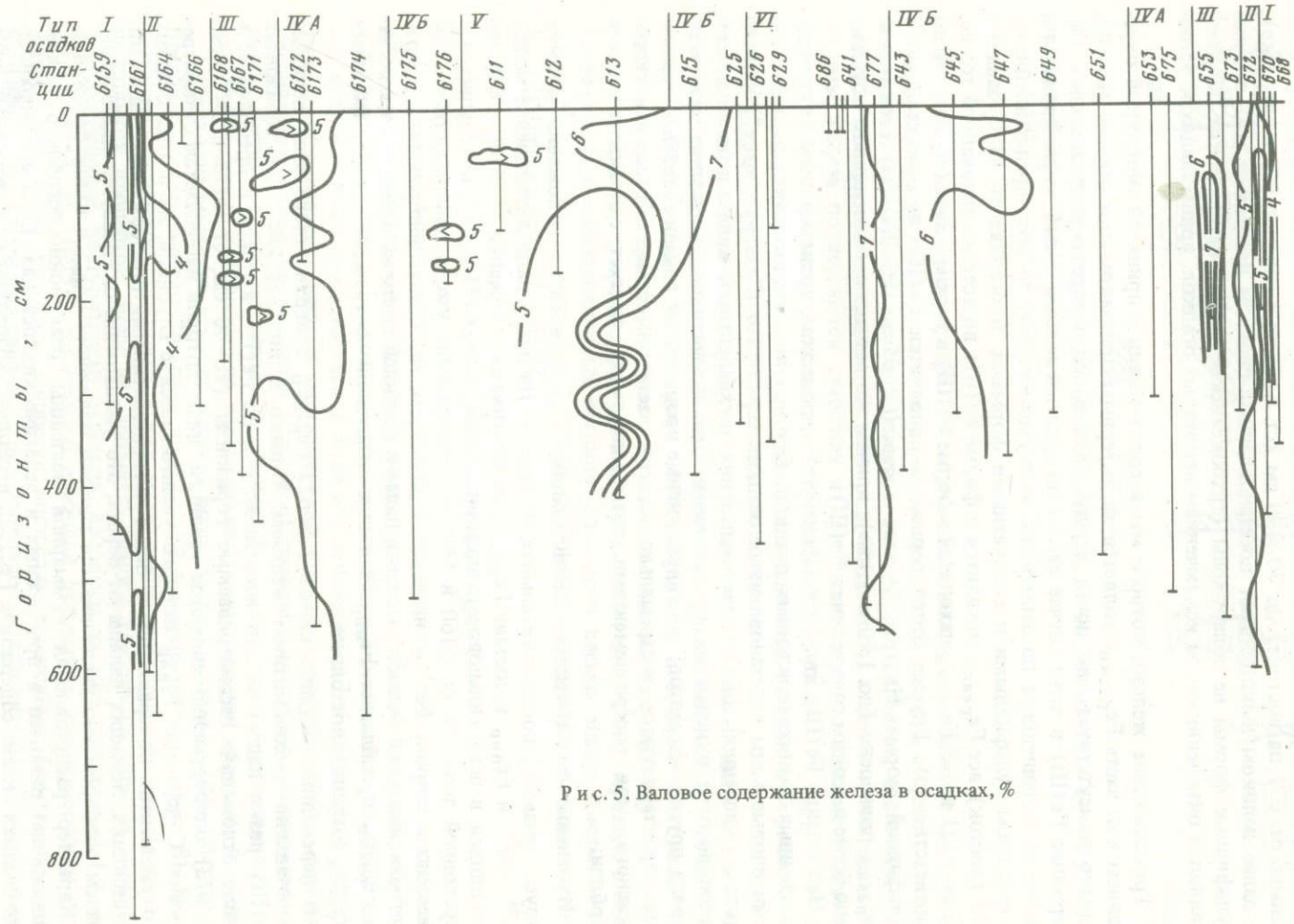


Рис. 5. Валовое содержание железа в осадках, %

гает максимума уже в подповерхностных горизонтах (приблизительно на 30–50 см в осадках с наиболее высоким уровнем сульфидообразования – ст. 6160 на западе и 669 на востоке). На этих же горизонтах появляется свободный сероводород, количество которого может быть очень велико (157 мг/л на ст. 6160).

В переходных осадках сульфиды железа обнаруживаются только под окисленным слоем, который увеличивается в направлении пелагиали от 0,5–2 см (ст. 6163 на западе, ст. 671 на востоке) до 70–190 см (ст. 6171 на западе, ст. 673 на востоке), и далее целиком выклинивают восстановленный слой. За пределами этих станций сульфидные формы не обнаружены (тихоокеанские осадки пелагических областей являются окисленными, за исключением некоторых осадков, прилегающих к островам).

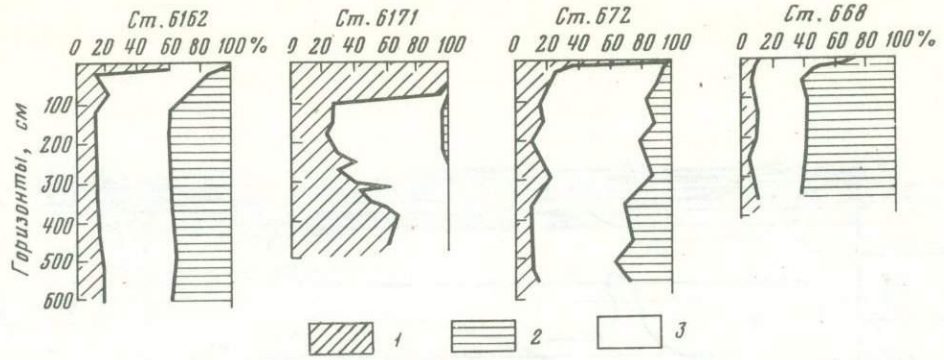
Трехвалентное железо, которое мы в соответствии с принятой методикой определяем как часть $Fe_{реакц}$, является характерным признаком окисленных осадков, однако присутствует оно почти всюду, даже в сильновосстановленных илах. Содержание Fe(III) в этом случае падает до десятых и даже сотых долей процента и является подчиненным по отношению к двухвалентному железу, представленному в основном сульфидными и силикатными формами. В осадках ст. 6172 (запад) и 673 (восток) все $Fe_{реакц}$ находится в форме Fe(III) во всей исследованной толще. На ст. 6171 и 673 $Fe_{реакц}$ находится в форме Fe(III) в верхнем слое (до 65 и 190 см соответственно). Глубже этого горизонта появляется Fe(II), причем частично в сульфидной форме. На границе этих слоев (60–65 и 190–200 см) содержание $Fe_{реакц}$ повышено (до 1,90 и 1,19%), причем это повышение в основном обусловлено более высоким содержанием Fe(III).

Накопление Fe(III) является характерным процессом, происходящим на границе окисленных и восстановленных осадков. Обогащенные растворенными компонентами иловые воды восстановленных осадков теряют его ("разгружаются") на контакте с окисленной зоной за счет окисления двухвалентного железа и более низкой растворимости окисленных производных. Это справедливо для железа, марганца и ряда других элементов, чьи гидроокисные производные высших степеней окисления характеризуются экстремально низкой растворимостью. Обогащение гидроокисного слоя микроэлементами возможно также за счет соосаждения и адсорбции.

Изменение форм железа, составляющих $Fe_{реакц}$, в толще отложений характеризует динамику восстановительных процессов. На рис. 6 дано соотношение между Fe^{2+}, Fe^{3+} и $Fe_{пир}$ в составе $Fe_{реакц}$ по вертикали отложений ст. 6160 и 668, находящихся в зоне сильновосстановленных илов, и ст. 6171 и 672, находящихся в переходной зоне. На ст. 6160 и 668 это соотношение уже в поверхностном слое смещено в сторону Fe^{2+}, а на глубине 15–25 см, где сульфидообразование достигает максимальной емкости, которая далее с глубиной почти не изменяется, в составе $Fe_{реакц}$ преобладает $Fe_{пир}$. В толще отложений соотношение между формами $Fe_{реакц}$ сохраняет постоянство.

В переходных осадках ст. 6171 и 672 $Fe_{реакц}$ поверхностного слоя целиком представлено трехвалентным железом. Однако в подповерхностных горизонтах Fe(III) резко падает за счет восстановления до Fe(II), которое и преобладает в толще отложений. Рассматриваемые горизонты (70–80 см, ст. 6171 и 3–10 см, ст. 672) одновременно являются границей, ниже которой наблюдается сульфатредукция. Содержание $Fe_{пир}$ немного увеличивается с глубиной, но в этих осадках оно уменьшено по сравнению с более восстановленными прибрежными осадками. На станциях, лежащих дальше от берега, это уменьшение оказывается еще больше, причем одновременно увеличивается глубина появления $Fe_{пир}$ в толще отложений.

Характер распределения суммарной величины реакционноспособного железа существенно различен в прибрежных и пелагических осадках. Если в поверхностных осадках океана содержание $Fe_{реакц}$ несколько возрастает от прибрежных осадков к красным глинам, то в толще осадков имеет место обратная картина: максимальные величины $Fe_{реакц}$ наблюдаются в прибрежных восстановленных осадках, а по направлению к пелагиали они убывают (см. табл. П.I, рис. 7).



Р и с. 6. Доля различных форм железа в составе $Fe_{реакц}$ в восстановленных (ст. 6162, 668) и переходных (ст. 6171, 672) осадках, %
1 – Fe(III); *2* – $Fe_{пир}$; *3* – Fe(II)

Подобный характер распределения объясняется тем, что основными носителями $Fe_{реакц}$ являются соединения железа (главным образом гидраты окисей), которые в составе самой тонкой фракции взвеси, а также в растворенном состоянии переносятся в пелагические осадки. В ходе седиментогенеза, а затем и диагенеза эти формы железа подвергаются старению и кристаллизации, что находит отражение в отсутствии увеличения (или даже в уменьшении) содержания $Fe_{реакц}$ в поверхностном слое красных глин по мере удаления в пелагиаль и в заметном уменьшении доли $Fe_{реакц}$ по мере углубления в толщу красных глин.

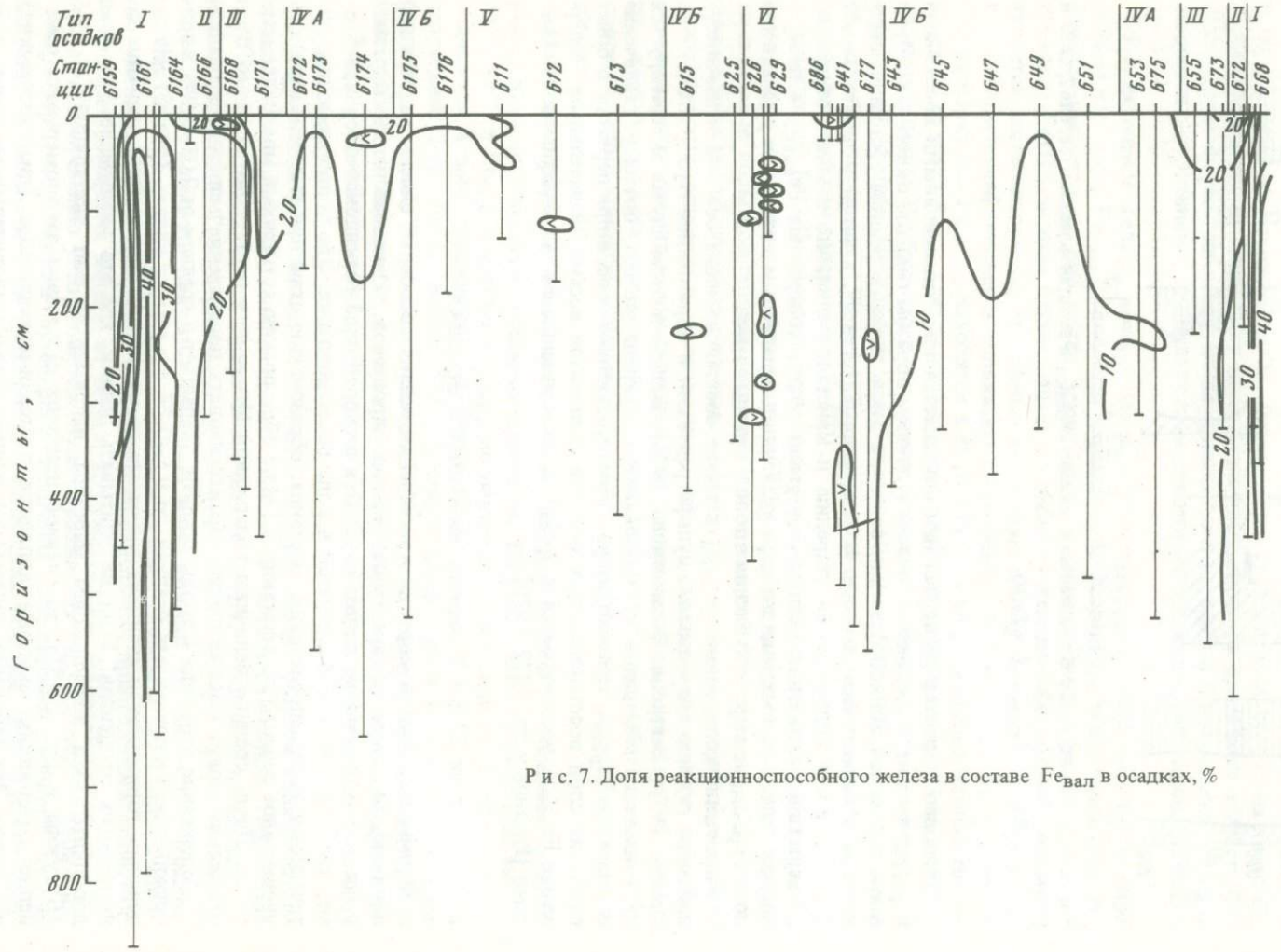
Увеличение содержания $Fe_{реакц}$ в толще восстановленных осадков в значительной мере связано с процессами сульфатредукции и образования H_2S [Carol, 1958; Drever, 1971; Berthelin, Dommergues, 1976]. Железо в этом случае экстрагируется из глинистых минералов с образованием сульфида железа, поэтому увеличение содержания $Fe_{реакц}$ происходит уже в поверхностном слое, а при переходе в более глубокие слои восстановленных осадков становится весьма значительным: содержание $Fe_{реакц}$ увеличивается в 2–3 раза по сравнению с поверхностными горизонтами [Розанов и др., 1972, 1976].

ФОРМЫ МАРГАНЦА В ОСАДКАХ

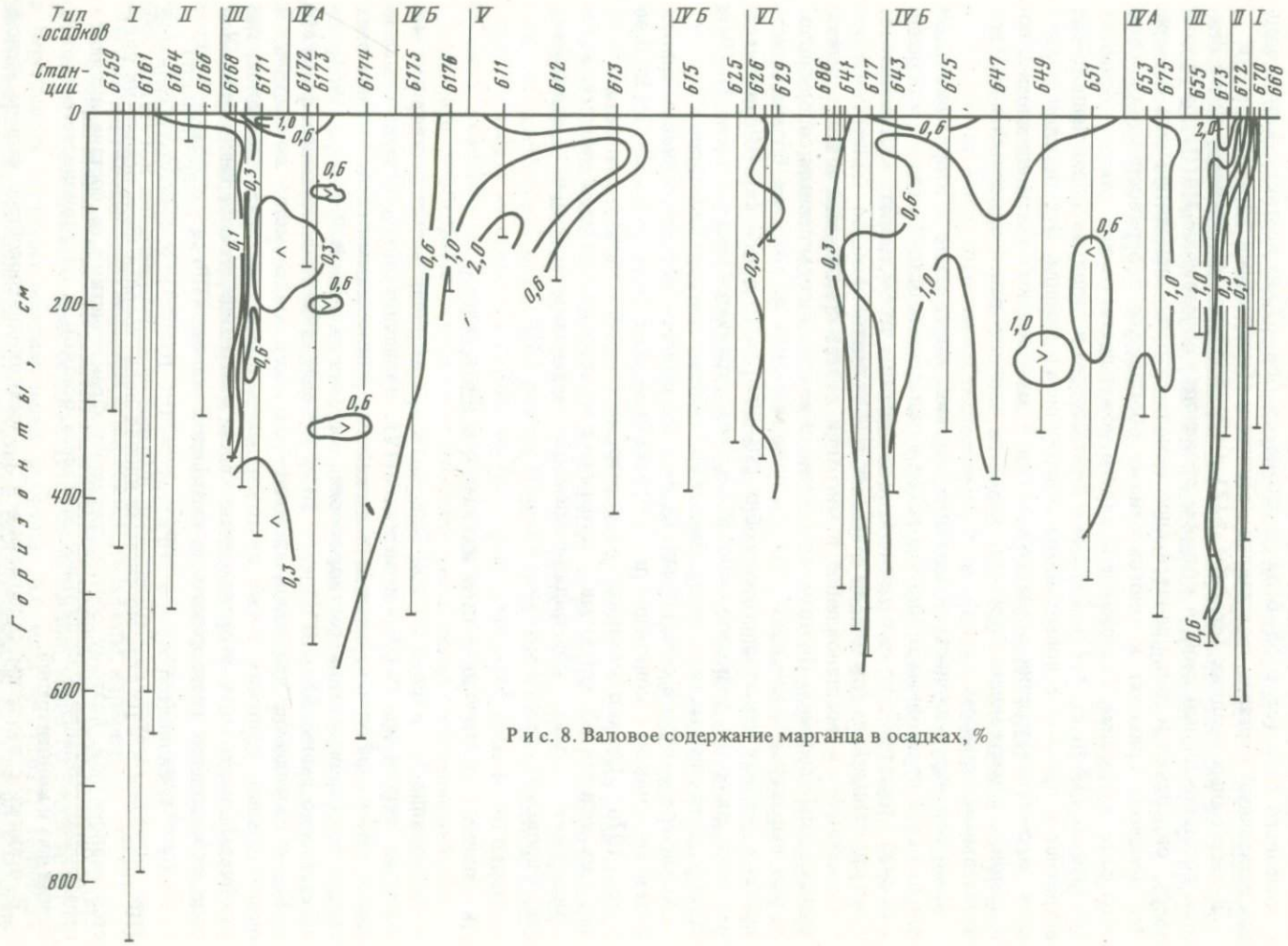
Формы марганца в морских и океанских осадках особенно сильно подвержены влиянию окислительно-восстановительных процессов. Основная часть марганца в осадках в отличие от железа находится в гидрогенной реакционноспособной форме, которая легко мобилизуется в ходе восстановления. Это приводит к диагенетическому перераспределению марганца, образованию стяжений и слоев, имеющих увеличенное содержание марганца, а также образованию аутигенных минералов марганца. Лишь средние величины содержания $Mn_{вал}$ для достаточно мощного слоя отложения могут количественно характеризовать поступление марганца в осадки.

Содержание марганца в толще осадков возрастает в среднем от 0,03–0,04% в прибрежных восстановленных осадках до 0,5–0,7% в красных глинах (рис. 8). На отдельных горизонтах и станциях имеет место увеличение содержания марганца до нескольких процентов. Если не учитывать осадки, где это увеличение связано с дополнительным поступлением марганца, например за счет эксгаляций (ст. 655 [Бутузова и др., 1975]), то главной причиной отсутствия закономерности изменения содержания марганца являются постседиментационные (диагенетические) изменения. Эти изменения связаны с окислительно-восстановительными процессами, а именно с реакцией $MnO(OH)_2$ (осадок) $\rightleftharpoons Mn^{2+}$ (раствор).

В восстановительных условиях (pH 8, Eh менее 400 мв) эта реакция идет в сторону образования двухвалентного марганца, который может диффундировать в иловом растворе, накапливаться и выпадать в осадок в виде $MnCO_3$ [Логвиненко и др.,



Р и с. 7. Доля реакционноспособного железа в составе $Fe_{вал}$ в осадках, %



Р и с. 8. Валовое содержание марганца в осадках, %

1972] или окисляться в соответствии с обратным направлением реакции на границе с окисленными осадками (окислительно-восстановительный барьер).

Если окислительно-восстановительный барьер проходит по поверхности вода–осадок, то марганец может непосредственно из осадка переходить в наддонную воду, что и имеет место в восстановленных осадках, лишенных поверхностного окисленного слоя (ст. 6158–6163 на западе, ст. 668–670 на востоке). В этих осадках остаточный марганец представлен в основном обломочными формами.

В переходных осадках (ст. 6164–6171 и 671–673) под окисленным слоем имеется восстановленный слой, в котором происходят образование Mn(II), диффузия вверх, окисление и накопление в слое окислительно-восстановительного барьера. Эти процессы приводят к многократному обогащению поверхностного окисленного слоя марганцем, содержание которого может достигать нескольких процентов (вплоть до 11% на ст. 6171). Однако и ниже барьера в толще восстановленного ила встречаются прослои с повышенным содержанием марганца. Эти прослои образуются за счет погружения в толщу осадков в ходе осадконакопления слоев с повышенным содержанием марганца, которые служили ранее окислительно-восстановительным барьером.

Подобная нерегулярность содержания марганца имеет место и в пределах окисленного слоя переходных осадков, а также в окисленных осадках, где восстановленный слой отсутствует, но содержание $C_{орг}$ достаточно, чтобы вызвать восстановление и миграцию марганца (ст. 6172 на западе, ст. 674 на востоке).

Способность к восстановлению и миграции железа проявляется в более восстановительных условиях. Поэтому диагенетические слои с повышенным содержанием железа выражены менее ярко, чем в случае марганца. К тому же бóльшая часть железа в осадках нереакционноспособна (80–90%), в то время как бóльшая часть марганца является реакционноспособной, что отражается содержанием Mn(IV), которое в окисленных осадках составляет 90% общего содержания марганца.

Характерной чертой окисленных осадков изученного профиля является наличие железо-марганцевых конкреций в поверхностном слое [Глаголева, 1972; Волков и др., 1976]. Однако механизм их образования, происходящего только на фоне высоких величин Eh (+600 мв), затрагивает не столько процессы окисления-восстановления, сколько коллоидно-химические механизмы миграции и стягивания гидратированных окисей марганца и железа [см. гл. VII].

ЖЕЛЕЗО И МАРГАНЕЦ В ИЛОВОЙ ВОДЕ

Содержание Mn и Fe в иловой воде должно контролироваться растворимостью гидратов окисей железа(III) и марганца(IV), являющихся в условиях окисленных осадков наиболее устойчивыми и наименее растворимыми соединениями этих элементов (произведения растворимости, согласно данным В. Латимера [1954], соответственно равны $3{,}8 \cdot 10^{-38}$ и $1 \cdot 10^{-36}$). Содержание двухвалентных форм Mn и Fe, определяемое величиной окислительно-восстановительного потенциала, в окислительных условиях также ничтожно мало. В восстановленных осадках, где устойчивы двухвалентные производные железа и марганца, их содержание в иловой воде определяется растворимостью сульфидов железа ($ПР_{FeS}$ (гидротроилит) $= 5 \cdot 10^{-18}$), силикатов железа ($ПР_{FeSiO_3} = 1 \cdot 10^{-18{,}9}$) и карбоната марганца ($ПР_{MnCO_3} = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$). Но система иловая вода–твердая фаза осадка не является равновесной, поэтому соответствующие характеристики ее состава являются отражением динамической картины диагенеза осадков, а не равновесного соотношения фаз и концентраций.

В осадках с высоким содержанием $C_{орг}$ реакционноспособные формы железа и марганца могут переходить в раствор за счет образования органических комплексных соединений или неорганических бикарбонатов Fe(II) и Mn(II). На границе окисленного и восстановленного слоев осадков или на границе с кислородсодержащей наддонной водой происходит окисление двухвалентных металлов с одновременным выделением их из растворов в виде гидратов окисей железа(III) и мар-

ганца (IV). Однако в прибрежных осадках повышенное содержание $C_{орг}$ приводит к исчезновению не только окисленного слоя, но и окисленной пленки, являющейся фильтром, который задерживает железо и марганец, диффундирующие из толщи осадка к окислительно-восстановительному барьеру. В этом случае возможны потери железа и марганца в наддонную воду, что может приводить к понижению валового содержания этих элементов в поверхностном слое осадков.

Железо и марганец, заключенные в обломочные формы, также не могут рассматриваться как равновесные составляющие системы иловая вода–твердая фаза осадка. В ходе диагенетической метаморфизации эти формы переходят в раствор, приспосабливаясь к соответствующим условиям среды. Примером может служить увеличение содержания $Fe_{реакц}$ за счет $Fe_{обл}$.

Рассмотренные процессы находят отражение в характере фактического распределения железа и марганца в иловой воде отложений восточной части профиля (табл. 2; см. также гл. IV, табл. 2).

Определение железа в иловой воде (определялась сумма Fe(III) + Fe(II)) окисленных пелагических красных глин показало, что содержание железа на уровне 0,02 мг/л устойчиво сохраняется постоянным. В переходных осадках (ст. 671–674) содержание железа остается постоянным как в окисленном, так и в восстановленном слоях (табл. 2). Только в верхних горизонтах восстановленных осадков (ст. 668–670) содержание Fe в иловой воде повышено до 0,08–0,34 мг/л. В толще восстановленных осадков концентрация железа в иловой воде уменьшается и стабилизируется на уровне 0,02–0,04 мг/л.

Железо в иловой воде окисленных осадков, где мало органического вещества, по-видимому, находится в равновесии с гидроокисью железа в осадке [Gayer, Woonther, 1956; Pourbaix, 1966]. Расчеты Г.А. Соломина [1967] показывают, что в равновесии с твердой гидроокисью железа в природных водах может находиться $2{,}9 \cdot 10^{-7}$ мол/л (~17 мкг/л) растворенного трехвалентного железа в форме недиссоциированной $Fe(OH)_3$. Это значение совпадает с определенной нами концентрацией растворенного железа в иловой воде (20 мкг/л).

В нижних горизонтах восстановленных осадков как в присутствии, так и в отсутствие свободного сероводорода концентрация растворенного (по-видимому, двухвалентного) железа значительно превышает концентрацию иона Fe^{2+}, допускаемую произведениями растворимости сульфида и силиката. Причины этого не выяснены, но искать их следует в устойчивости неорганических (прежде всего бикарбонатных) комплексов железа, в образовании прочных органических соединений; кроме того, необходимо учитывать и кинетические факторы превращений соединений трех- и двухвалентного железа в твердой фазе и иловой воде при изменении окислительных условий в осадках на восстановительные. По-видимому, именно кинетическим фактором может быть объяснено повышенное до 0,34 мг/л содержание железа в верхних горизонтах восстановленных осадков. В этом случае процессы восстановления Fe(III) твердой фазы осадков опережают процесс формирования новых минеральных форм двухвалентного железа. Результатом является временное накопление железа в иловой воде.

Концентрация марганца в иловой воде обнаруживает большее разнообразие величин, чем железа, что объясняется более высоким содержанием реакционноспособных форм в общем содержании марганца, большой склонностью гидратов окиси марганца (IV) к восстановлению и большей растворимостью соответствующих производных двухвалентного марганца (гидроокиси, сульфиды, карбонаты).

В иловой воде окисленных осадков содержание марганца уменьшено до 0,04–0,08 мг/л. В восстановленных осадках (ст. 668–670) оно выше (0,2–0,5 мг/л), а в переходных достигает максимальных значений (6,6 мг/л на ст. 672). Подобная закономерность обусловлена более высокой растворимостью производных марганца (II), которые являются основной реакционноспособной формой марганца в восстановленных осадках. Более высокие концентрации марганца в иловой воде, наблюдающиеся в переходных, а не в восстановленных осадках, объясняются более высоким поступлением реакционноспособного марганца в эти осадки. В то же время

Таблица 2

Диагенетические изменения состава осадков и иловых вод

Горизонт, см	Содержание в осадке, %					
	$C_{орг}$	ΣS_{H_2S}	$CaCO_3$	SiO_2	Alk, мг · экв/л	
1	2	3	4	5	6	
Станция 6160 (восстановленные осадки)						
0–1	1,60	0,063	Не обн.	6,58	4,74	
12–18	1,65	0,861	”		3,49	
20–30				7,04	4,09	
50–60	1,28	0,894	7,72			
60–75				5,86	6,50	
145–155	0,99	1,028	9,99			
205–215				6,76	11,76	
260–270	1,08	1,087	5,08			
370–382	1,06	0,983	1,95		14,11	
482–500				5,74	25,80	
515–525	1,18	0,984	7,04			
595–600					31,79	
630–646	1,12	1,124	1,66			
715–725	1,63	1,114	1,86	1,94	–	
750–775					30,48	
790–800	1,32	0,943	1,61			
810–840					15,40	
Станция 6171 (переходные осадки)						
0–2	0,61	–	Следы	7,80	2,75	
20–28				7,40	2,85	
40–45	0,26	–	”	6,00	2,51	
60–65	0,68	–	”	6,50		
85–90				5,66	3,42	
120–130	0,47	0,035	”			
140–150				5,08	3,32	
160–170	0,48	0,039	”			
210–220	0,38	0,019	”	5,86		
220–225	0,34		”		3,70	
240–250	0,57	0,015	”			
280–295				5,96		
300–305	0,26			5,34		
332–340	0,27		”	5,40		
390–420				5,88	3,44	
Станция 6175 (окисленные осадки)						
0–20	0,33		Следы	1,80	2,85	
20–25	0,22		”		2,70	
50–60	0,25		”		3,08	
150–160	0,06		”		2,68	
260–270	0,05		”		2,70	
340–350	0,05		”		3,00	
410–420	0,06		”			
470–480	0,03		”		2,87	
510–520	0,08		”			

Содержание в иловой воде						
S_{SO_4}, %	H_2S	N_{NH_4}	P_{PO_4}	Si	Fe	Mn
	мг/л					
7	8	9	10	11	12	13
		Станция 6160 (восстановленные осадки)				
0,087	Не обн.	9,43	0,18	16,0	–	–
0,093	0,1	5,15	0,36	15,2	–	–
		4,83	0,17	25,2	–	–
0,102	2,36				–	–
		8,43	0,25	25,2	–	–
0,054	37,5					
		19,83	1,08	25,2	–	–
0,066	68,6				–	–
0,052	122,0	27,13	1,13	25,2	–	–
		43,93	2,79	25,2	–	–
0,027	153,0				–	–
		45,28	2,01	33,3	–	–
0,013	134,0				–	–
	143,0				–	–
–		67,93	0,93		–	–
	124,0				–	–
		74,83	0,62		–	–
		Станция 6171 (переходные осадки)				
–		0,31		14,0	–	–
–		0,83	0,67	16,5	–	–
–		3,43	0,12	19,8	–	–
–		1,26	0,20	17,5	–	–
–		8,08	0,23	17,5	–	–
					–	–
					–	–
–		2,45	0,48	17,5	–	–
		5,33	1,03	17,5	–	–
		Станция 6175 (окисленные осадки)				
0,085		2,55	0,02	9,8	–	–
		4,01	0,02	9,8	–	–
0,089		1,95	Следы	8,4	–	–
0,105		1,08	Следы	8,4	–	–
0,082		2,53	Следы	7,0	–	–
0,080						
		6,93	”	7,0	–	–
0,105						

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4	5	6
		Станция 647 (окисленные осадки)			
0–5	0,12	–	0,55	1,62	–
5–15	0,10	–	11,12	–	–
60–70	0,27	–	Не обн.	–	–
70–98	–	–	–	–	2,30
140–150	0,05	–	Не обн.	–	–
180–190	–	–	–	–	2,36
250–260	0,05	–	Не обн.	2,60	–
270–300	Не обн.	–	”	–	2,30
370–380	”	–	”	–	–
		Станция 674 (переходные осадки) *			
0–5	0,37	–	1,09	4,73	2,37
5–25	–	–	–	–	2,36
56–80	–	–	–	–	2,26
170–200	–	–	–	–	2,24
285–310	–	–	–	–	2,38
370–400	–	–	–	–	2,40
		Станция 668 (восстановленные осадки)			
0–5	3,66	0,361	4,86	1,05	3,8
5–25	3,21	0,732	7,04	1,51	5,4
50–60	3,38	1,090	7,63	1,74	–
65–90					12,82
150–160	3,48	0,932	6,95	1,06	15,1
250–260	3,62	0,876	8,17	1,34	
320–340					16,3
345–358	2,70	1,028	11,03	0,84	

* Осадки ст. 674 условно отнесены к переходным. В илах этой станции отсутствует отчетливо выраженный окисленный слой, все же пространственная близость к переходным осад-

в прибрежных восстановленных осадках возможна потеря части марганца за счет перехода в наддонную воду. Наличие достаточно выраженного окисленного слоя препятствует переходу марганца из иловой воды в наддонную воду и приводит к его накоплению в области окислительно-восстановительного барьера.

Колебание содержаний марганца и железа (как индикаторов окислительно-восстановительных процессов) в морских осадках далеко не полностью отражает изменения, которые происходят в иловой воде. Мы уже отмечали резкое увеличение щелочности иловой воды восстановленных осадков, которое является следствием накопления бикарбонатных ионов. В результате бактериального распада и окисления органического вещества молекулярным кислородом или кислородом окисленных форм химических элементов продуцируются, с одной стороны, бикарбонатные ионы, с другой – восстановленные формы серы (H_2S), азота (NH_3), а при более глубоком восстановлении идет метанообразование. В табл. 2 мы приводим окислительно-восстановительные характеристики осадков и соответствующие им составы иловых вод для наиболее типичных станций из области восстановленных, переходных и окисленных отложений.

Наиболее значительные изменения иловой воды происходят в прибрежных восстановленных осадках, содержащих много органического вещества. Здесь концентрация растворенных бикарбонатов, фосфатов и аммиака может увеличиваться в десятки раз по сравнению с наддонной водой. В иловой воде в результате бактериального восстановления растворенных сульфатов появляется сероводород, которого нет в наддонной океанской воде.

Концентрация в иловой воде продуктов окисления органического вещества и одновременного восстановления неорганических компонентов осадка является ди-

7	8	9	10	11	12	13
		Станция 647 (окисленные осадки)				
–	–	1,1	0,01	7,6	0,02	0,06
–	–	0	0,01	7,6	0,02	0,05
–	–	–	–	–	–	–
–	–	2,3	0,01	10,0	0,02	0,07
–	–	–	–	–	–	–
–	–	1,1	0,01	10,0	0,02	0,15
–	–	–	–	–	–	–
–	–	2,3	0,01	11,6	0,02	0,07
–	–	–	–	–	–	–
		Станция 674 (переходные осадки) *				
–	–	2,3	0,02	12,6	0,04	0,06
–	–	1,7	0,01	12,6	0,02	0,06
–	–	3,4	0,01	13,6	0,02	1,31
–	–	0,5	0,01	13,3	0,02	–
–	–	2,3	0,01	14,6	0,02	2,41
–	–	2,3	0,02	13,3	0,02	1,91
		Станция 668 (восстановленные осадки)				
0,087	Не обн.	5,7	0,19	12,0	0,34	0,26
0,100	–	9,7	0,17	16,6	0,14	0,33
0,073	15,0					
–	–	20,6	0,17	16,6	0,08	
0,057	26,0	28,0	0,17	17,3	0,06	0,31
0,060	22,9					
		30	0,17	13,6	0,06	
0,069	10,9					

кам, а также фактическая картина перераспределения марганца позволяет рассматривать осадки этой станции во многих отношениях как переходные.

намической характеристикой. Ее величина зависит от скорости образования растворенных окисленных и восстановленных форм, скорости их превращения в устойчивые соединения и фиксации в осадке, а также от скорости диффузионного обмена как между различными горизонтами отложений, так и с наддонной водой. Известно, что бикарбонатные ионы могут фиксироваться в виде хемогенных карбонатов (Ca, Mg, Mn), сульфиды – в виде пирита и других сульфидных форм, фосфаты – в виде апатита. Одновременно может идти ионный обмен, захватывающий глинистые минералы осадка и основные компоненты солевого состава иловой воды (Na, K, Ca, NH_4^+). Оценить вклад всех этих процессов в формирование наблюдаемых концентраций различных форм химических элементов в иловой воде достаточно трудно. Однако имеющиеся данные позволяют приблизиться к пониманию некоторых существенных сторон этого явления.

Изменение концентрации бикарбонатных ионов (щелочность), а также других компонентов, выделяющихся в иловую воду при окислении и деструкции органического вещества, стратифицировано по вертикали отложений. Поверхностные горизонты отложений, где концентрации в иловой воде весьма близки к концентрациям в наддонной океанской воде, сменяются более глубокими горизонтами, в которых происходит значительное нарастание (или уменьшение) концентраций. Подстилающие горизонты представляют основную массу осадка (по крайней мере в той части, которая пройдена нашими трубками), где концентрации интересующих нас компонентов сохраняются на постоянном уровне.

Часто эта последняя стадия характеризует продолжающееся нарастание концентрации компонента (правда, более медленное, чем на втором участке). В других случаях, наоборот, достигнув максимальных значений, концентрации компонентов

иловой воды уменьшаются. Это свидетельствует о выделении компонентов из иловой воды и фиксации их в осадке, т.е. при углублении в осадочную толщу химическое взаимодействие иловая вода–осадок продолжается. Конкретные параметры, соответствующие определенным типам осадков, приведены в табл. 2.

В первом приближении интерпретация рассмотренных участков хорошо объясняется процессами, связанными с разложением органического вещества, которое происходит главным образом в верхних горизонтах осадочной толщи. Согласно балансовым расчетам, уже к 10–20 см верхнего слоя восстановленных осадков окисляется основная часть органического вещества, расходующегося преимущество на восстановление сульфатов. На этих горизонтах появляется более трех четвертей восстановленных форм серы – ΣS_{H_2S} (ст. 668, 6160; табл. 2, рис. 9) – всей массы осадков. Казалось бы, увеличение щелочности, как показывают стехиометрические соотношения (см. далее), должно в десятки и сотни раз превзойти величины, характерные для придонной воды. Однако этого не происходит. В поверхностных слоях отложений (первый участок) последствия окисления и деструкции органического вещества мало сказываются на составе иловых вод вследствие диффузионного обмена с океанской водой.

Образующиеся при окислении органического вещества бикарбонатные ионы из иловой воды переходят в наддонную воду. Повышение щелочности в поверхностных горизонтах осадков имеет динамический характер и обычно лишь немного превосходит концентрацию придонного слоя океанской воды (3,5–5,4 мг-экв/л в слое 0–25 см на ст. 6160 и 668 (см. табл. 2) по сравнению с 2,5 мг-экв/л в придонной тихоокеанской воде).

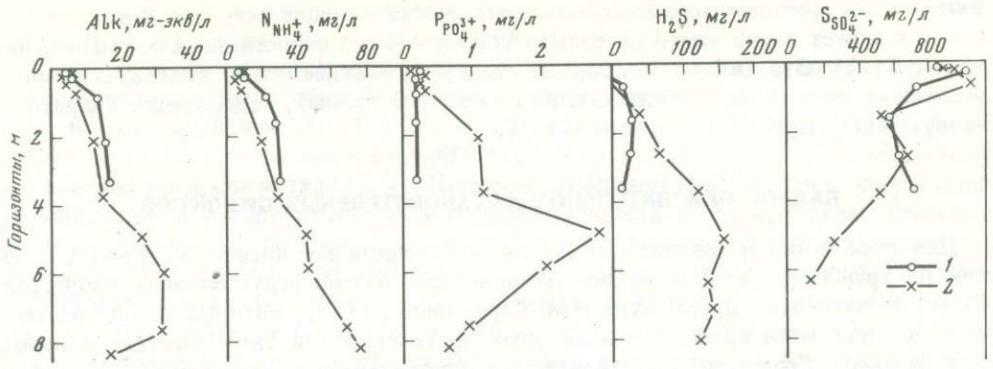
Аналогично распределяются другие продукты разложения органического вещества, например, формы азота и фосфора, содержание которых в иловой воде поверхностного слоя восстановленных осадков определяется преобладающей диффузией в наддонную воду (P_{PO_4}: 0,17–0,36 мг/л; N_{NH_3}: 4,83–9,43 мг/л по сравнению с 0,1 и 0,5* мг/л в наддонной воде).

Напротив, сульфаты иловых вод, сера которых в процессе восстановления превращается в сульфидную и фиксируется в осадках в виде пирита, пополняют свою убыль за счет притока из наддонной воды. Это приводит к тому, что концентрация сульфатов в поверхностных осадках практически не уменьшается. Более того, часто концентрация сульфатов в подповерхностных горизонтах восстановленных осадков увеличивается, образуя характерный максимум. Происхождение максимума концентрации сульфатов связано с окислением кислородом наддонной воды сульфидных форм, образующихся на этих горизонтах. Не вдаваясь в рассмотрение этого явления, которое подробно изложено в гл. III, отметим динамический характер указанного максимума сульфатов – его появление определяется соотношением интенсивности окислительно-восстановительных и диффузионных процессов. По-видимому, положение горизонта с максимумом сульфатов можно считать реперным горизонтом, ограничивающим свободный диффузионный обмен между иловой и наддонной водой. В осадках профиля он располагается на глубинах от 5–25 см (ст. 668) до 50–60 см (ст. 6160) от поверхности осадков.

Падение концентрации сульфатов под слоем максимума вызывается их расходованием на сульфатредукцию и недостаточным поступлением из вышележащих горизонтов. Расход преобладает над поступлением, и к 1,5 м в восстановленных осадках (ст. 6160, 668) концентрация сульфатов уменьшается почти вдвое. Глубже (третий участок) падение содержания сульфатов в иловой воде замедляется (ст. 6160) или прекращается совсем (ст. 668), что связано с резким уменьшением сульфатредукции (величина ΣS_{H_2S} с глубиной почти не меняется).

Соответствующим образом изменяются концентрации свободного сероводорода, который появляется под слоем максимума сульфатов, аммиака и минеральных фосфатов, растворенных в иловой воде (см. рис. 9), щелочность (бикарбонаты).

*В расчете на N_{NO_3}.



Р и с. 9. Окислительно-восстановительные процессы в иловых водах восстановленных осадков
1 – ст. 668; *2* – ст. 6160

Достигнув уровня максимальных концентраций, содержание этих компонентов может даже уменьшаться в осадочной толще, где они фиксируются в виде аутигенных сульфидов, карбонатов или фосфатов. Уменьшение в меньшей мере затрагивает аммонийный азот, который может фиксироваться в осадке лишь за счет ионного обмена с глинистыми минералами. К сожалению, минералогическая индикация этих процессов, как правило, затруднена вследствие недостаточной чувствительности методов определения образующихся микрофаз.

Рассмотренные процессы являются типичными для активного слоя осадков, понятие о котором введено Н.М. Страховым [1972] для характеристики процессов обмена между осадком и наддонной морской водой. Наиболее важными являются процессы разложения органического вещества, окислительно-восстановительного преобразования реакционноспособных минеральных форм осадка, поглощения кислорода и сульфатов из наддонной воды и выделения восстановленных форм из осадка в наддонную воду (HCO_3^-, NH_4^+, PO_4^{3-}, Mn^{2+}). Эти процессы, столь ярко выраженные в восстановленных осадках, заметно уменьшены и практически не проявляются в окисленных осадках океана.

Щелочность в восстановленном слое переходных осадков, т.е. там, где еще обнаруживаются сульфиды железа, лишь немного превосходит щелочность вышележащих окисленных горизонтов (3,70 мг-экв/л на 220 см по сравнению с 2,75 мг-экв/л в поверхностном слое осадков ст. 6171). Значительно меньшее увеличение по сравнению с восстановленными осадками прибрежных станций показывают аммиак и фосфаты (см. табл. 2).

Меньшая активность процессов окисления-восстановления в этих осадках объясняется существованием поверхностного окисленного слоя, мощность которого увеличивается по мере удаления в пелагиаль. Существование этого слоя является преградой для ионов иловой воды, диффундирующих из восстановленных слоев вверх. На границе окисленного и восстановленного слоев концентрируются и выпадают в осадок марганец и железо, фосфаты захватываются гидроокисными формами железа. Весьма примечательным является обнаружение аутигенного родохрозита ($MnCO_3$) в осадках ст. 6171, появление которого также обусловлено окислительно-восстановительными процессами. Повышенное содержание марганца в иловой воде переходных осадков (см., например, ст. 674) наряду с увеличенным за счет окисления органического вещества количеством бикарбонатов создает условия насыщения, при которых возможно хемогенное выпадение карбоната марганца [Логвиненко и др., 1972].

Условия седиментогенеза и диагенеза окисленных осадков сдвинуты в сторону более полного окисления осадочного материала. Ограниченное поступление органического вещества не приводит к сколько-нибудь заметной окислительно-восстановительной трансформации осадка. Незначительное увеличение щелочности, концентрации аммиака, фосфатов может происходить только в поверхностных гори-

зонтах с сохранением относительного постоянства в толще осадков. В окисленных осадках может иметь место не только увеличение щелочности, но и ее уменьшение (см. табл. 2). Это явление связано не столько с убылью бикарбонатов, сколько с усилением кислотных свойств осадков (красные глины), содержащих гидратированную MnO_2 (H_2MnO_3) [Бруевич, 1973].

БАЛАНС ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Для обобщения и сравнительной оценки окислительно-восстановительных условий на трансокеанском профиле мы приводим баланс редукционных процессов. Схема баланса была предложена Н.М. Страховым [1972], который сделал расчеты для западной части профиля и некоторых других районов Тихого океана, понимая под балансом "расчет количеств веществ, претерпевающих редукцию в диагенезе осадков, и сопоставление их с массой органического вещества, пошедшего на восстановительные процессы".

Расходные статьи баланса включают утилизацию органического вещества (в пересчете на $C_{орг}$) в ходе сульфатредукции (образование пирита, гидротроилита, элементной и органической серы), а также в ходе восстановления реакционноспособных форм марганца и железа. Приходная часть баланса характеризуется массой образующихся восстановленных форм элементов (%), а также объемами морской воды в литрах, которая соответствует количеству ионов HCO_3^-, возникающих при окислении $C_{орг}$ в 1 кг осадка. Одновременно исходя из величины ΣS_{H_2S} рассчитывается расход морской воды в литрах, поставляющей сульфаты для 1 кг ила в зоне сульфатредукции. Содержания HCO_3^- и SO_4^{2-} приняты соответственно равными 0,143 и 2,7 г/кг морской воды.

Для составления баланса использованы следующие уравнения, позволяющие рассчитать расход $C_{орг}$ по отдельным статьям:

$$2Fe_2O_3 + 8H_2SO_4 + 15C = 4FeS_2 + 15CO_2 + 8H_2O, \qquad C_{орг}(\%) = 0{,}7S_{пир}(\%),$$

$$2Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 + 9C = 4FeS + 4H_2O + 9CO_2, \qquad C_{орг}(\%) = 0{,}84S_{гидр}(\%),$$

$$SO_4^{2-} + 2C = S^{2-} + 2CO_2, \qquad C_{орг}(\%) = 0{,}75(S_{орг} + S_{эл})\ (\%),$$

$$2Fe_2O_3 + C = 4FeO + CO_2, \qquad C_{орг}(\%) = 0{,}054Fe^{2+}(\%),$$

$$2MnO_2 + C = 2MnO + CO_2, \qquad C_{орг}(\%) = 0{,}109Mn^{2+}(\%).$$

Суммируя расход $C_{орг}$ и остаточное $C_{орг}$ (прямое определение, табл. 3, 4), можно получить величину содержания первичного $C_{орг}$ в веществе осадка, которая, однако, дает лишь "приблизительную оценку реальной первичной массы $C_{орг}$, ибо, кроме потребления органического вещества на редукционные процессы, оно уничтожалось при других его трансформациях в виде, например, отщепления COOH, CH_4, NH_3 и т.д." [Страхов, 1972], не говоря уже о весьма условной стехиометрии приведенных выше реакций.

В табл. 3 и 4 приведены балансы редукционных процессов для осадков, в которых восстановление достигло достаточно высокого уровня по величине ΣS_{H_2S}, т.е. почти для всей доступной толщи осадков, за исключением поверхностного слоя. Основные черты составляющих баланса железо, марганец в той или иной мере уже были рассмотрены в соответствующих разделах данной главы (см. также гл. I).

Расход $C_{орг}$ на восстановление трехвалентного железа до двухвалентного состояния – $Fe^{2+}_{H_2SO_4}$ (или соответствующее количество HCO_3^-, выраженное в литрах морской воды) – несколько увеличивается по мере удаления от берега. Это соответствует увеличению содержания реакционноспособного железа. На западном участке профиля данное явление выражено достаточно четко: 0,005% $C_{орг}$ (или 1,74 л морской воды) на ст. 6158 и 0,021% (или 7,48 л морской воды) на ст. 6171 (см. табл. 3) за счет большей протяженности на западе области восстановленных осадков. На востоке расход $C_{орг}$ на образование $Fe^{2+}_{H_2SO_4}$ примерно одинаков для

всех станций, где отмечены восстановительные процессы (ст. 668–673), и составляет 0,01–0,03% (рассчитано по данным табл. 4).

Более ярко проявляется увеличение расхода $C_{орг}$ по мере движения от берега к пелагическому краю области восстановленных отложений для марганца. Расход $C_{орг}$ на восстановление Mn(IV) до Mn(II) изменяется от 0,006% (ст. 6158) до 0,024% (ст. 6171) на западе и от 0,003% (ст. 668) до 0,017% (ст. 673) на востоке (рассчитано по данным табл. 3, 4). Подобное изменение отвечает росту содержания марганца при переходе от осадков прибрежной части к пелагическим. Реальные цифры расхода $C_{орг}$ несколько ниже, так как приводимые в таблицах величины рассчитаны по данным валового содержания марганца, часть которого, особенно в прибрежных осадках, представлена обломочными формами. Суммарный расход $C_{орг}$ на восстановление Fe(III) и Mn(IV) не превышает 0,05% даже в самых богатых железом и марганцем осадках, что составляет в восстановленных осадках, если включить сюда железо пирита, лишь 8–14% общего расхода $C_{орг}$ на редукционные процессы. Подавляющая часть расхода $C_{орг}$ приходится на сульфатредукцию.

В переходных осадках доля $C_{орг}$, расходуемого на восстановление железа и марганца, еще более повышается как за счет увеличения содержания этих элементов (в основном марганца), так и за счет снижения уровня сульфатредукции (ΣS_{H_2S}). При этом расход $C_{орг}$ на восстановление марганца по мере удаления от берега начинает преобладать над $C_{орг}$, расходуемым на восстановление железа (см. табл. 3, 4). Параллельно со снижением общего количества $C_{орг}$, поступающего в осадки, его доля, расходуемая на восстановительные процессы, по мере удаления от берега также снижается. Это связано с более высокой минерализацией органического вещества, поступающего в пелагиаль в форме, значительно менее пригодной для участия в редукционных процессах, чем это имеет место в прибрежных осадках.

Н.М. Страхов предлагает оценку интенсивности редукционных процессов производить по количеству сульфата, выраженного в литрах морской воды, поглощенной 1 кг осадка в ходе сульфатредукции. Максимальные объемы морской воды, которые соответствуют количеству сульфатов, переработанных осадком в ходе восстановления, достигают величины 12,5 л ($C_{орг}$ первичное 4,18%, ст. 669), что соответствует наибольшим значениям, встречаемым в осадках Мирового океана (см. табл. 3, 4). Максимальная величина расхода сульфата в осадках западной части профиля отвечает 10 л морской воды (ст. 6160). По градации Страхова, все восстановленные осадки как западной, так и восточной части профиля можно отнести к зоне интенсивного редукционного процесса (3–10 л морской воды на 1 кг ила). В переходных осадках сульфатредукция изменяется от умеренной (3,0–1,2 л) до слабой (менее 1 л). В окисленных осадках пелагиали сульфатредукция не обнаруживается: в западной части профиля – на расстоянии 1500 км от берега (ст. 6172), в восточной части – 700 км (ст. 674) и далее. В пограничных отложениях, примыкающих к области сульфатредукции, восстановительным процессом захватывается часть Mn(IV), что приводит к перераспределению марганца в толще отложений (ст. 6172, 674), железо в этих условиях восстановлением не затрагивается.

Таким образом, уровень редукционных процессов, достаточно высокий в прибрежных частях профиля, закономерно изменяется по мере удаления в пелагиаль. Уровень восстановленности океанских осадков, оцениваемый количеством $C_{орг}$, израсходованным на редукционные процессы, весьма высок в прибрежных осадках как западной, так и восточной части трансокеанского профиля. Максимальные величины расхода $C_{орг}$ достигают на западе 0,7% (при содержании остаточного $C_{орг}$ 1,3%), на востоке – 0,8% (при содержании остаточного $C_{орг}$ 3,4%). Более высокое содержание $C_{орг}$ в восстановленных осадках восточной части профиля приводит к увеличению уровня восстановленности, однако это увеличение не пропорционально росту $C_{орг}$. Величины содержания восстановленных форм серы, железа и марганца на востоке профиля сопоставимы с соответствующими величинами на западе. В действие вступают лимитирующие факторы, которые ограни-

Таблица 3

Баланс окислительно-восстановительного процесса (в %) для западной части трансокеанского

Компонент редукционного процесса	Номер станции и глубина, м			
	6159, 264	6158, 490	6160, 1300	6162, 4110
Сумма всех производных от H_2S (ΣS_{H_2S})	0,24	0,38	0,91	0,56
Расход SO_4^{2-}				
в %	0,72	1,14	2,73	1,68
в литрах морской воды	2,7	4,2	10	6
Образование пирита	0,399	0,62	1,48	0,79
Образование гидротроилита	0,008	0,008	0,025	0,016
Расход $C_{орг}$ на все предыдущие процессы	0,227	0,30	0,693	0,382
в литрах морской воды	80,81	106,8	246,71	136,0
на образование сульфидов	68,82	90,05	23,3	122,46
на образование $S_{орг}$ и $S_{эл}$	12,41	9,22	12,77	11,14
на образование $Fe^{2+}_{H_2SO_4}$	4,35	1,74	1,74	2,26
на редукцию Mn(IV)	5,0	2,0	2,0	2,6
Остаточный $C_{орг}$	0,54	1,32	1,29	1,36
Первичный $C_{орг}$	0,77	1,62	1,98	1,74
Расход $C_{орг}$ по отношению к первичному	30	18	34	22

Таблица 4

Баланс окислительно-восстановительных процессов в осадках для восточной части

Компонент баланса	Номер станции и глубина, м	
	668, 140	669, 1000
ΣS_{H_2S} (п), %	0,947	1,125
SO_4^{2-} (р), %	2,84	3,38
Литры морской воды в расчете на SO_4^{2-}	9,4	12,5
$S_{пир}$, % (п) – $C_{орг}$, % (р)	0,867–0,61	1,032–0,72
$S_{гидр}$, % (п) – $C_{орг}$, % (р)	0,004–0,003	0,004–0,003
($S_{орг} + S_{эл}$), % (п) – $C_{орг}$, % (р)	0,076–0,057	0,089–0,067
$Fe^{2+}_{H_2SO_4}$, % (п) – $C_{орг}$, % (р)	0,43–0,023	0,30–0,016
$Mn^{2+}_{H_2SO_4}$, % (п) – $C_{орг}$, % (р)	0,03–0,003	0,03–0,003
$\Sigma C_{орг}$ (р), %	0,696	0,809
Литры морской воды в расчете на HCO_3^-	248	288
$C_{орг}$ (остаточный), %	3,20	3,37
$C_{орг}$ (первичный), %	3,90	4,18
Расход остаточного $C_{орг}$ по отношению к первичному, %	18	19

Примечание. п – приход, р – расход на 1 кг ила.

профиля [Страхов, 1972]

Номер станции и глубина, м						Диффузия
6163, 7430	6164, 5500	6166, 5700	6168, 6030	6169, 5980	6171, 6000	
0,27	0,16	0,11	0,035	0,016	0,027	
0,81	0,48	0,33	0,105	0,048	0,063	Из наддонной воды в ил
3	1,8	1,2	0,33	0,18	0,23	
0,39	0,27	0,16	0,02	0,02	0,03	
0,02	0,015	0,009	0,008	0,003	0,01	
0,235	0,151	0,112	0,053	0,047	0,066	Из ила в наддонную воду
83,66	51,76	39,87	18,87	17,73	23,50	
71,34	42,53	27,67	8,1	4,96	7,32	
9,92	**8,71**	**9,57**	**5,3**	**4,26**	**8,52**	
2,26	2,61	2,61	5,56	7,48	7,48	
2,6	3,0	3,0	6,4	8,6	8,6	
1,17	0,68	0,59	0,35	0,37	0,47	
1,41	0,80	0,70	0,41	0,42	0,54	
16	19	16	17	11	12	

транстихоокеанского профиля (рассчитано по методу Н.М. Страхова, [1972])

Номер станции и глубина, м			
670, 1450	671, 2650	672, 2900	673, 3280
0,550	0,436	0,288	0,051
1,65	1,31	0,86	0,15
6,1	4,8	3,2	0,6
0,500–0,35	0,382–0,27	0,245–0,17	0,026–0,02
0,003–0,003	0,002–0,002	0,004–0,003	0–0
0,047–0,035	0,052–0,039	0,039–0,029	0,025–0,019
0,44–0,024	0,49–0,026	0,60–0,032	0,22–0,012
0,03–0,003	0,05–0,005	0,11–0,012	0,16–0,017
0,415	0,342	0,246	0,068
147	122	88	24
2,69	1,38	1,38	0,64
3,11	1,72	1,63	0,71
14	20	15	10

чивают масштабы восстановительного процесса массами веществ, пригодных для восстановления, а также веществ, способных фиксировать восстановленные формы в осадочной толще. Например, масштабы сульфатредукции при высоком содержании $C_{орг}$ ограничиваются содержанием реакционноспособного железа и возможностями диффузии сульфатов из наддонной воды в осадки. Рассмотренный механизм редукционных процессов приводит к тому, что в осадках западной части расход $C_{орг}$ превышает 30% от первоначального, а в осадках восточной части не выходит за пределы 20%.

Рассмотрение баланса редукционных процессов вскрывает последовательную смену статей расхода $C_{орг}$ на профиле. Если в прибрежных осадках главным потребителем $C_{орг}$ является сульфатредукция, то по мере удаления от берега увеличивается расход органического вещества сначала на восстановление железа, а затем на восстановление марганца.

Ширина редукционной зоны в восточной части профиля ограничена более узкой полосой, расположенной вдоль Американского побережья на расстоянии, не превышающем 700 км, в то время как на западе она занимает вдвое большее пространство. Это согласуется с системой океанских течений: на западе течение Куросио обеспечивает вынос терригенного, и в том числе органического, материала далеко от берега, а на востоке доминирует Калифорнийское течение, являющееся естественной преградой для поступления терригенной и биогенной взвеси от берега в пелагиаль. Динамика океанских течений находит отражение в скоростях осадконакопления, резко уменьшающихся за пределами Калифорнийского течения [Лисицын, 1971], и в облике тихоокеанских осадков, которые при переходе в пелагиаль сменяются окисленными красными глинами, где редукционные процессы практически отсутствуют.

ГЛАВА III

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ДИАГЕНЕЗЕ ОСАДКОВ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ

Изучение превращений серы в современных морских осадках имеет большое значение для познания геохимии этого элемента в осадочных породах. Формы соединений серы низшей валентности, образующиеся в результате микробиологического процесса восстановления сульфатов, а также в ходе перераспределения аутигенных минералов серы в современных осадках на ранней стадии диагенеза, 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 осадков, в частности появление свободного сероводорода и сульфидов, накладывает отпечаток на геохимию многих других элементов, а порой и определяет их химическое поведение в современных осадках.

Э.А. Остроумовым и его сотрудниками накоплен обширный материал о закономерностях превращения и распределении соединений серы в осадках Тихого океана [Остроумов, Шилов, 1956а,б, 1958; Волков, Остроумов, 1960; Остроумов, Фомина, 1960; Остроумов, Волков, 1960, 1963, 1970]. Важные результаты при изучении соединений серы в осадках океана были получены американскими исследователями [Kaplan, Emery, Rittenberg, 1963; Berner, 1964a,b, 1970].

Результаты изучения соединений серы в осадках трансокеанского профиля изложены ранее в ряде работ и частично в первой части монографии о профиле* [Розанов и др., 1971; Волков и др., 1972, 1973, 1976, 1979; Иванов и др., 1976; Леин и др., Леин, 1979].

Основой процесса, приводящего к образованию всех промежуточных и конечных соединений серы в современных осадках, является микробиологическое восстановление сульфатов. Редукция сульфатов до сероводорода является начальным звеном последующих микробиологических и химических реакций, происходящих в диагенезе морских и океанских осадков в анаэробных условиях.

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 несколько понижено, содержание сульфатов в иловой воде верхних горизонтов осадков определяется соленостью вод бассейна; для океана исходное количество сульфатов в иловой воде составляет 2700 мг/кг (0,09% в расчете на S). Морские и океанские осадки, помимо иловой воды, содержат некоторое количество сульфатов в твердой фазе. При развитом процессе сульфатредукции, когда содержание сульфатов в иловой воде в нижних горизонтах осадков резко уменьшается, в сульфатредуширующий процесс включаются сульфаты твердой фазы. Это явление, которое в осадках океана практически не наблюдается, имеет место в осадках внутриконтинентальных и окраинных морей и, в частности, характерно для новоевксинских осадков Черного моря [Остроумов, Волков, 1963, 1964].

Изучение распространенности анаэробных сульфатредуцирующих бактерий в современных осадках океана показало, что они обнаруживаются в окраинных прибрежных частях акваторий океана и вблизи крупных островов [Чеботарев, Иванов, 1976]. Это, как правило, осадки, которые содержат повышенные концентрации

---

* Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979. 263 с.

органического вещества. Значительное количество клеток сульфатредуцирующих микроорганизмов наблюдается в подповерхностных горизонтах прибрежных вулканогенных и биогенно-терригенных осадков на западе и востоке трансокеанского профиля, а также в осадках Калифорнийского залива. С углублением в толщу осадков как общая численность анаэробных бактерий (в том числе и сульфатредуцирующих), так и интенсивность сульфатредукции, определяемая экспериментами с введением сульфата, меченного радиоактивной серой (^{35}S), значительно уменьшаются. Однако и в самых нижних горизонтах изученной толщи восстановленных осадков бактериальный сульфатредуцирующий процесс протекает с заметной скоростью [Беляев, Финкельштейн, 1976; Иванов и др., 1976; Чеботарев, Иванов, 1976].

Бактериальный сероводород, возникающий в осадках, дает начало целому 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, элементная сера и сера, связанная органическим веществом. 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.

Методы определения указанных соединений серы в иловых водах и осадках описаны ранее [Остроумов, 1953а; Волков, 1959а; Волков, Жабина, 1975, 1977; Zhabina, Volkov, 1978]. Аналитические данные по распределению различных соединений серы в иловых водах и осадках профиля, полученные при обработке материала, сведены в табл. П.III, П.IV.

ОБРАЗОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ДИАГЕНЕЗЕ И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОСАДКАХ

Микробиологическое восстановление сульфатов до сероводорода дает начало образованию целого ряда восстановленных соединений серы, характеризующихся различной растворимостью в морской (иловой) воде и различной стабильностью.

В иловой воде восстановленных осадков при восстановлении сульфатов обнаруживаются и могут быть определены свободный сероводород, тиосульфаты ($S_2O_3^{2-}$) и сульфиты (SO_3^{2-}).

Свободный сероводород, который в условиях слабощелочной среды иловых вод представлен в океанских осадках главным образом гидросульфид-ионом (SH^-) и только на 15–20% молекулярным сероводородом, появляется в осадках только после того, как осадки "насыщаются", т.е. происходит полное связывание реакционноспособного железа с образованием сульфида. Количество свободного сероводорода в осадках изучаемого профиля изменяется от нуля до более 100 мг/л в зоне восстановленных осадков. В осадках, переходных по окислительно-восстановительным условиям, свободный сероводород не обнаруживается, хотя содержание восстановленных соединений серы – производных бактериального сероводорода – может достигать нескольких десятых процента.

Появление свободного сероводорода в осадках океана или его отсутствие является результирующей двух параллельно протекающих процессов. Первый – генерация сероводорода при бактериальном процессе восстановления сульфатов иловой воды; второй – связывание сероводорода или его превращение в неорганические и органические производные, главным образом в сульфиды железа. Присутствие свободного сероводорода в прибрежных вулкано-терригенных осадках японского окончания профиля, в осадках Калифорнийского залива и Мексиканского побережья (см. табл. П. III) свидетельствует, что в толще отложений процесс образования H_2S опережает процессы его связывания и превращения.

В западной части профиля у побережья Японии свободный сероводород обнаружен в осадках ст. 6158, 6160, 6162, 6163, 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 сероводорода 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 сероводорода также нет.

Наиболее высокое содержание свободного сероводорода обнаружено на ст. 6160, где оно превышает 150 мг/л. Подобное содержание сероводорода выше, чем в осадках Черного моря, где его максимальные содержания, 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, 1961а].

По мере удаления станций, где обнаружен H_2S, от берега максимальные концентрации свободного сероводорода в осадках сначала возрастают (ст. 6158–6160), а затем начинают убывать (ст. 6160–6163) (см. табл. П. III). 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 профиля в Калифорнийском заливе свободный сероводород обнаружен в осадках всех глубоководных станций (отсутствует только на ст. 666, глубина 120 м), появляется в осадках колонок с горизонтов 20–40 см, и содержание его в осадках изменяется от $< 0{,}1$ до 29 мг/л. Кстати, следует заметить, что приводимое в табл. П. III содержание $H_2S < 0{,}1$ мг/л означает, что сероводород обнаружен только по запаху. Йодометрически такие концентрации обнаружить не удается. Проведенная впоследствии проверка методом с фотометрическим (по образованию метиленовой синей) окончанием подтвердила, что содержания H_2S в таком случае составляют 20–80 мкг/л.

В прибрежных биогенно-терригенных осадках восточного окончания профиля (ст. 668–670) содержание свободного сероводорода изменяется 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 сероводород отсутствует.

Далее в разделе "Динамика сульфатредуцирующего процесса в осадках" мы еще вернемся к закономерностям, определяющим появление и распределение H_2S в осадках.

Тиосульфаты и сульфиты являются непременными спутниками процесса сульфатредукции, протекающего в осадках [Волков, 1961а].

Появление в иловых водах осадков, охваченных процессом сульфатредукции, тиосульфатов и сульфитов 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:

$$SO_4^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S^{2-}.$$

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 системы серы: тиосульфаты, сульфиты и политионаты – при значениях 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 мало устойчивы и в результате химических процессов претерпевают быстрые превращения. Сульфиты в слабощелочных условиях, взаимодействуя с элементной серой, превращаются в тиосульфат. Политионаты в слабощелочных условиях также неустойчивы и сравнительно быстро переходят в тиосульфат [Kurtenacker, 1938].

В силу указанных причин в иловых водах восстановленных осадков при наличии сульфатредуцирующего процесса постоянно присутствуют в разных количествах тиосульфаты. Надежная идентификация сульфит-ионов возможна только при наличии в осадках экстремально высоких концентраций свободного сероводорода ($>$ 30–50 мг H_2S/л). Попытки идентификации и количественного определения политионатов в иловых водах осадков оказались безуспешными, политионаты обнаружены не были.

В иловых водах восстановленных осадков изучаемого профиля тиосульфаты присутствуют повсеместно. В западной части профиля в пределах прибрежных и гемипелагических осадков тиосульфаты в небольших количествах появляются в иловых водах выше горизонтов появления свободного сероводорода. Содержание их здесь, как правило, не превышает 1 мг $S_2O_3^{2-}$/л. В илах, содержащих свободный сероводород, концентрации 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). Аналогичная картина наблюдается на восточном окончании профиля: в осадках Калифорнийского залива шельфа и материкового склона Мексиканского побережья. Здесь в случае следовых количеств свободного сероводорода в осадках ($<$ 0,1 мг/л) содержание $S_2O_3^{2-}$ составляет не более 10 мг/л (ст. 663, 665, 670). С ростом содержания сероводорода (ст. 664) концентрация тиосульфата в иловых водах поднимается до 22–24 мг/л в нижних горизонтах осадков на ст. 668, 669. В гемипелагических осадках ст. 671 при отсутствии свободного сероводорода в осадках тиосульфаты в иловых водах присутствуют в заметных количествах (до 10 мг/л) по всей вертикали осадков (до 425 см; см. табл. П. III).

Приведенные данные показывают, что появление тиосульфатов (в небольших количествах) в верхних горизонтах восстановленных осадков, где развиваются процессы сульфатредукции, но еще нет свободного сероводорода, можно рассматривать как в процессе восстановления сульфатов, так и в процессе окисления сульфидов. Однако возрастание содержания тиосульфатов в иловых водах глубоких слоев осадков параллельно росту концентрации свободного сероводорода, существование и возрастание концентраций $S_2O_3^{2-}$ даже в низах колонок, где содержание H_2S уменьшается, явно указывают, что в этих условиях главным в образовании тиосульфатов является процесс восстановления сульфатов.

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 S^{2-}-формы 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 (III) в осадках. По условиям образования наиболее благоприятны верхние горизонты восстановленных осадков, где возможен подток O_2 из наддонной воды и присутствует Fe (III) в заметных количествах.

В метаболизме соединений серы, происходящем в диагенетических процессах, элементная сера является соединением промежуточным и поэтому никогда не на-

капливается 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 часть S^0 может образоваться в ходе анализа сернистых соединений осадков, если в них присутствуют переходные магнитные разновидности сульфидов железа (грейгит-мельниковит), разлагающиеся соляной кислотой с выделением элементной серы. При минимальных содержаниях S^0 порядка тысячных процента дополнительное появление элементной серы в анализируемой пробе может быть весьма существенным за счет разложения тиосульфата иловой воды при подкислении HCl и нагревании. Поэтому для определения истинного содержания элементной серы в осадках ее необходимо экстрагировать предварительно непосредственно из свежей пробы.

Несмотря на столь малое содержание элементной серы в восстановленных осадках, ее значение 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 железа и S^0, о чем подробнее будет сказано ниже.

Сульфиды железа, пирит. Взаимодействие бактериального сероводорода и реакционноспособного железа осадков является основной реакцией связывания H_2S 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 [Леин, 1979; Berner, 1964] гидротроилит следует, видимо, рассматривать как исходное вещество аморфной коллоидной природы для образования указанных кристаллических сульфидов. Гидротроилит является также исходным сульфидом, который в современных осадках достаточно быстро преобразуется в пирит, в силу чего его концентрации в отложениях океана обычно очень малы (сотые, тысячные доли процента).

Э.А. Остроумов [1953б] для образования пирита в современных восстановленных осадках предложил использовать схему Фельда [Feld, 1911], которая основана на твердофазной реакции моносульфида железа (гидротроилита) со свободной серой:

$$FeS + S^0 \rightarrow FeS_2.$$

Этот процесс используется для объяснения образования пирита до настоящего времени. Все механизмы реакции пиритизации в современных осадках, предложенные позже, основываются на этой реакции.

Исходя из сульфида двухвалентного железа и беря 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, 1961б, 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 изучаемого профиля с радиоактивной меткой ^{35}S, показывают, что пирит образуется в осадках чрезвычайно быстро, практически не отставая по скорости (при средних интенсивностях сульфатредукции) от образования бактериального сероводорода [Иванов и др., 1976].

Рассматривая образование пирита как результат 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 пирита не образуется [Розанов, 1973; Berner, 1964a; Rickard, 1969, 1975; Roberts et al., 1969]. Поскольку образование пирита из гидроокиси железа в слабокислой среде идет со значительно более высокой скоростью, чем можно ожидать в случае твердофазной реакции, предполагают, 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:

$$2FeOOH + H_2S = 2Fe^{2+} + S^0 + 4OH^-,$$

$$Fe^{2+} + S^0 + H_2S = FeS_2 + 2H^+.$$

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(II), поскольку восстановление Fe(III) → Fe(II) в начальной стадии восстановительного процесса заметно опережает бактериальное образование сероводорода. Рассмотрение динамики восстановительного процесса [см. ниже, а также: Волков, Тихомирова, 1966; и др.; гл. II настоящей книги] показывает, что образование сульфидного и пиритного железа в осадках происходит главным образом за счет $Fe(II)_{реакц}$.

Предлагается несколько механизмов, позволяющих ускорить реакцию пиритизации моносульфида железа и сводящихся, в сущности, к переведению S^0, участвующей в пиритизации, в растворенное состояние. Это реакция с участием тиосульфата как переносчика элементной серы [Волков, Остроумов, 1957]:

$$FeS + S_2O_3^{2-} \rightarrow FeS_2 + SO_3^{2-},$$

$$SO_3^{2-} + S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-};$$

реакция с участием дисульфана (H_2S_2) [Roberts et al., 1969]:

$$H_2S + S^0 \rightarrow H_2S_2,$$

$$FeS + H_2S_2 \rightarrow FeS_2 + H_2S.$$

Д. Риккард [Rickard, 1976] предложил в качестве переносчика серы в процессе пиритизации полисульфидные ионы. Основываясь на работе А. Тедера [Teder, 1971] о константах равновесия реакций образования полисульфидных ионов при 25 °C и 1 атм, Д. Риккард считает, что наиболее устойчивыми в условиях его эксперимента (pH 7–8, 40 °C) являются полисульфидные ионы S_4S^{2-} и S_5S^{2-}. Реакция пиритизации при этом следующая:

$$Fe^{2+} + S_5S^{2-} + HS^- \rightarrow FeS_2 + S_4S^{2-} + H^+.$$

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 природе, и в частности, в современных морских осадках, считать решенным нельзя, так как многие аспекты процесса пиритизации остаются неясными.

В осадках изучаемого профиля, как и 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}). Максимальные содержания пиритной серы наблюдаются на профиле в прибрежных терригенных осадках западной и восточной окраин океана, содержащих максимальные концентрации органического вещества (см. табл. П. IV). По вертикали отложений 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 только немного колеблется.

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 органически связанной серы до сих пор остается не выясненной до конца. Ясно, что эта сера не имеет ничего общего с серой белковых молекул живых организмов. На это указывает ее высокая химическая устойчивость, а также изотопный состав. Исследования, проведенные на примере осадков сероводородной зоны Черного моря показали, что изотопный состав органической серы обогащен ^{32}S и идентичен составу серы бактериального сероводорода и его производным в осадках [Виноградов и др., 1962]. Содержание органической серы в осадках зависит от концентрации углерода органического вещества [Страхов, 1961б].

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, 1953а,б]. Изучение гуминовых кислот фиорда Саанич (Британская Колумбия) показало, что они содержат от 3 до 8,3% S в расчете на беззольное вещество кислот [Brown et al., 1972]. По мнению авторов этого исследования, восстановленная органическая сера находится в гуминовом веществе в SH^--форме и связана с углеродом в форме C–SH. Часть этой серы в мелководных осадках фиорда 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) ее часть находится в составе битумов.

Результаты исследований по скорости диагенетических преобразований бактериального сероводорода 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 трансформации органического вещества с элементной серой и сульфидными ионами, находящимися в иловой воде.

Как и данные по осадкам других водоемов [Остроумов, 1953б, 1957; Остроумов, Волков, Фомина, 1961], результаты изучения осадков трансокеанского профиля показывают (см. табл. П. IV), что органическая сера является второй по значению формой восстановленной серы после пирита и при высоких содержаниях ΣS_{H_2S} доля органической серы составляет около 10% от суммы производных сероводорода. Абсолютные концентрации $S_{орг}$ в осадках профиля изменяются от тысячных долей процента до 0,176% (ст. 6160, горизонт 630–646 см, $C_{орг}$ – 1,12%). На восточном окончании профиля максимальное содержание $S_{орг}$ составляет 0,093% (ст. 669, горизонт 265–280 см, $C_{орг}$ – 3,27%), в осадках Калифорнийского залива содержание $S_{орг}$ достигает 0,147% (ст. 663, впадина Гуйамас, горизонт 170–185 см, $C_{орг}$ – 2,34%). В колонках осадков изменения содержания $S_{орг}$ в общих чертах повторяют изменения серы пирита.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И РАЗВИТИЕ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩЕГО ПРОЦЕССА

В известной работе Л.Г. Баас-Беккинга с соавт. [1963] приведен интервал величин Eh, зафиксированный в природных средах при жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. В качестве верхнего предела дается величина Eh +115 мв, нижний предел – 450 мв.

В исследованных нами пробах осадков (см. табл. П. I) величина окислительно-восстановительного потенциала не выходит за указанный нижний предел. Минимальные величины Eh наблюдаются в нижних частях колонок ст. 669 и 670 и составляют

Таблица 1

Исследование осадков, соответствующих началу сульфатредукции

Номер станции	Горизонт, см	$C_{орг}$, %	Eh, мв	ΣS_{H_2S}, %
657	0–2	1,37	+480	0,030
	10–20	1,55	+380	0,034
659	0–2	2,11	+130	0,040
660	0–5	1,00	+370	0,045
661	0–5	1,2	+500	0,040
662	0–2	2,5	+530	0,060
671	0–2	2,36	+150	0,100
672	1–3	1,48	+480	0,065

Таблица 2

Исследование нижних слоев осадков при высокой величине окислительно-восстановительного потенциала в толще осадков

Номер станции	Горизонт, см	$C_{орг}$, %	Eh, мв	ΣS_{H_2S}, %
657	125–340	0,9–1,3	+120 ÷ +240	0,18–0,37
659	25–78	1,4–1,9	+140 ÷ +190	1,14–1,24
661	15–50	1,7–2,0	+140 ÷ +160	0,40–0,42
662	140–200	2,1–2,5	+130 ÷ +150	1,01–1,09

–300 ÷ –350 мв. В этих осадках присутствует свободный сероводород в значительных количествах (см. табл. П. III). Однако величина окислительно-восстановительного потенциала не определяется системой $S^{2-} \rightleftharpoons S^0 + 2e$ и уравнением $Eh = E^0 - 0{,}029 \lg a_{S^{2-}}$, так как при наблюдаемых величинах pH 7,3–7,7 для создания столь низкого потенциала содержание свободного H_2S должно быть выше растворимости сероводорода в воде. Таким образом, при низких величинах Eh (< –200 мв) окислительно-восстановительная система серы не может быть потенциалопределяющей. Поскольку в осадках параллельно процессам сульфатредукции протекают бактериальные процессы водородо- и метанообразования [Беляев, Финкельштейн, 1976], то, видимо, благодаря этим процессам и создаются весьма низкие значения Eh в изученных осадках.

Полученные нами данные существенно дополняют имеющийся материал по верхнему пределу Eh жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов. В табл. 1 даны результаты исследований поверхностного слоя осадков некоторых изученных колонок, где величина Eh выше верхнего предела, приводимого Л.Г. Баас-Беккингом, И.Р. Капланом и Д. Муром [1963], и зафиксирован начальный этап процесса сульфатредукции. В поверхностных горизонтах осадков станций, приведенных в таблице, надежно фиксируются продукты жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий в виде пиритной и органической серы. Как правило, моносульфид железа (см. табл. П. IV) в этих осадках отсутствует (или был потерян в ходе проведения анализа и превратился в свободную серу, которая также зафиксирована в очень малых количествах). Однако величины суммы производных H_2S, составляющие 0,03–0,1% S, аналитически определяются надежно и составляют от трети до полного ресурса сульфатов в 1 л океанской воды.

Таким образом, сульфатредуцирующий процесс в осадках может начаться в общей окислительной обстановке поверхностного слоя с величиной Eh = +480 ÷ +530 мв, если присутствует значительное количество органического вещества. При всей парадоксальности ситуации и несоответствии окружающих окислительных условий развитию группы анаэробных микроорганизмов наблюдаемые факты имеют объяснение.

Измерения Eh дают усредненное значение для иловой воды – среды, окружающей твердые частицы осадков. Высокое значение Eh в поверхностных осадках поддерживается кислородом, проникающим из наддонной воды, соединениями железа и марганца соответственно в трех- и четырехвалентном состоянии. Доступ свободного кислорода из наддонной воды создает в целом окислительные условия. Твердые частицы органического вещества, находящиеся в осадке, и микрофлора, развивающаяся на них, создают в непосредственной близости от частиц восстановительную "микроатмосферу", где возникают анаэробные условия, создающие предпосылки для деятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов в таких микрозонах.

По мере захоронения в толщу ила при достаточном содержании $C_{орг}$ проникновение O_2 из наддонной воды становится затруднительным и в осадке анаэробные условия развиваются полностью, включая все поры между твердыми частицами (иловая вода), что приводит и к падению Eh осадка в целом. Следует заметить, что подобные явления наблюдались раньше при исследовании осадков кислородной зоны Черного моря [Волков, Севастьянов, 1968; Страхов, 1959], однако тогда не измерялся окислительно-восстановительный потенциал осадков. Исходя из сказанного выше, обнаруженное явление позволяет вскрыть тонкие детали динамики восстановительного процесса в морских осадках, но ни в коей мере не свидетельствует о возможности развития сульфатредуцирующего процесса в окислительной среде.

Другая группа данных, полученных в настоящем исследовании, позволяет сделать вывод, что границы жизнедеятельности сульфатредуцирующих организмов несколько раздвинуты в более окислительную область. В табл. 2 приведены результаты исследования нижних горизонтов некоторых колонок осадков, где зафиксирован сульфатредуцирующий процесс при величине Eh осадков выше +115 мв.

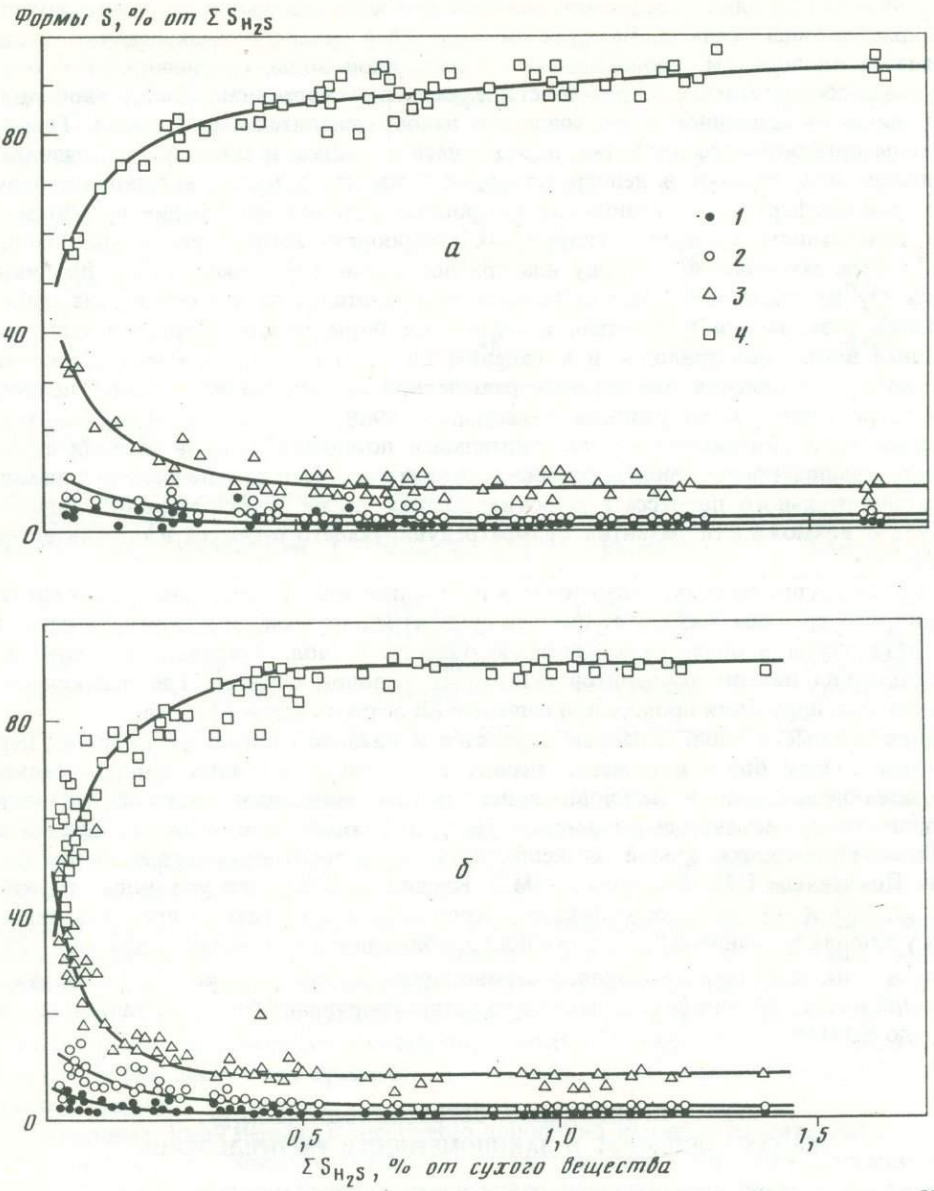
Приведенные в табл. 2 данные относятся к нижним горизонтам колонок, перекрытых сверху более или менее значительным слоем восстановленных осадков, где влияние кислорода наддонной воды и каких-либо других окислителей, поступающих извне, исключено полностью. Среда этих осадков с зафиксированной величиной Eh является средой жизнеобитания сульфатредуцирующих микроорганизмов. По данным Е.Н. Чеботарева и М.В. Иванова [1976], для указанных горизонтов ст. 657 и 662 процесс сульфатредукции идет и в настоящее время. В описанных условиях величины ΣS_{H_2S} в осадках приближаются к максимальным (до 1,2%), хотя в этих колонках свободного сероводорода не обнаружено. Таким образом, верхний предел Eh для деятельности сульфатредуцирующих бактерий должен составлять до +200 мв.

СУММА ПРОИЗВОДНЫХ СЕРОВОДОРОДА (ΣS_{H_2S}), ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Наиболее общее представление о масштабах сульфатредуцирующего процесса и его интенсивности в морских осадках дает рассмотрение составляющих суммы производных сероводорода, ее величины и закономерностей распределения по вертикали осадков и по разрезу трансокеанского профиля 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 (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 сероводорода (~ 10 мг/л) содержание сероводорода и тиосульфатов в осадке в целом сравнимо с содержанием сульфидной серы.

Представления о составляющих ΣS_{H_2S} и соотношении отдельных форм серы в изучаемых осадках дает рис. 1, где представлены все формы серы отдельно для

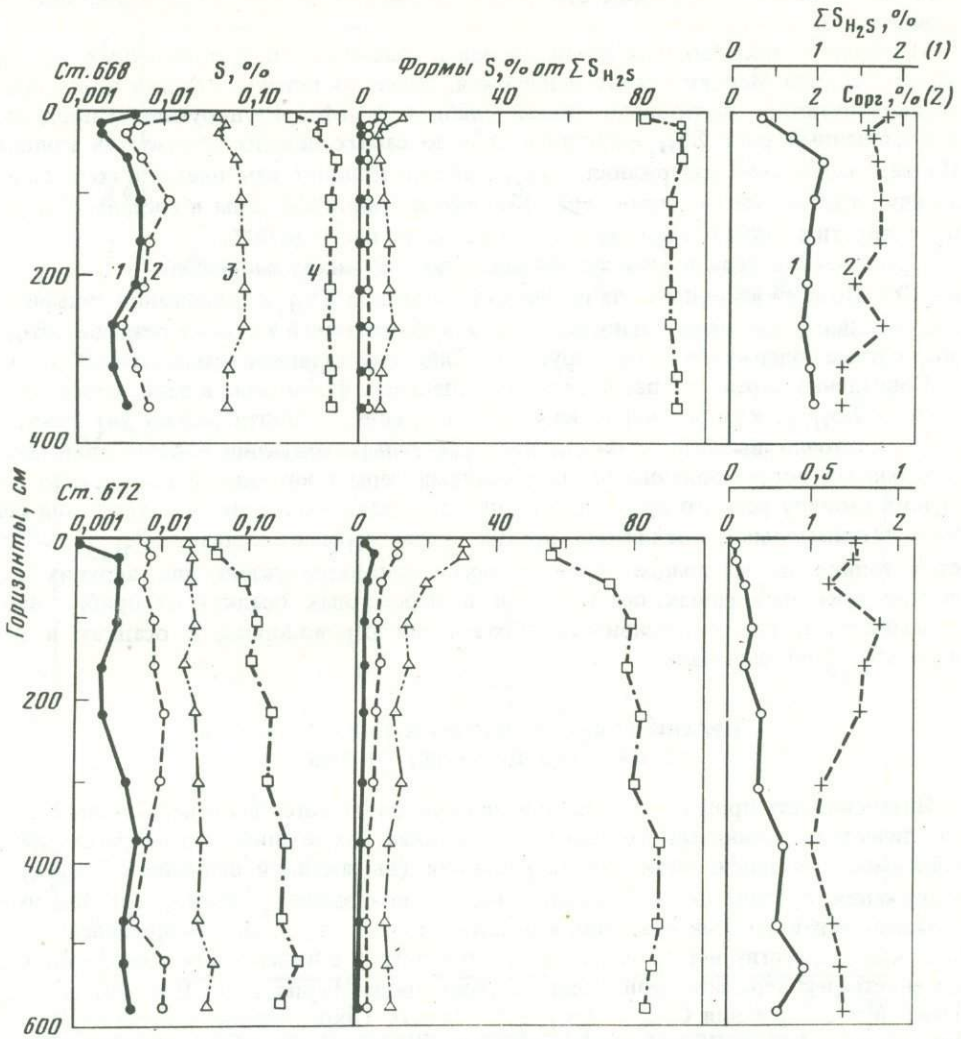


Р и с. 1. Соотношения между формами серы в зависимости от величины ΣS_{H_2S} в осадках Калифорнийского залива (*а*) и Мексиканского побережья (*б*)

Формы серы: *1* – сульфидная; *2* – элементная; *3* – органическая; *4* – пиритная

осадков Калифорнийского залива и Мексиканского побережья в зависимости от величины ΣS_{H_2S}. Ранее неоднократно отмечалось, что основная составляющая ΣS_{H_2S} при высоких ее значениях – пиритная сера (90%), остальное представлено главным образом органической серой [Волков, 1964; Волков и др., 1972]. Данные рис. 1 еще раз подтверждают эту закономерность. Лишь при незначительной общей интенсивности сульфатредуцирующего процесса, когда $\Sigma S_{H_2S} < 0{,}3\%$, 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 содержавшейся в составе исход-



Р и с. 2. Распределение форм восстановленной серы по вертикали осадков в колонках ст. 668 и 672

Условные обозначения см. на рис. 1

ного органического вещества [Остроумов, Волков, 1960]. В целом же процесс образования органической серы – производной 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, причем их накопление в осадках возможно только в специфических условиях [Волков, 1961а,б, 1964]. В изучаемых нами осадках, как свидетельствуют приведенные данные, происходит полное превращение образующего сероводорода в пирит и отчасти в органические производные серы.

Представление о характере распределения отдельных форм серы и ΣS_{H_2S} по вертикали осадков дает рис. 2. Осадки ближайшей к 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) дости-

гает 90% и более. Содержание сульфидной и свободной серы по всей колонке исчезающе мало.

Накопление производных сероводорода в осадках ст. 672, полученных с материкового склона Мексиканского побережья, более постепенно. 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 почти 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} содержания сульфидной и свободной серы значительно выше, чем в предыдущей колонке осадков, хотя их абсолютные содержания в той и другой колонке сопоставимы (см. табл. П. IV).

Совпадение характера распределения отдельных форм серы в зависимости от величины ΣS_{H_2S}, которое видно из рис. 1 и 2, еще раз подтверждает тот факт, что при достаточно высокой емкости процесса сульфатредукции соотношение между отдельными восстановленными соединениями серы постоянно и практически 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.

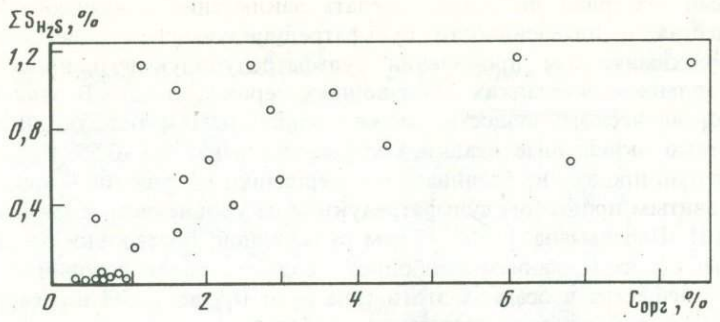
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО И ИНТЕНСИВНОСТЬ СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩЕГО ПРОЦЕССА

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. 4 (гл. II, с. 29) показано изменение содержания $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в осадках Тихого океана у берегов Мексики (южнее полуострова 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).

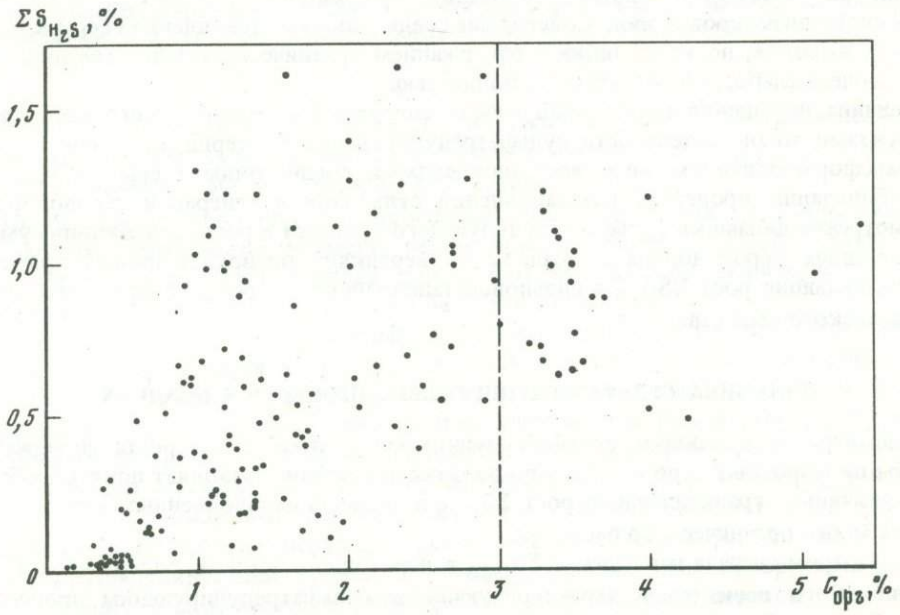
Среднее содержание ΣS_{H_2S} получено несколькими определениями в каждой колонке ниже горизонта стабилизации величины ΣS_{H_2S} в осадках. Пелагические илы океана, в настоящем случае представленные глубоководными красными глинами, содержание $C_{орг}$ в которых менее 0,5%, полностью лишены восстановительного процесса. С приближением к берегу и ростом содержания $C_{орг}$ в осадках наблюдается отчетливая зависимость содержания ΣS_{H_2S} от $C_{орг}$. Аналогичная зависимость видна для осадков японского окончания трансокеанского профиля.

Сопоставление исходных концентраций органического вещества в осадках и средней интенсивности процесса восстановления сульфатов по отдельным колонкам показывает, что между ними имеется отчетливая, хорошо выраженная корреляция с величиной коэффициента корреляции 0,65 (рис. 3). Несмотря на высокую величину коэффициента корреляции, при рассмотрении рисунка отчетливо видно, что с увеличением содержания $C_{орг}$ выше какого-то предела (2–3%) рост содержания производных сероводорода замедляется или прекращается совсем.

Обычно сопоставление органического вещества и суммы производных сероводорода ведут, сравнивая отдельные определения ΣS_{H_2S} и остаточное коли-



Р и с. 3. Зависимость средних величин ΣS_{H_2S} по колонкам осадков трансокеанского профиля от исходного содержания $C_{орг}$ (r = 0,65).



Р и с. 4. Зависимость ΣS_{H_2S} от содержания остаточного $C_{орг}$ по отдельным пробам осадков трансокеанского профиля (r = 0,42)

чество $C_{орг}$ в данной пробе. На рис. 4 показана зависимость содержания восстановленной серы в осадках от содержания органического вещества для изученных в настоящей работе осадков Тихого океана. Здесь также видна достаточно отчетливая корреляция между ними (коэффициент корреляции равен 0,42), однако следует отметить понижение коэффициента корреляции по сравнению с данными рис. 3. 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 $C_{орг}$ выше 5% равен –0,05, что свидетельствует о полном отсутствии корреляции ΣS_{H_2S} и $C_{орг}$ в осадках [Волков, 1973].

Приведенный материал позволяет сделать заключение о взаимосвязи органического вещества и интенсивности сульфатредуцирующего процесса в осадках (вернее, 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 на уровне скорее глеевой (по терминологии А.И. Перельмана [1968]), чем сульфидной, обстановки до сильно восстановительных (с содержанием свободного сероводорода) условий. Содержание органического вещества в осадках этого типа – от 0,5 до 2–3% 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, наблюдаемыми при расчетах как по исходному, так и по остаточному органическому веществу. Третий тип – сильновосстановленные осадки, содержащие выше 3% $C_{орг}$ и, как правило, свободный сероводород. Содержание соединений восстановленной серы в таких осадках 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 сильновосстановленных осадках, содержащих много органического вещества.

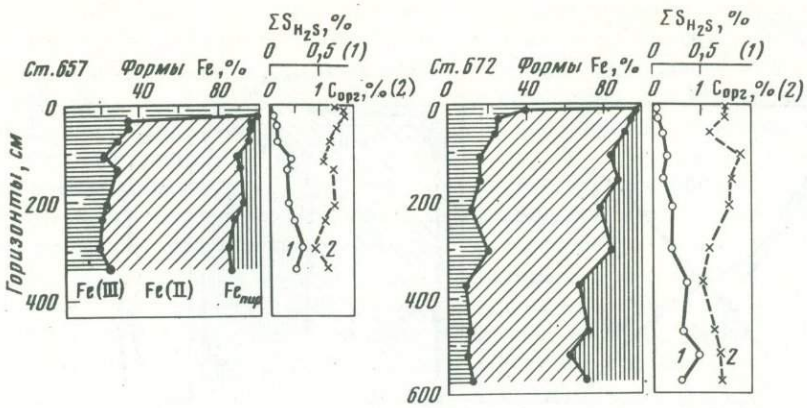
ДИНАМИКА СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩЕГО ПРОЦЕССА В ОСАДКАХ

Рассмотрение динамики сульфатредуцирующего процесса и роста содержания суммы производных сероводорода по вертикали осадков позволяет понять и объяснить причины, ограничивающие рост ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных илах, содержащих много органического вещества.

Рассмотрим сначала накопление ΣS_{H_2S} в переходных осадках, содержащих 1–2% органического вещества и характеризующихся сульфатредуцирующим процессом средней силы. Это можно сделать на примере осадков ст. 657 и 672 (рис. 5). Несмотря на то что сульфатредуцирующий процесс в этих осадках замечается уже в поверхностных горизонтах (см. табл. П. IV) 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, суммы производных H_2S в осадках с некоторыми колебаниями медленно, но постоянно увеличиваются. В нижних горизонтах на глубине 3–5 м от поверхности дна величина ΣS_{H_2S} достигает 0,3–0,4% S.

Поскольку связывание возникающего при бактериальной сульфатредукции H_2S в основном осуществляется реакционноспособными формами железа, интересно проследить превращения их по вертикали тех же колонок. Из рис. 5 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 графиках в состав $Fe_{пир}$ включено и железо моносульфида, количество которого исчезающе мало). Далее вниз по колонке количество Fe(III) изменяется значительно медленнее, постоянно уменьшаясь к низу.

Нарастание $Fe_{пир}$ в составе реакционноспособного железа происходит более быстрыми темпами, чем уменьшение Fe(III), и осуществляется связыванием в



Р и с. 5. Динамика превращения реакционноспособных форм железа и накопления суммы производных сероводорода (ΣS_{H_2S}) в переходных осадках трансокеанского профиля

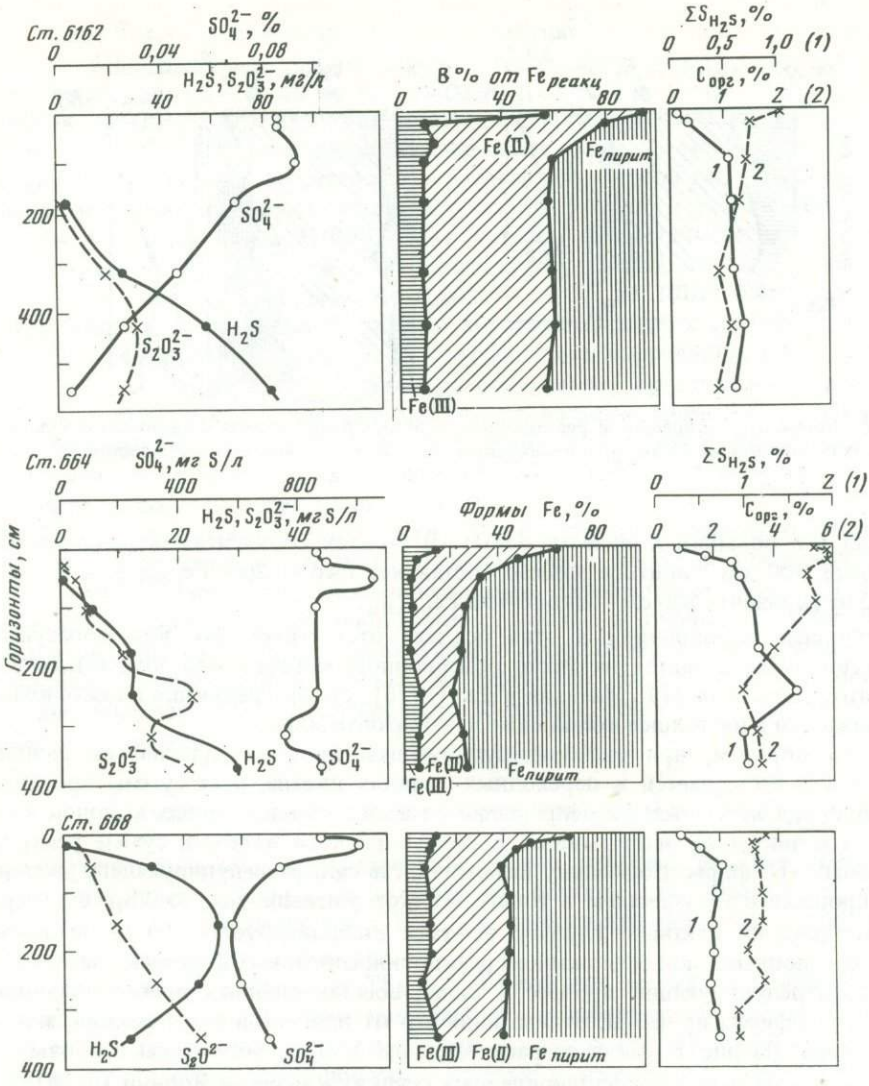
сульфид все больших количеств Fe(II). В нижних горизонтах осадков ст. 657 на горизонте 300 см пиритное железо составляет около 20% $Fe_{реакц}$, а в колонке ст. 672 на горизонте 500 см – около 40% $Fe_{реакц}$.

Свободный сероводород 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 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, то 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. 6 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. Затем наблюдается резкое замедление роста ΣS_{H_2S} в колонке ст. 664 и полная стабилизация ее величины в колонках ст. 6162 и 668. В обоих случаях это связано с появлением свободного сероводорода в иловых водах осадков. Сульфатредуцирующий процесс продолжается в нижерасположенных горизонтах отложений, о чем свидетельствуют рост содержания свободного сероводорода 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. 6 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 сероводорода 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}.



Р и с. 6. Динамика распределения растворимых соединений серы в иловых водах, накопления ΣS_{H_2S}, $C_{орг}$ и превращения реакционноспособных форм железа в восстановленных осадках Тихого океана

Таким образом, причиной стабилизации содержания ΣS_{H_2S} в сильновосстановленных осадках является факт насыщения реакционноспособных форм железа сероводородом. Появление свободного сероводорода 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] и материалами настоящего исследования, 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 бо́льшая или меньшая его часть. Происходит это потому, что параллельно 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 суль-

фид, образующийся сероводород связывается нацело на месте, происходит возрастание ΣS_{H_2S}, а свободный сероводород 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 сероводорода в осадках.

Появление избыточного растворенного в иловых водах свободного сероводорода приводит к его перераспределению за счет диффузии, что, во-первых, сглаживает неравномерность распределения 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, имеюших сероводородное заражение в водной толще. В верхнем слое отложений, где свободный сероводород только появляется, или непосредственно над горизонтом его появления (см. рис. 6) в иловых водах наблюдаются вторичные максимумы сульфатов, происхождение которых связано с окислительными процессами в осадках, протекающими, по-видимому, при участии группы тионовых микроорганизмов.

Было бы чрезвычайно интересно оценить масштабы такого внутреннего круговорота серы, хотя эта задача в настоящий момент может быть решена только приближенно. Можно было бы воспользоваться диффузионной моделью диагенетических процессов, разработанной Р. Бернером [Berner, 1971]. Однако корректное решение в нашем случае невозможно из-за недостаточной частоты отбора проб по вертикали осадков для определения H_2S и SO_4^{2-} в иловой воде и ΣS_{H_2S} в твердой фазе осадков. Поэтому мы подойдем к решению данного вопроса с другой стороны и воспользуемся для этого материалами по колонке осадков ст. 668, расположенной на краю шельфа Мексиканского побережья. Скорость осадкообразования в этом районе, по оценке Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1979а], 30 мм/1000 лет, по данным Т. Ван Анделя [Van Andel, 1964], ~ 100 мм/1000 лет. В верхней части колонки между горизонтами 17,5 и 25 см (горизонты 10–25 и 20–30 см; см. табл. П. IV) увеличение ΣS_{H_2S} равно: $\Delta S = 0{,}676 - 0{,}073 = 0{,}6\%$ S, или 6 г S/кг сухого ила. По данным М.И. Ивонова и др. [1976], интенсивность образования H_2S (по экспериментам с меткой ^{35}S) в интервале 15–30 см составляет 1671 мкг S/кг сырого ила в месяц (~ 20 мг S/кг сырого ила в год, или при 60%-ной влажности 50 мг S/кг сухого осадка в год). Время накопления мощности слоя 7,5 см (25 – 17,5 = 7,5) при скорости осадкообразования 30 мм/1000 лет равно 2500 годам, а при 100 мм/1000 лет – 750 годам. За это время при интенсивности образования H_2S 50 мг/кг должно накопиться ΣS_{H_2S} соответственно 125 и 37,5 г/кг. Сравнение с фактическими данными (6 г/кг) показывает, что в осадках фиксируется соответственно только ~5 и 16% образовавшегося бактериального сероводорода.

Основная масса бактериального сероводорода, образующегося в верхнем слое осадков, исчезает во внутреннем круговороте, окисляясь, по-видимому, с участием тионовых бактерий до S^0 и далее до SO_4^{2-}, образует максимум содержания SO_4^{2-} в иловых водах и в этой форме за счет диффузии снова поступает в процесс сульфатредукции. Аналогичный расчет для верхних горизонтов ст. 669 и 667 дает величины, близкие к приведенным выше: в осадках фиксируется только от 3 до 11% образующегося бактериального сероводорода, остальное окисляется на месте или в вышерасположенных горизонтах, куда H_2S поступает в результате диффузии.

Приведенные данные носят ориентировочный характер, однако полученные результаты столь однозначны, что реальность процесса окисления сероводорода, возникающего в верхних слоях восстановленных осадков, сомнений не вызывает. Такое резкое различие в накоплении ΣS_{H_2S} в верхних горизонтах естественных осадков и в экспериментах с меченной радиоактивной серой может быть объяснено тем, что эксперименты проводятся в изолированной, закрытой для поступления O_2 системе, где деятельность тионовых организмов подавляется в течение первых дней. В природе же верхние горизонты восстановленных осадков представляют собой, по-видимому, открытую (хотя и ограниченно) систему, в которой от по-

верхности дна и контакта с кислородсодержащей водой до горизонта появления свободного сероводорода постепенно ослабляется окислительный процесс, усиливается общая восстановленность осадка (рост содержания ΣS_{H_2S}). С момента (с горизонта) появления в осадках свободного сероводорода 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 сероводород 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 концентраций 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 концентрация сульфатов ни в каком случае не является лимитирующим компонентом в формировании величины ΣS_{H_2S} в процессах бактериальной сульфатредукции. При слабом процессе это не требует специальных пояснений – в этом случае расход сульфатов полностью компенсируется диффузионным поступлением свежего сульфата. При интенсивной сульфатредукции в верхнем слое отложений, где наиболее интенсивно протекает восстановление сульфатов, их содержание остается практически неизменным (см. рис. 6), в некоторых случаях оно может быть лишь несколько уменьшено, составляя 70–80% исходного, что вряд ли имеет значение.

Высокое содержание сульфатов в зоне интенсивного сульфатредуцирующего процесса поддерживается за счет двух источников. Первый – диффузия сульфатов из наддонной воды – источник, неисчерпаемый при условии, что зона активного процесса не удалена на значительное расстояние от поверхности дна. Второй – динамический максимум сульфатов, образующийся в иловых водах сильновосстановленных осадков на контакте с лежащими выше осадками, где еще могут присутствовать окислители (кислород наддонной воды, соединения Fe^{2+}). Происхождение этого максимума может быть объяснено только процессами окисления свободного сероводорода и других восстановленных форм серы. Такие динамические максимумы SO_4^{2-} в иловых водах пока что обнаружены только в колонках осадков, содержащих свободный сероводород. 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 расположенных ниже 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 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 сероводорода, 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.

ГЛАВА IV

ИЛОВЫЕ ВОДЫ ОСАДКОВ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ДИАГЕНЕЗЕ

Направление физико-химических и химических процессов, происходящих в иловых водах, во многом определяется составом и свойствами вмещающих осадков. Поэтому химический состав иловых вод целесообразно рассмотреть в связи с различными типами океанских осадков на едином литологическом профиле.

В задачу работы входит выяснение закономерностей изменения: основного солевого состава (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, Alk, SO_4^{2-}, Cl^-), биогенных элементов (кремний, аммоний, фосфор) и микроэлементов (железо, марганец, медь, никель, ванадий) в осадках различных литолого-фациальных типов.

ОСНОВНОЙ СОЛЕВОЙ СОСТАВ ИЛОВЫХ ВОД

К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе опубликовано значительное количество работ, посвященных изучению основного солевого состава иловых вод морских и океанских осадков. Они достаточно полно освещены в монографиях О.В. Шишкиной [1972] и С.И. Смирнова [1974]; данные по основному солевому составу иловых вод (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Br^-, а также J, B, F) опубликованы в многочисленных публикациях О.В. Шишкиной, которые касаются Черного и Азовского морей, в также Атлантического, Индийского и Тихого океанов [Шишкина, 1955, 1957, 1959, 1961, 1962, 1966; Шишкина и др., 1973, 1976].

Материалом для описания основного солевого состава иловых вод осадков изучаемого профиля послужили ранее опубликованные работы [Шишкина, 1972; Шишкина, Павлова, 1976; Шишкина, Павлова, Быкова, 1973].

Исследуемый профиль в западной и восточной частях симметричен и пересекает в направлении от берега к пелагиали одни и те же литолого-фациальные типы осадков. Подробное литологическое описание профиля с выделенными на нем литолого-фациальными типами осадков дано Н.А. Лисициной, Г.Ю. Бутузовой, О.А. Дворецкой [Лисицына и др., 1976, 1979а].

К сожалению, ограниченное число опубликованных аналитических данных по основному составу иловых вод не дает возможности охарактеризовать иловые воды всех типов осадков профиля. Расположение станций приведено на рис. 1 гл. I (с. 10). Данные химических анализов представлены в табл. 1.

Известно, что химический тип иловых вод по сравнению с морским типом вод океана значительно изменяется лишь в осадках периферии океана [Зайцева, 1966; Виноградов, 1967; Шишкина, 1966, 1972; Manheim et al., 1970]. Химический состав иловых вод пелагических областей океана, сложенных красными глинами, как правило, остается без изменений. Результаты химических анализов (табл. 1) полностью подтверждают это положение. Однородная толща красных глубоководных глин (ст. 6174, 3233, 4325, 4311*), а также пелагические глины переходного характера характеризуются высоким окислительно-восстановительным потенциалом (+550, +600 мв), низким содержанием $C_{орг}$ (< 0,5%) и полным отсутствием восстановительных процессов. Величины pH колеблются от 6,8 до 7,4. Иловые воды этих осадков отличаются низкими значениями щелочного резерва (Alk), которые колеблются от 1,1 до 3,0 мг-экв/л. Содержание SO_4^{2-} по всей толще осадков близко

* О.В. Шишкина, 1972.

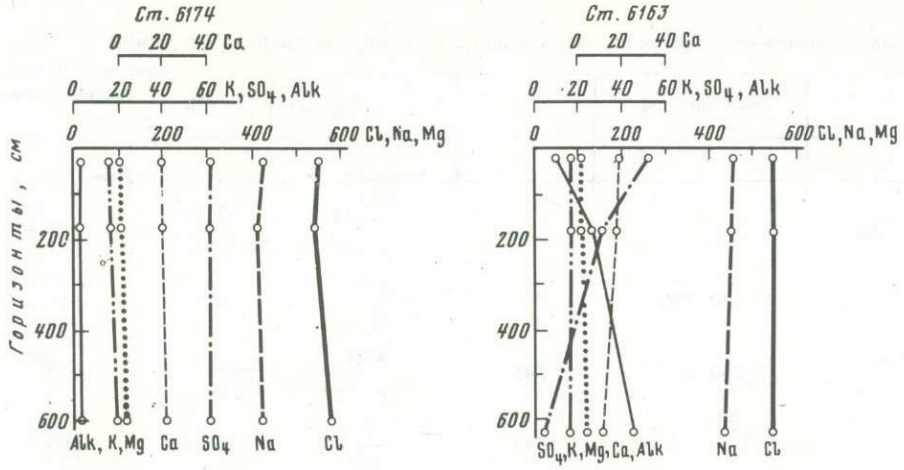


Рис. 1. Основной химический состав иловых вод (мг-экв/л) красных глубоководных глин (ст. 6174) и прибрежных восстановленных осадков (ст. 6163)

к содержанию SO_4^{2-} в воде океана (54,6–61,6 мг-экв/л). В иловых водах по вертикали осадков наблюдаются лишь небольшие колебания концентрации Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Cl^- и солености иловых вод (см. рис. 1).

Величины отношений SO_4/Cl, Ca/Cl, Mg/Cl, Na/Cl, K/Cl в иловых водах очень близки к подобным отношениям в воде океана. Иловые воды этого литолого-фациального типа осадков, так же как и вода океана, принадлежат к Cl–Na–SO_4–Mg морскому типу с характерным преобладанием солей NaCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$.

Рассмотрим химический состав иловых вод гемипелагических кремнисто-глинистых осадков (ст. 6163), прибрежных вулкано-терригенных осадков приматерикового склона (ст. 6160), прибрежных терригенных осадков мексиканского шельфа и континентального склона (ст. 668), а также осадков Калифорнийского залива (ст. 664, 665), которые можно отнести к прибрежным терригенным осадкам.

Данные А.Г. Розанова и др. [1979] (см. гл. II настоящей книги) показывают, что для этих типов осадков характерны высокие содержания $C_{орг}$ (1–3%), низкие величины Eh (менее –200 мв) и высокая интенсивность редукционных процессов. Величины pH в осадках этого типа колеблются от 7,9 до 8,1 против 7,5, характерной для океанской воды.

Данные табл. 1 показывают, что содержание Na^+ и Cl^- в колонках ст. 664, 668, 6160, 6163 остается почти постоянным, с незначительными колебаниями между соседними горизонтами. Концентрация K^+ в иловых водах вниз по колонкам немного увеличивается, а содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} несколько уменьшается. Так, в иловых водах ст. 6163 содержание Ca^{2+} уменьшается с 20,6 мг-экв/л на горизонте 20–45 см до 11,3 мг-экв/л на горизонте 600 см, а отношение Ca/Cl – от 0,021 до 0,012. В иловых водах восточной части профиля, на ст. 668, содержание Ca^{2+} уменьшается с 21,6 до 11,2 мг-экв/л, а отношение Ca/Cl – с 0,022 до 0,011 (см. табл. 1). Понижение концентрации Ca^{2+} в иловых водах, по мнению О.В. Шишкиной [1972], связано с выпадением из иловых вод в осадок тонкодисперсного диагенетического $CaCO_3$. Уменьшение содержания Mg в иловых водах может быть связано с образованием аутигенных силикатных минералов.

Данные Е.И. Чеботарева, М.В. Иванова [1976] показывают, что в анаэробных условиях прибрежных осадков повсеместно идет процесс бактериального восстановления сульфатов. В колонках восстановленных прибрежных осадков ст. 668, а также в осадках Калифорнийского залива по всей толще осадков были обнаружены сульфатредуцирующие бактерии. Об интенсивности сульфатредуцирующего процесса в зоне прибрежных осадков западной и восточной частей профиля также говорят данные И.И. Волкова и др. [1979] (см. гл. III настоящей книги) по составу и величине распределения суммы производных сероводорода.

Таблица 1

Основной химический состав иловых вод на трансокеанском профиле (мг-экв/л)

Номер станции	Горизонт, см	Cl^-	$SO_4^{2-}/(SO_4/Cl)$	Alk	Сумма анионов
1	2	3	4	5	6
Вода океана		545,8	56,23 / 0,139	2,34 / 0,007	605,29
6160	20–50	550	57,5 / 0,142	4,0	611
	180–210	545	43,7 / 0,109	11,5	600
	482–500	547	22,9 / 0,057	25,2	595
	750–775	545	10,0 / 0,025	29,7	585
6163	20–45	546	51,6 / 0,128	6,0	604
	160–185	542	28,3 / 0,071	24,9	595
	610–640	549	2,9 / 0,007	44,5	596
6174	10–30	554	61,6 / 0,149	3,0	618
	330–353	548	56,4 / 0,140	2,0	607
	630–655	565	60,3 / 0,145	2,6	628
3233	0–30	548	55,7 / 0,102	2,0	607
4311	35–65	539	56,7 / 0,142	1,6	598
	132–152	540	56,5 / 0,142	1,1	598
	283–303	562	56,0 / 0,135	1,8	621
4325	40–50	542	55,3 / 0,138	1,8	600
	190–207	545	57,2 / 0,143	1,5	605
	266–286	543	54,6 / 0,136	1,9	600
668	5–25	562	54,8 / 0,132	5,4	622
	120–150	565	39,2 / 0,094	15,1	619

Na^+ / (Na/Cl)	K^+ / (K/Cl)	NH_4^+	Ca^{2+} / (Ca/Cl)	Mg^{2+} / (Mg /Cl)	Сумма катионов
7	8	9	10	11	12
468,06 / 0,556	9,91 / 0,020	–	20,35 / 0,022	106,66 / 0,067	605,29
474 / 0,558	13,8 / 0,033	0,3	20,0 / 0,020	103 / 0,064	611
466 / 0,554	15,6 / 0,032	1,1	16,8 / 0,017	101 / 0,064	600
463 / 0,549	18,0 / 0,036	2,4	12,3 / 0,013	99 / 0,062	595
458 / 0,545	18,4 / 0,037	3,7	7,5 / 0,008	97 / 0,061	585
462 / 0,548	18,4 / 0,031	0,2	20,6 / 0,021	103 / 0,065	604
459 / 0,549	19,5 / 0,040	1,0	17,7 / 0,018	98 / 0,062	595
463 / 0,546	17,3 / 0,035	3,6	11,3 / 0,012	101 / 0,063	596
478 / 0,560	15,9 / 0,032	0,1	20,7 / 0,021	103 / 0,064	618
464 / 0,550	20,2 / 0,041	0,2	20,3 / 0,021	102 / 0,064	607
482 / 0,553	18,0 / 0,035	0,3	21,9 / 0,022	106 / 0,064	628
471	11,3	0,10	21,4	101	605
467 / 0,563	10,3 / 0,021	0,10	19,9 / 0,020	101 / 0,065	598
469 / 0,565	10,9 / 0,022	0,10	20,4 / 0,021	100 / 0,064	600
480 / 0,555	11,3 / 0,022	0,10	20,0 / 0,020	110 / 0,067	621
467 / 0,559	10,2 / 0,021	0,10	19,0 / 0,020	106 / 0,067	602
474 / 0,565	10,8 / 0,022	0,10	19,3 / 0,020	101 / 0,064	605
473 / 0,566	10,9 / 0,022	0,10	19,5 / 0,020	99 / 0,063	603
480 / 0,556	11,4 / 0,022	0,55	21,6 / 0,022	108 / 0,066	622
484 / 0,555	11,4 / 0,022	1,55	15,6 / 0,016	106 / 0,061	619

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
668	320–340	571	$\frac{35,1}{0,083}$	16,3	622
664	0–5	542	$\frac{55,3}{0,138}$	2,8	600
	100–140	546	$\frac{51,1}{0,126}$	2,8	600
	180–208	552	$\frac{50,2}{0,123}$	7,9	610
	275–310	560	$\frac{47,6}{0,115}$	9,6	617
665	5–20	541	$\frac{54,5}{0,136}$	4,2	600
	103–135	584	$\frac{38,0}{0,088}$	15,5	638
	206–245	572	$\frac{31,8}{0,075}$	22,3	626
	265–305	657	$\frac{22,6}{0,047}$	27,5	707

Результатом бактериальной сульфатредукции является обеднение иловых вод сульфатным ионом (рис. 1). Понижение концентрации SO_4^{2-} в иловых водах начинается только с горизонта 50–100 см, хотя процессы сульфатредукции, по данным И.И. Волкова и др., начинаются с самых верхних горизонтов. Вероятно, до этой глубины (50–100 см) запасы ионов SO_4^{2-}, израсходованные на редукцию, пополняются за счет диффузии из наддонной океанской воды. Вниз по вертикали колонок содержание SO_4^{2-} в иловых водах продолжает интенсивно уменьшаться, и на ст. 6163 (см. рис. 1) к горизонту 600 см оно составляет всего лишь 2,9 мг-экв/л. Отношение SO_4/Cl вниз по колонке ст. 6163 уменьшается от 0,128 до 0,007. В иловых водах восстановленных осадков восточной части профиля наблюдается та же самая закономерность. Содержание ионов SO_4^{2-} в иловых водах ст. 668 уменьшается вниз по колонке с 54,8 до 35,1 мг-экв/л, а отношение SO_4/Cl с 0,132 до 0,083.

В результате редукции сульфатов иловые воды обогащаются карбонатными и бикарбонатными ионами, содержание которых увеличивается пропорционально уменьшению SO_4^{2-}. Величина Alk в иловых водах по вертикали осадков ст. 6163 растет от 6,0 до 44,5 мг-экв/л к глубине 610 см, а на ст. 668 – от 5,4 до 16,3 мг-экв/л на горизонте 320–340 см.

Приведенные данные показывают, как постепенно в результате сульфатредукции иловые воды морского типа метаморфизуются, а на ст. 6163 к горизонту ~ 600 см превращаются в хлоридно-щелочные, почти бессульфатные иловые воды.

В иловых водах осадков Калифорнийского залива закономерности изменения химического состава те же самые, что и на ст. 668, 6160, 6163. В них с глубиной по колонкам уменьшается концентрация сульфатов и кальция. Величина щелочного резерва увеличивается.

Отличием иловых вод осадков ст. 665 Калифорнийского залива является необычно высокая концентрация в них хлора, содержание которого увеличивается с глубиной от 541 до 657 мг-экв/л к горизонту 300 см. Столь высокая концентрация Cl^- объясняется О.В. Шишкиной и Г.А. Павловой [1976] "возможностью поступле-

7	8	9	10	11	12
491 / 0,558	11,8 / 0,023	1,66	11,2 / 0,011	106 / 0,060	622
465 / 0,557	10,3 / 0,021	0,06	20,3 / 0,021	104 / 0,066	600
466 / 0,553	11,1 / 0,022	0,57	20,0 / 0,021	102 / 0,064	600
474 / 0,554	12,7 / 0,025	0,82	18,4 / 0,019	104 / 0,065	610
483 / 0,560	11,9 / 0,024	1,01	17,5 / 0,018	104 / 0,064	617
464 / 0,554	12,2 / 0,025	0,51	20,2 / 0,021	103 / 0,065	600
499 / 0,556	14,3 / 0,027	1,67	17,5 / 0,017	106 / 0,062	638
496 / 0,562	12,2 / 0,024	5,05	11,2 / 0,011	100 / 0,060	624
574 / 0,566	16,7 / 0,028	6,7	9,8 / 0,008	100 / 0,052	707

ния хлора и брома в этом участке рифтовой зоны залива из глубинных зон земной коры".

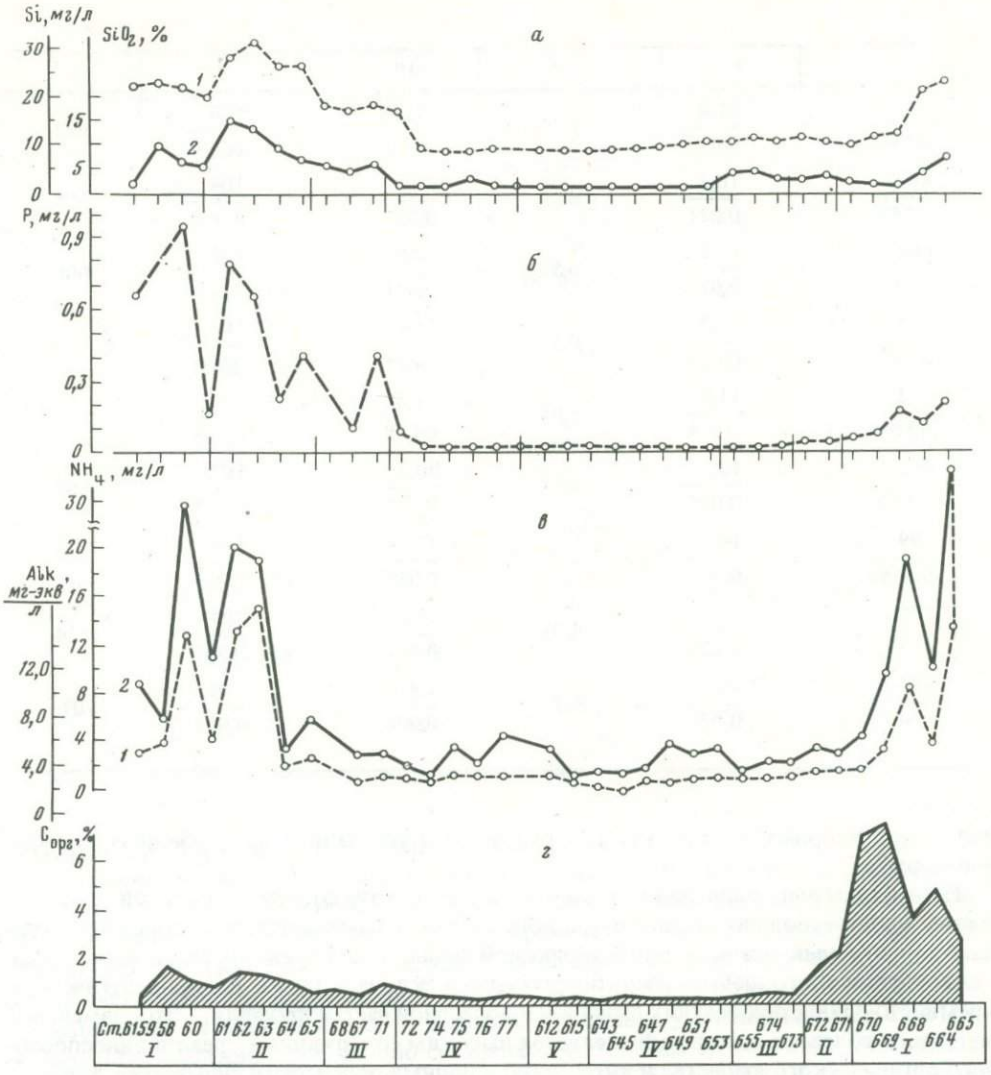
Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что основной солевой состав иловых вод по сравнению с водой океана изменяется в прибрежных вулкано-терригенных осадках приматериковой зоны, в прибрежных терригенных осадках мексиканского шельфа и континентального склона, а также в гемипелагических кремнисто-глинистых осадках западной и восточной частей профиля. Это изменение основного солевого состава определяется высоким содержанием реакционноспособного органического вещества и интенсивно идущими процессами сульфатредукции.

Метаморфизация иловых вод с изменением морского типа воды на хлоридно-щелочной соответствует зоне, которая по градации Н.М. Страхова [1976а] относится к зоне интенсивных редукционных процессов.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (АММОНИЙНЫЙ АЗОТ, КРЕМНИЙ, ФОСФОР)

Работы, посвященные изучению в иловых водах морских и океанских осадков биогенных элементов, немногочисленны. Распределению биогенных элементов в иловых водах осадков Охотского моря посвящены исследования С.В. Бруевича [1955, 1956], Азовского и Балтийского морей – Т.И. Горшковой [1955, 1957], Берингова моря и Тихого океана – Е.Д. Зайцевой [1954, 1966], С.В. Бруевича и Е.Д. Зайцевой [1964]. Ими установлено, что содержание кремнезема, азота и фосфора в иловых водах выше, чем в наддонной воде. В последнее время работы по изучению биогенных элементов в иловых водах развиваются и за рубежом [Hartmann et al., 1976].

Приведенные ниже данные по содержанию Si, NH_4 и P в иловых водах осадков на исследуемом профиле взяты из работы М.Г. Валяшко и др. [1973] и из научного отчета Г.А. Павловой (9-й рейс НИС "Дмитрий Менделеев", 1973).



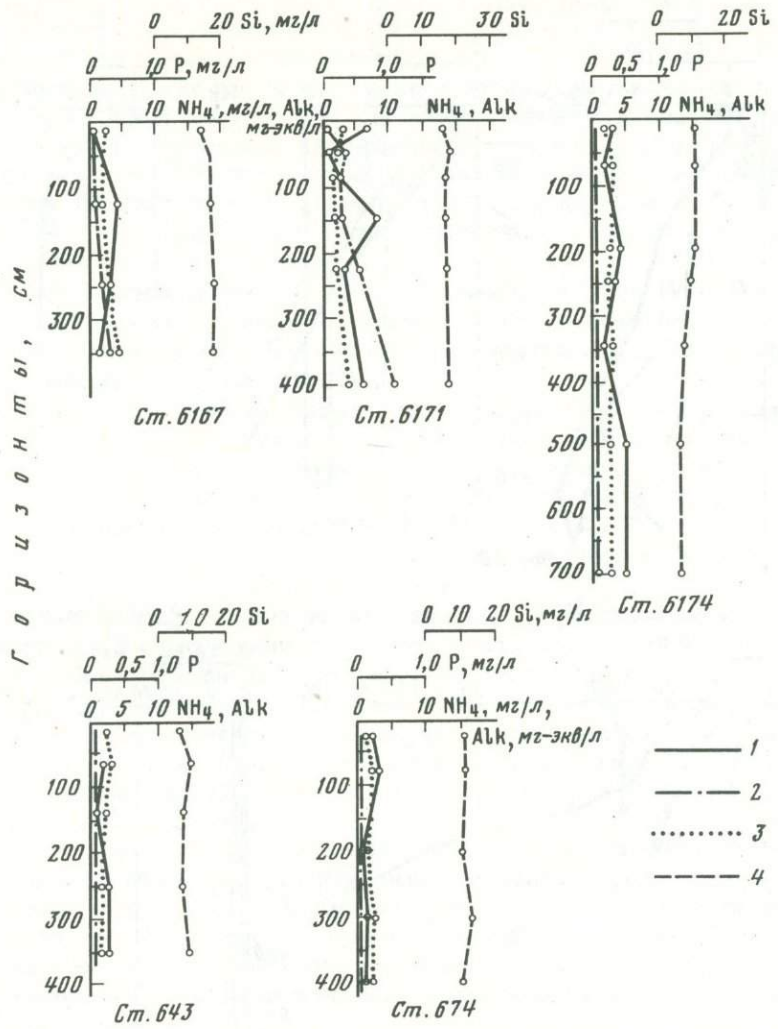
Р и с. 2. Распределение биогенных компонентов в иловых водах и осадках трансокеанского профиля (средние данные по станциям)

Содержание: *а* – Si (*1*) в иловых водах и аморфной SiO_2 (*2*) в осадках; *б* – Р в иловых водах; *в* – общей щелочности Alk (*1*) и NH_4 (*2*) в иловых водах; *г* – $C_{орг}$ в осадках

Основным фактором, влияющим на распределение в осадках элементов биогенной группы, является органическое вещество. Содержание Si, NH_4 и Р в иловых водах связано с распадом захороненного органического вещества и переходом биогенных элементов в растворимое состояние.

Аммонийный азот накапливается в иловых водах в результате разложения азотсодержащего органического вещества белкового типа. В то время как в морской воде концентрации аммония очень малы (0,01 мг/л) или он полностью отсутствует, в иловых водах в зависимости от количества $C_{орг}$ в осадках и физико-химических условий среды его содержание колеблется от десятых долей до десятков миллиграммов в литре.

На рисунке 2, *в* показано распределение NH_4 в иловых водах изучаемого профиля (среднее по станциям). Содержание NH_4 в иловых водах глубоководных красных глин (типы $IV_з$ и $IV_в$) невелико и изменяется от 0,8 до 4,5 мг/л; в среднем для типа осадков $IV_в$ оно равно 2,53 мг/л. В иловых водах переходных пелагических глин содержание NH_4 колеблется также в небольших пределах: от 1,1 до 2,83 мг/л;

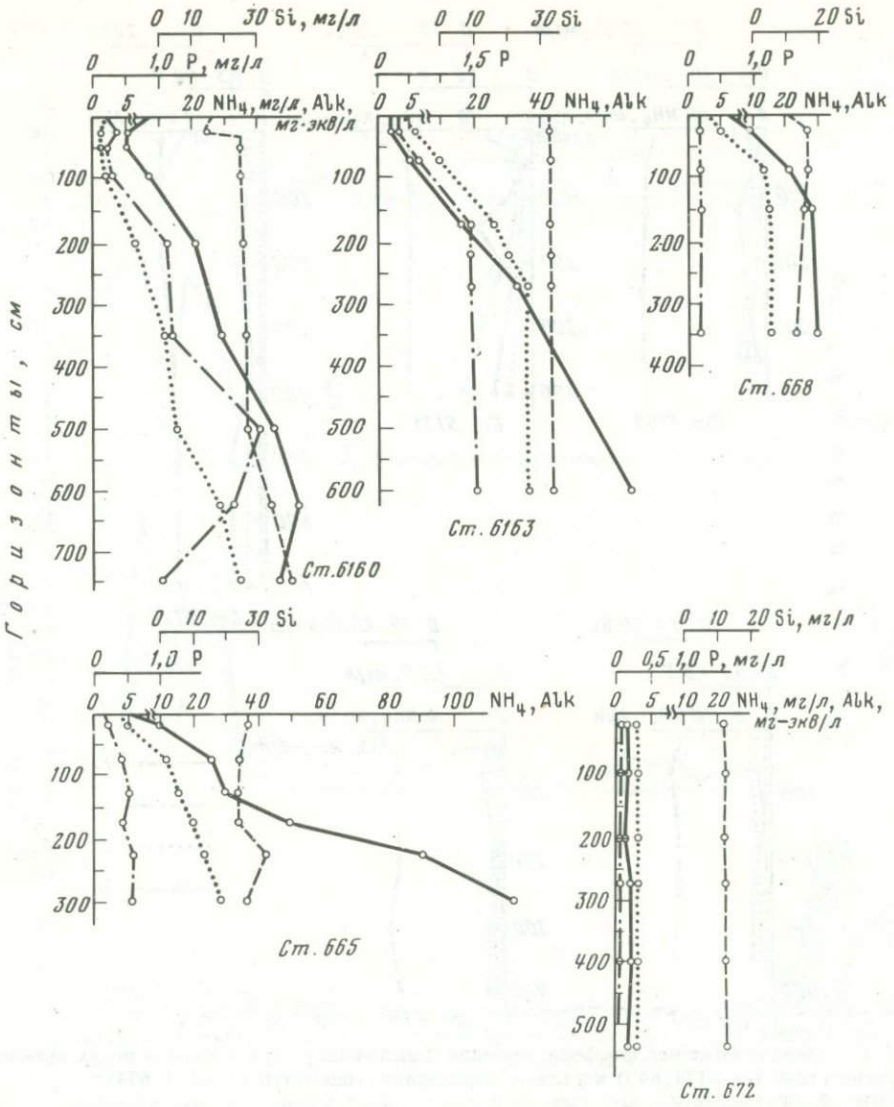


Р и с. 3. Содержание аммония, фосфора, кремния и щелочной резерв в иловых водах пелагических красных глин (ст. 6174, 643) и в глинах переходного типа (ст. 6167, 6171, 674)
1 – NH_4; *2* – P; *3* – Alk; *4* – Si

в среднем для западной и восточной частей профиля оно составляет 2,55 и 1,89 мг/л соответственно. Концентрация NH_4 в иловых водах по вертикали осадков пелагических красных глин сохраняет низкие значения до конца исследуемой колонки с незначительными колебаниями между соседними горизонтами (рис. 3).

Органическое вещество, являющееся источником NH_4, в этих осадках присутствует в небольшом количестве (0,2–0,4% в расчете на $C_{орг}$).

В зоне кремнисто-глинистых осадков содержание $C_{орг}$ в среднем увеличивается в западной части профиля (II_3) до 1,16%, а в восточной – до 1,90%. Так же происходит увеличение содержания в иловых водах аммония (см. рис. 2). Увеличение аммония в западной и восточной окраинных частях профиля неодинаково. В иловых водах кремнисто-глинистых осадков западной части его содержание поднимается до 5,9–20,6 мг/л (в среднем до 12,1 мг/л), а в иловых водах восточной части – всего лишь до 2,5–3,2 мг/л (в среднем до 2,8 мг/л). Таким образом, увеличение количества аммония в иловых водах не всегда пропорционально содержанию $C_{орг}$ в осадках. Вероятно, это связано с качественным составом органического вещества, обогащенностью его азотсодержащими компонентами. Кроме того, концентрация в иловых водах NH_4 и других биогенных компонентов в определенной мере зависит от интенсивности процессов минерализации органического вещества осадков. Верти-



Р и с. 4. Содержание аммония, фосфора, кремния и щелочной резерв в иловых водах прибрежных восстановленных терригенных осадков (ст. 6160, 665, 668) и гемипелагических кремнисто-глинистых осадков (ст. 6163, 672)

Условные обозначения см. на рис. 3

кальное распределение NH_4 в иловых водах осадков на ст. 6163 (тип II_3) и 672 (тип $II_в$) различно (рис. 4). В иловых водах восточной части профиля (ст. 672) содержание незначительно увеличивается с глубиной с 1,6 мг/л на горизонте 0–20 см до 2,50 мг/л на глубине 500 см. В иловых водах западной части (ст. 6163) концентрация NH_4 на глубине 600 см достигает 65,0 мг/л. Параллельно с увеличением NH_4 в иловых водах увеличивается и величина Alk: с 3,5 мг-экв/л в верхнем горизонте до 35,6 мг-экв/л на глубине 600 см.

Щелочной резерв является показателем, определяющим не только химический тип воды, но в какой-то мере и активность минерализации органического вещества. На рис. 2 видно, что значения Alk в западной части профиля значительно выше и хорошо коррелируют с величинами содержания в них аммония.

В прибрежных терригенных осадках восточной и западной частей профиля, которые отличаются повышенным содержанием $C_{орг}$ и наиболее интенсивно идущими редукционными процессами, содержание аммония в иловых водах в среднем воз-

растает соответственно до 14,1 и 14,9 мг/л. Параллельно с накоплением NH_4 в иловых водах значительно увеличивается Alk – в среднем до 7,9 мг-экв/л у Японского побережья и до 6,9 мг-экв/л у побережья Мексики.

Кремний. Содержание растворенного кремнезема в иловых водах зависит главным образом от наличия в составе органического детрита остатков диатомового и радиоляриевого планктона. Аморфный кремнезем недосыщает воду; при отмирании диатомовых клеток и их разложении наблюдается значительное его растворение. По данным Н.М. Страхова [1976а], содержание SiO_2 в наддонной воде достигает всего 8–10 мг/л. Предел же растворимости SiO_2 при температуре морского дна составляет 90–95 мг/л.

Содержание кремния в иловых водах красных глин (типы $IV_з$ и $IV_в$) равно его содержанию в наддонной воде 9–10 мг/л. В переходных пелагических глинах западной части профиля (тип III) оно повышается в среднем до 16,3 мг/л и в восточной части – до 12,5 мг/л (см. рис. 2).

Распределение кремния в иловых водах этих осадков по вертикали колонок почти не изменяется. Самое высокое содержание кремния наблюдается в иловых водах гемипелагических кремнисто-глинистых и прибрежных вулкано-терригенных осадков западной части профиля, где оно в среднем по станциям достигает 26,9 ($II_з$) и 23,3 мг/л ($I_з$). В иловых водах восточной части профиля можно отметить небольшое увеличение кремнезема лишь в прибрежных терригенных осадках (15,3 мг/л).

В распределении кремния в иловых водах по вертикали колонок нет четкой закономерности. В одних колонках концентрация кремния по всей глубине практически остается без изменений (ст. 6163, 665, 668, 672), в других – несколько увеличивается к низу (см. 6160). Интересно отметить, что высокие концентрации кремния в иловой воде наблюдаются и в самых верхних горизонтах колонок. Это свидетельствует о том, что скорость диффузии кремния в наддонную воду ниже скорости его растворения в осадках, что ведет к некоторому накоплению кремния в иловой воде по всей толще осадков.

Отмечая общее закономерное увеличение концентрации кремнезема в иловых водах кремнисто-глинистых и прибрежных терригенных осадков, необходимо указать на явное обогащение кремнеземом иловых вод западной части профиля. Из рис. 2 видно, что содержание аморфного кремнезема в осадках также значительно выше в западной части профиля. На рисунке видна прямая зависимость между содержанием аморфного кремнезема в осадках и содержанием растворенного кремнезема иловых вод.

Фосфор. Содержание растворимых фосфатов (PO_4^{3-}) в иловых водах, очевидно, главным образом связано с распадом фосфорсодержащего органического вещества. Концентрация фосфатов в океанской воде, по данным О.А. Алекина [1966], колеблется в широких пределах – от 0 до 0,10 мг/л. В зоне красных окисленных глин в восточной и западной частях профиля содержание фосфора в иловых водах мало – следы и 0,02 мг/л (см. рис. 2). Концентрации фосфора в иловых водах по вертикали осадков станций 643 и 6174 (см. рис. 3) однообразны, с небольшими колебаниями по колонке от 0,02 до 0,04 мг/л.

В зоне переходных красных глин содержание фосфора в иловых водах восточной части профиля колеблется от 0,01 до 0,04 мг/л, в среднем составляя 0,02 мг/л. В иловых водах западной части профиля его содержание заметно увеличивается – до 0,05–0,41 мг/л, составляя в среднем по зоне 0,19 мг/л. Вертикальное распределение фосфора в иловых водах показывает заметное увеличение его содержания с глубиной – от 0,03 мг/л в верхнем горизонте до 0,18 мг/л к горизонту 330–365 см на ст. 6167 и от 0,67 мг/л в горизонте 10–20 см до 1,03 мг/л к горизонту 390 см на ст. 6171.

В иловых водах гемипелагических кремнисто-глинистых осадков по сравнению с красными глинами содержание фосфора продолжает увеличиваться – в среднем по зоне до 0,04 мг/л в восточной части профиля и до 0,52 мг/л в западной. Данные распределения фосфора по вертикали осадков (ст. 6163) показывают, что минимум

(0,49 мг/л) наблюдается на горизонте 5–10 см, к низу колонки его содержание увеличивается до значительных величин (1,39 мг/л) (см. рис. 4).

В прибрежных терригенных осадках содержание фосфора в иловых водах увеличивается в среднем до 0,11 мг/л для восточной части профиля и до 0,59 мг/л для западной. В распределении фосфора иловых вод по вертикали колонок чаще всего наблюдается та же самая закономерность, что и для зоны гемипелагических кремнисто-глинистых осадков: минимум в верхних горизонтах, максимум в более глубоких нижних слоях осадков. Так, в иловых водах осадков ст. 6160 содержание фосфора увеличивается от 0,18 мг/л на горизонте 0–5 см до 2,01 мг/л на глубине 600–630 см. В прибрежных и гемипелагических восстановленных осадках, богатых органическим веществом, в результате минерализации органических соединений содержание фосфора в иловой воде более глубоких горизонтов осадков возрастает. За счет разницы концентраций происходит миграция фосфора в вышележащие слои, вплоть до выхода в наддонную воду. Поэтому концентрация фосфора в иловой воде верхних горизонтов оказывается ниже, чем в глубоких слоях вмещающих их осадков.

Концентрация фосфора в иловых водах во многом зависит также от форм, в которых он поступает в осадки, и от окислительно-восстановительных условий среды. В отличие от NH_4 и Si повышенные концентрации фосфора отмечены не только в иловых водах зоны прибрежных терригенных (типы $I_в$, $I_з$) и гемипелагических кремнисто-глинистых осадков (типы $II_з$ и $II_в$), но и в глинах переходного типа западной части профиля (тип $III_з$).

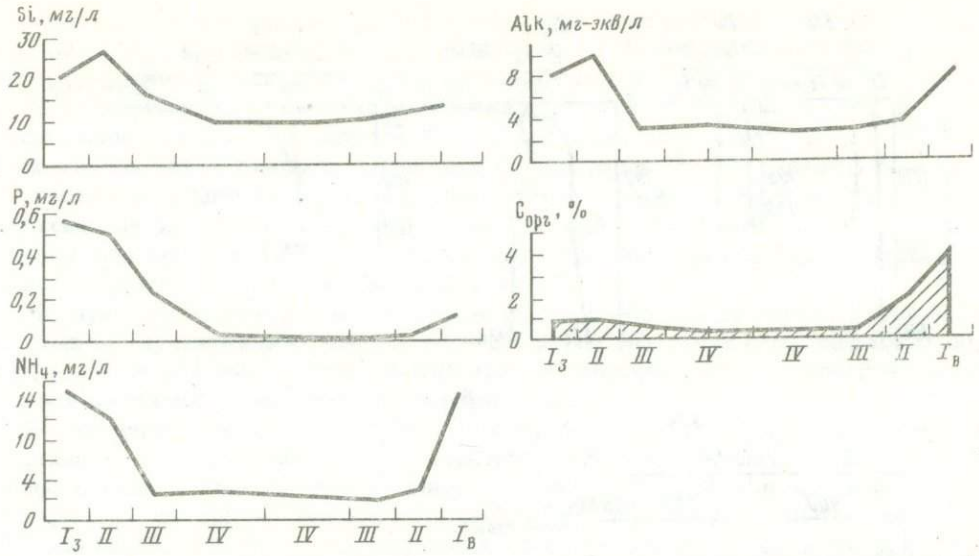
Максимальное количество фосфора в составе органического вещества поступает в восстановленные прибрежные и гемипелагические осадки. Накопление растворимых фосфатов в иловых водах этих зон зависит от интенсивности минерализации фосфорсодержащего органического вещества.

Часть фосфора (также биогенного происхождения) поступает в осадки в составе костных остатков рыб и животных. По данным И.И. Волкова [Волков и др., 1974], на изучаемом разрезе основная масса костного детрита сосредоточена в осадках зоны красных глин (типы $IV_з$ и $IV_в$). Эта часть фосфора в среде красных глин с высоким окислительно-восстановительным потенциалом (+550, +600 мв) оказывается в малоподвижных формах и не переходит в растворимые фосфаты иловых вод. Здесь мы наблюдаем минимальное количество фосфора в иловых водах (см. рис. 2, 3).

В зоне переходных красных глин (тип $III_з$), которые занимают промежуточное положение также и по окислительно-восстановительным условиям, содержание $C_{орг}$ по сравнению с красными глинами повышено до 0,81%, а значения Eh в нижних горизонтах колонок опускаются до +130 и +200 мв (ст. 6171). В таких условиях процессы минерализации органического вещества с образованием растворимых фосфатов еще продолжаются, хотя и с затухающей интенсивностью. Не исключена возможность частичного перехода в иловый раствор и той части фосфора, которая по закону механической дифференциации [Страхов, 1962] в составе пелитовой фракции вместе с гидроокислами железа попадает в осадки этой зоны. В совокупности это может приводить к обогащению иловых вод глин переходного типа западной части профиля растворимыми фосфатами.

Таким образом, в распределении NH_4, P, Si и Alk в иловых водах профиля наблюдается одна общая закономерность: максимум содержания биогенных элементов находится в иловых водах прибрежных терригенных осадков (типы $I_з$ и $I_в$) и гемипелагических кремнисто-глинистых восстановленных осадков, обогащенных органическим веществом, а минимум – в иловых водах глубоководных пелагических красных глин (тип IV) (рис. 5).

По данным В.Г. Богорова [1971] и О.И. Кобленц-Мишке и др. [1967], в Тихом океане высокие биомассы зоо- и фитопланктона приурочены к материковым отмелям (200 г/м^2) и к континентальному склону (20 г/м^2). В пелагических частях океана биомасса зоо- и фитопланктона составляет всего лишь 0,2 г/м^2. По данным Н.М. Страхова [1976а], на шельф приходится 82,6% общей массы бентоса, на континентальный склон – 16,6, а на пелагическую часть океана – 0,8%. Зоны I и II про-



Р и с. 5. Распределение Si, P, NH_4, Alk в иловых водах и $C_{орг}$ в осадках трансокеанского профиля (среднее по литолого-фациальным типам осадков)

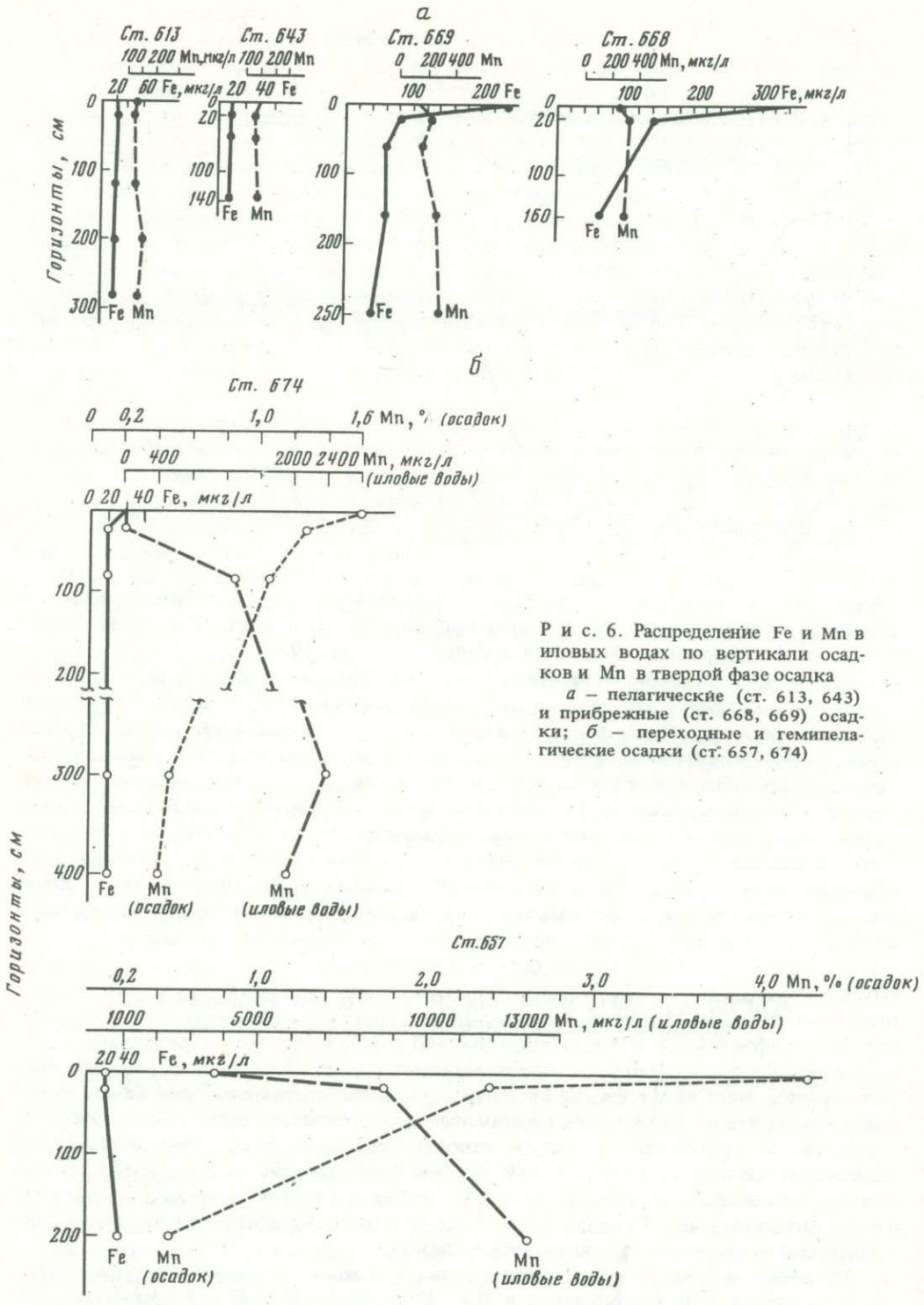
филя, где наблюдаются повышеннные содержания биогенных элементов в иловых водах, отвечают области повышенной продуктивности планктона и повышенных процентных содержаний биогенной триады [Страхов, 1976а].

Наряду со сходством в распределении биогенных элементов в иловых водах восточной и западной частей исследуемого профиля мы наблюдаем заметные количественные различия. Содержания Si, P и NH_4 в иловых водах прибрежных терригенных и гемипелагических кремнисто-глинистых осадков западной части профиля значительно выше, чем в тех же зонах восточной части. Эти количественные различия можно объяснить разной продуктивностью фито- и зоопланктона на разных участках прибрежной полосы, различным качественным составом органического вещества, разной интенсивностью процессов диагенеза, в котором происходит минерализация органического вещества и растворение биопродуктов. Поэтому на фоне общих закономерностей в каждом отдельном случае содержание биогенных элементов в иловых водах может быть различно.

ЖЕЛЕЗО, МАРГАНЕЦ, МЕДЬ, НИКЕЛЬ И ВАНАДИЙ В ИЛОВЫХ ВОДАХ ОСАДКОВ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

В последние годы большое внимание уделяется закономерностям распределения Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Mo, Pb, V, Cr и ряда других элементов в морских и океанских осадках. Работ по распределению этих элементов в иловых водах как в отечественной, так и зарубежной литературе относительно мало. Между тем иловые воды являются важной составной частью осадка. Сопоставление закономерностей распределения железа, марганца и некоторых малых элементов между иловыми водами и вмещающими их осадками будет содействовать изучению процессов диагенеза и форм нахождения этих элементов в осадках.

Из работ советских ученых, уделяющих внимание этому вопросу, следует отметить работу В.Ф. Севастьянова и И.И. Волкова [1967]. В ней рассматривается поведение марганца и фосфора в иловых водах по вертикали колонок донных осадков Черного моря. Авторы указывают на обогащение фосфором и марганцем иловых вод восстановленных осадков по сравнению с вышележащими окисленными горизонтами. Иловые воды редуцированных осадков Балтийского моря и Рижского залива, по данным Т.И. Горшковой [1970], также значительно обогащены марганцем и железом. По данным А.Е. Бабинца, А.Ю. Митропольского [1973] и А.Ю. Митро-



Р и с. 6. Распределение Fe и Mn в иловых водах по вертикали осадков и Mn в твердой фазе осадка

а – пелагические (ст. 613, 643) и прибрежные (ст. 668, 669) осадки; *б* – переходные и гемипелагические осадки (ст. 657, 674)

польского, С.П. Ольштынского [1973], в иловых водах осадков Черного моря и Атлантического океана содержание Mn, Ti, V, Mo, Cr, Zr выше, чем в морской и океанской воде. Е.М. Емельянов, Н.Б. Власенко [1972] установили, что в поровых водах Атлантического океана происходит значительное накопление Mn, Cu, а иногда Fe.

Изучение закономерностей распределения ряда микроэлементов (Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, Li) в иловых водах осадков Тихого океана вблизи Американского побережья проведено американскими исследователями [Presley et al., 1967; Brooks et al., 1968]. Распределение Fe, Mn, Cu, Ni и Zn изучалось также в иловых водах восстановленных осадков заливов Британской Колумбии [Presley et al., 1972]. В этих работах также отмечено увеличение концентраций Fe, Mn, а иногда Ni и Co в иловых водах пелагических красных глин и в восстановленных осадках по сравнению с океанской водой. Отметим, что в этих исследованиях материал для изучения иловых вод осадков Тихого океана был отобран главным образом из отдельных колонок, расположенных в разных частях прибрежной зоны Тихого океана.

Иловую воду получали сразу же после подъема осадков на борт судна методом отжима на гидравлических прессах (d = 250 кг/см^2), а также отсасыванием ее под вакуумом на воронке Бюхнера. После отжима собранные иловые воды отфильтровывали через мембранный фильтр с порами 0,5 мкм.

Определение железа (Fe(II) + Fe(III)) в водах производилось на борту корабля, а марганца – в лаборатории на берегу по методике В.В. Мокиевской [1961, 1962]. Медь, никель и ванадий определялись химическим путем после предварительной экстракции их диэтилдитиокарбаматом натрия в четыреххлористом углероде [Алесковский, 1958] с последующим колориметрическим окончанием анализа [Бусев, Иванютин, 1956; Залманзон, 1957б].

Результаты исследования приведены в табл. 2.

Железо. В толще высокоокисленных пелагических красных глин (тип $IV_в$, ст. 612, 613, 615, 619, 622, 643, 647) содержание железа в иловых водах составляет 20 и $<$ 20 мкг/л. В иловых водах переходных глин (ст. 655, 673, 674) и гемипелагических карбонатно-кремнисто-глинистых осадков (ст. 671, 672) его содержание остается примерно постоянным – 20 мкг/л по всей толще осадков (рис. 6, табл. 2). Согласно А.Г. Розанову и др. [1976], железо в этих иловых водах находится в равновесии с гидроокисью железа и его концентрация в природных водах может быть равной $2{,}9 \cdot 10^{-7}$ моль/л или ~17 мкг/л. Указанные величины хорошо совпадают с фактической концентрацией железа в иловых водах окисленных красных глин и переходных гемипелагических осадков (20 мкг/л).

Иную картину наблюдаем в иловых водах восстановленных прибрежных терригенных осадков континентального склона и Калифорнийского залива, отличающихся высоким содержанием $C_{орг}$ (от 2,0 до 8,0%) и низкими значениями Eh (от –100 до –300 мв). Содержание железа в этих водах по вертикали колонок значительно изменяется, отражая динамику процессов диагенеза (см. рис. 6). Так, на ст. 669 в слое 0–5 см находится максимум железа (240 мкг/л). Вниз по колонке содержание железа в иловой воде постепенно уменьшается до 60 мкг/л. Аналогичную закономерность распределения железа по вертикали осадков наблюдаем на ст. 668, где его содержание изменяется от 340 мкг/л в слое 0–5 см до 60 мкг/л на глубине 120–150 см. А.Г. Розанов и др. [1976] показали, что в осадках этой станции количество $Fe^{2+}_{реакц}$ преобладает над $Fe^{3+}_{реакц}$ и $Fe_{сульф}$ по всей исследуемой толще осадков с максимумом его в поверхностном горизонте.

Повышенные концентрации железа в иловых водах верхних горизонтов восстановленных осадков (ст. 668, 669) могут быть объяснены опережением процессов восстановления Fe^{3+} над формированием новых аутигенных минеральных форм двухвалентного железа.

Распределение железа в иловых водах сильно восстановленных осадков Калифорнийского залива иное. Содержание железа в иловой воде этих осадков однородно по всей их толще (40 мкг/л на ст. 664 и 20 мкг/л на ст. 665). Присутствие большого количества реакционноспособного органического вещества (3–5% $C_{орг}$) приводит к усилению процесса редукции сульфатов, о чем свидетельствуют высокие содержания свободного сероводорода и пиритной серы [см.: Волков и др., 1976; табл. П. III и П. IV]. Интенсивное образование сульфидов железа происходит за счет растворимого железа иловых вод. Большое же количество свободного сероводорода указывает на дефицит реакционноспособного железа в иловых водах.

Таблица 2

Содержание Fe, Mn, Cu, Ni, V в иловых водах осадков восточной части трансокеанского

Номер станции	Горизонт, см	Краткая характеристика ила	pH
1	2	3	4
612	0–5	Глинистый, шоколадно-коричневый, полужидкий, тонкий, однородный с мелкими конкрециями на поверхности	7,4
	5–20	То же	7,4
	20–60	”	7,3
613	0–5	Глинистый, кофейно-коричневый, однородный, тонкий, вязкий	7,4
	5–15	То же	7,5
	80–160	Глинистый, шоколадно-коричневый, с прослоями белых фораминиферовых осадков	7,6
	160–235	То же	7,5
	235–270	Глинистый, шоколадно-коричневый, тонкий, вязкий, плотный, однородный	7,5
615	0–5	Глинистый, шоколадно-коричневый, тонкий, вязкий, жидкий	7,3
	5–20	То же, более плотный	7,3
	30–76	То же	7,1
	234–297	”	7,3
	320–354	”	–
619	0–5	Глинистый, коричневый, тонкий, вязкий, полужидкий, однородный	7,4
	5–20	То же, более плотный	7,3
	45–70	То же	7,3
	140–185	”	7,3
	400–460	”	7,3
625	40–100	Глинистый, кофейно-коричневый, тонкий, однородный, вязкий	7,4
	170–217	То же, более плотный	7,5
	220–320	То же	7,5
	350–430	”	7,5
622	0–5	Глинистый, кофейно-коричневый, тонкий, однородный, вязкий	7,4
	5–20	То же, более плотный	7,3
	60–120	То же	7,3
	180–250	”	7,3
	350–430	”	7,3
643	0–5	Глинистый, кофейно-коричневый, полужидкий, вязкий, однородный, тонкий	7,3
	5–15	То же	7,3
	70–98	Глинистый, кофейно-коричневый, более плотный, со светлыми бежевыми пятнами	7,3
	180–200	Глинистый, коричнево-серый, плотный, вязкий, однородный	7,1
	270–300	То же	6,7
653	0–5	Глинистый, коричневый, вязкий, полужидкий, однородный	7,1
	5–20	То же, более плотный	7,1
	70–95	Глинистый, коричневый, вязкий, тонкий, с редкими пятнами бежевого цвета	7,1

профиля (от побережья Мексики до атолла Уэйк)

Eh, мв	Влажность, %	Fe	Mn	Cu	Ni	V
		мкг/л				
5	6	7	8	9	10	11
+540	60,0	20	40	15	15	6
+540	–	20	40	20	5	17
+560	–	20	60	–	–	–
+550	48,0	20	60	20	20	17
+560	50,0	20	70	15	20	6
+525	41,5	20	70	10	12	6
+600	54,0	20	100	–	–	–
+600	63,1	100	90	15	12	6
+580	66,7	20	90	25	–	–
+580	61,0	20	100	30	–	–
+600	53,4	20	60	20	20	22
+600	59,5	40	–	10	–	–
–	55,8	60	40	5	–	–
+570	65,5	20	70	10	–	–
+570	54,7	20	100	35	–	–
+550	59,1	20	80	–	–	–
+560	61,1	20	70	–	–	–
+560	63,9	20	70	–	–	–
+570	53,3	20	40	10	–	–
+560	68,0	20	40	10	–	–
+550	68,0	20	–	10	–	–
+550	–	20	–	–	–	–
+570	65,5	20	70	15	–	–
+570	65,8	20	20	15	5	6
+550	55,2	20	–	10	–	–
+560	57,9	20	40	10	–	–
+560	57,4	20	–	10	20	–
+600	–	20	–	–	–	–
+600	56,0	20	50	15	–	–
+610	56,7	20	70	5	–	–
+600	57,0	20	140	5	–	–
+590	55,0	20	70	–	–	–
+600	–	20	–	–	–	–
+600	–	20	–	–	–	–
+610	59,0	20	40	–	6	6

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4
	215–250	Глинистый, темно-коричневый, вязкий, более плотный, с бежевыми пятнами	7,0
655	0–5	Глинистый, красновато-коричневый, тонкий, полужидкий, с железо-марганцевыми конкрециями	7,0
	5–20	То же, без конкреций	7,2
674	0–5	Глинистый, красновато-коричневый, полужидкий, вязкий, тонкий	7,2
	5–25	То же	7,2
	50–80	Глинистый, серовато-желтый, вязкий, тонкий	7,2
	235–310	Глинистый, палево-желтый, однородный, тонкий	7,2
	370–400	То же	7,3
673	0–5	Глинистый красновато-темно-коричневый, тонкий, вязкий, полужидкий	–
	5–20	То же	7,4
657	0–5	Глинистый, коричневато-зеленовато-серый, полужидкий, окраска пестрая	–
	5–20	То же	–
	170–200	Глинистый зеленовато-серый с черными пятнами, примазками, слабовязкий	7,8
659	0–5	Глинистый, оливково-зеленый, полужидкий, тонкий	7,3
	5–20	Глинистый, зеленовато-серый, очень плотный, вязкий	7,4
672	0–5	Глинистый, темно-бурый, жидкий	7,3
	5–25	То же, более плотный	7,5
	80–100	Глинистый, темно-серый, тонкий, однородный, с примазками гидротроилита	7,6
	185–205	То же	7,6
	530–555	Глинистый, голубовато-серый, тонкий, вязкий с пятнами гидротроилита	7,6
671	0–5	Глинистый, зеленовато-темно-серый, полужидкий, вязкий	–
	5–20	То же	7,6
670	0–5	Глинистый, темно-оливково-зеленый, полужидкий, тонкий, вязкий	7,4
	5–20	То же	7,5
669	0–5	Глинистый, зеленовато-коричневый, полужидкий, тонкий	7,4
	5–25	То же	7,6
	45–60	Глинистый, оливково-зеленый, более плотный, вязкий с обломками раковин	7,7
	145–165	То же	7,5
	243–250	”	7,4
668	0–5	Глинистый, оливково-темно-зеленый, с бурым оттенком, полужидкий	7,5
	5–25	То же	7,7
	120–150	Глинистый, оливково-зеленый, несколько более плотный	7,4
664	0–5	Глинистый, оливково-зеленый, буроватый, полужидкий, однородный	7,4
	5–20	То же	7,5
	100–140	Глинистый, темно-оливково-зеленый, тонкий, однородный, с запахом H_2S	7,4

5	6	7	8	9	10	11
+610	56,0	20	50	–	3	6
+600	–	20	–	–	–	–
+610	71,0	20	80	–	3	6
+600	71,1	40	60	20	15	16
+600	68,5	20	60	30	20	6
+490	67,5	20	1310	30	20	16
+500	67,7	20	2410	–	15	11
+500	70,3	20	1910	70	–	–
+500	–	20	–	15	–	–
+490	68,9	20	280	15	7	6
+480	78,5	20	3850	20	15	6
+380	77,0	20	8800	23	30	11
+140	73,0	40	13200	15	35	6
+130	–	20	–	–	–	–
+150	41,5	20	200	25	12	6
+480	–	< 20	–	15	–	–
–50	72,0	20	6600	15	20	22
–50	67,5	< 20	5040	25	–	–
–10	63,3	< 20	5920	35	7	11
–150	64,2	20	5810	–	10	11
–	76,7	20	–	–	–	–
–150	63,2	20	4180	30	–	–
–110	72,0	140	510	20	–	–
–250	67,5	120	510	15	–	–
–100	73,0	240	180	20	–	–
–260	–	80	220	30	5	6
–250	56,0	60	180	40	5	6
–280	52,0	60	260	20	–	–
–300	55,0	40	310	18	5	6
–80	66,8	340	260	–	5	6
–250	64,0	140	330	–	5	6
–280	60,5	60	310	–	7	6
–100	78,0	40	550	5	15	22
–170	74,5	20	310	5	6	6
–220	47,2	40	350	5	–	–

Таблица 2 (окончание)

1	2	3	4
	180–208	То же	7,3
	275–310	”	7,3
665	0–5	Глинистый, оливково-темно-зеленый, полужидкий, слабовязкий	–
	5–20	То же	7,7
	103–135	Глинистый, оливково-зеленый, плотный, вязкий, с запахом H_2S и пятнами гидротроилита	7,5
	156–195	То же	–
	206–245	”	7,4
	265–305	”	7,6

Марганец. Распределение марганца в толще осадков изучаемого профиля показывает большее разнообразие, чем железа. Это следует объяснить более высоким содержанием реакционноспособных форм марганца в осадках, а также большей растворимостью гидроокисей и сульфидов марганца. Кроме того, марганец относится к числу элементов, которые особенно сильно подвержены влиянию окислительно-восстановительных процессов.

В толще однородных окисленных глубоководных красных глин содержание марганца изменяется незначительно – от 40 до 150 мкг/л (см. табл. 2, рис. 6). Однообразны здесь и значения Eh (+550, +600 мв).

Для восстановленных прибрежных осадков (ст. 670, 668, 669) характерны низкие значения Eh и отсутствие окисленного горизонта на поверхности осадков. Содержание Mn в иловых водах ст. 669 увеличивается вниз по колонке от 180 мкг/л на горизонте 0–5 см до 310 мкг/л на глубине 243–250 см. Значение величины Eh вниз по колонке, наоборот, уменьшается. При отсутствии верхней окисленной пленки перераспределение Mn происходит в толще осадков.

Иную закономерность имеет распределение Mn в иловых водах ст. 665 Калифорнийского залива (впадина Фараллон, глубина 3260 м). Содержание валового марганца в осадках этой станции, согласно данным А.Г. Розанова, повышено до 0,39%, что указывает на обильное поступление его в осадки при седиментогенезе. Максимум марганца в иловых водах отмечается в верхнем горизонте (5–20 см), где его содержание достигает 33 000 мкг/л, а на глубине 300 см оно уменьшается больше чем в 20 раз, до 1650 мкг/л. Высокое содержание Mn в иловых водах ст. 665 является следствием интенсивных восстановительных процессов, при которых значительная часть его способна переходить в растворимую бикарбонатную форму. В то же время присутствие на поверхности этих осадков окисленной пленки (0–2 см) препятствует диффузионному переходу растворенного марганца из иловой воды осадков в наддонную воду, что приводит к его накоплению в иловых водах верхних горизонтов. Кроме того, здесь процессы восстановления, вероятно, опережают образование новых аутигенных минералов.

На станциях 657, 671–674, расположенных в зоне переходных и гемипелагических осадков, иловые воды отличаются наибольшими концентрациями Mn и наиболее значительными изменениями его содержаний по глубине колонок. По данным А.Г. Розанова и др. [1976], осадки этой зоны характеризуются присутствием поверхностного окисленного слоя с величинами Eh, равными +480, +600 мв. В нижней части колонок значение Eh уменьшается до –150, –140 мв. Содержание $C_{орг}$ в осадках колеблется от 0,5 до 1,5%, а содержание Mn в осадках вниз по колонке уменьшается с 4,3% в слое 0–10 см до 0,31% на глубине 500 см (ст. 657) и от 1,6% (0–10 см) до 0,4% (370 см) на ст. 674 (см. рис. 6).

Иловые воды этих станций обогащены марганцем, но распределение его по вертикали колонок иное, чем во вмещающих их осадках. Наибольшее количество Mn

5	6	7	8	9	10	11
–250	70,0	40	640	7	10	6
–250	63,0	40	180	5	–	–
–	69,9	< 20	–	–	–	–
–270	65,0	< 20	33000	10	5	24
–220	48,0	< 20	3850	7	15	–
–	49,0	20	1980	10	10	11
–100	45,0	20	2860	10	–	–
–250	53,0	20	1650	10	15	84

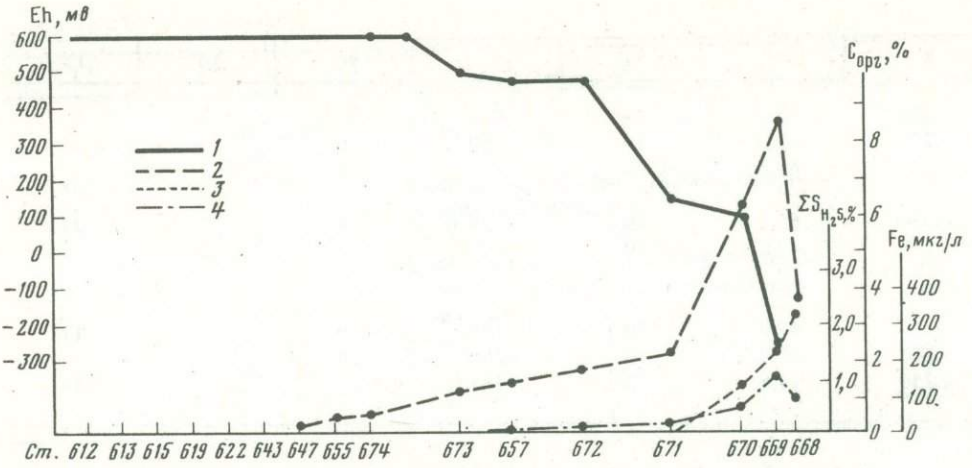
отмечается в иловых водах нижних частей колонок. Так, на ст. 657 содержание Mn на горизонте 0–5 см равно 3850 мкг/л, а на глубине 170–200 см – уже 13 200 мкг/л. Та же закономерность наблюдается в иловых водах ст. 674 (60 мкг/л на поверхности и 2400 мкг/л на глубине 300 см).

Сравнивая концентрацию Mn в иловых водах этих станций с изменением величины Eh осадков, нетрудно заметить обратную зависимость между содержанием Mn и значениями Eh: концентрация Mn в иловой воде выше в более восстановленных слоях осадков, которые приурочены к нижней части исследуемых колонок. Даже при высоких значениях Eh (+400 мв, ст. 674), по-видимому, происходит восстановление части реакционноспособного марганца, накопление его растворенных форм в иловой воде нижних, более восстановленных осадков. При диффузионном перемещении марганца вверх от бóльших концентраций к меньшим в слое контакта с окисленной зоной происходит окисление его двухвалентных форм и выпадение в осадок, что, как видно из рис. 6, приводит к значительному обогащению последних марганцем.

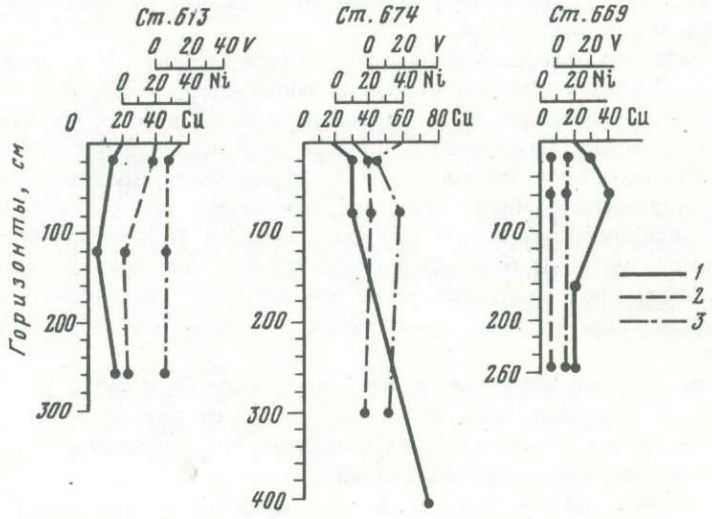
Рассмотренные данные показывают, что содержание Fe и Mn в иловых водах разных литолого-фациальных зон зависит не только от окислительно-восстановительных условий, но и от содержания их в осадках, а также от интенсивности происходящего в них сульфатредуцирующего процесса.

Сопоставление величин Eh, $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S}, взятых из работы А.Г. Розанова и др., [1976], с содержанием железа в иловых водах исследуемого профиля (рис. 7) показывает, что по мере удаления от берега в открытый океан, увеличения Eh, уменьшения в осадках $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} количество железа в иловых водах резко снижается. Относительно большое количество железа в иловых водах прибрежных осадков (ст. 668, 669), совпадающее с максимумом содержания суммы производных сероводорода, говорит об интенсивности редукционного процесса.

М.А. Глаголева с соавторами [1976] показали, что максимальное содержание $Mn_{вал}$ в осадках изучаемого профиля приурочено к пелагическим глинам переходного типа и к гемипелагическим карбонатно-кремнисто-глинистым осадкам континентального склона. Иловые воды этих осадков также характеризуются высоким содержанием Mn (ст. 671–674). М.А. Глаголева отмечает аномально высокие по сравнению с красными глинами содержания Mn, а также Ni, Cu, $\overline{V}$ и других элементов в поверхностных гемипелагических осадках. Высокое содержание Mn в иловых водах гемипелагических карбонатно-кремнисто-глинистых осадков следует объяснять тем, что здесь еще сохраняются условия, необходимые для диагенетических процессов перераспределения элементов, а малая скорость осадконакопления и достаточное количество поступающего тонкодисперсного материала приводят к обогащению осадков и контактирующих с ними иловых вод марганцем и другими элементами.



Р и с. 7. Изменение величины Eh осадков (горизонт 0–5 см) (*1*), содержания $C_{орг}$ в осадках (*2*), Fe иловых вод (*3*) и ΣS_{H_2S} (*4*) на профиле от ст. 612 до ст. 668



Р и с. 8. Распределение Cu, Ni и V в иловых водах по вертикали осадков, мкг/л
1 – Cu; *2* – Ni; *3* – V

Медь, никель, ванадий. Количество данных по содержанию в иловых водах Cu, Ni и V не позволяет рассмотреть закономерности их распределения по вертикали осадков. Можно лишь отметить следующее: в толще окисленных глубоководных красных глин содержание Cu в иловых водах колеблется от 5 до 30 мкг/л. В переходных гемипелагических и восстановленных прибрежных осадках содержание Cu по сравнению с окисленными осадками несколько повышено. Например, на ст. 672 концентрация Cu в иловых водах изменяется от 15 до 35 мкг/л, на ст. 674 – от 20 до 70 мкг/л, а на ст. 669 – от 20 до 40 мкг/л (табл. 2, рис. 8).

В иловых водах Калифорнийского залива содержание Cu очень низкое и однородное по всей толще осадков: на ст. 664 – 5–7 мкг/л, на ст. 665 – 7–10 мкг/л. При интенсивном развитии сульфатредуцирующих процессов в осадках Калифорнийского залива, что отмечалось выше, медь может активно связываться в крайне малорастворимый сульфид меди CuS, который, по данным Ю.Ю. Лурье [1962], является одним из наиболее нерастворимых сульфидов (произведение растворимости CuS равно $6{,}3 \cdot 10^{-36}$).

Содержание Ni и V в иловой воде по вертикали окисленных глубоководных красных глин, а также гемипелагических и переходных осадков колеблется в

Таблица 3

Содержание Fe, Mn, Cu, Ni, V в водах Тихого океана (мкг/л)

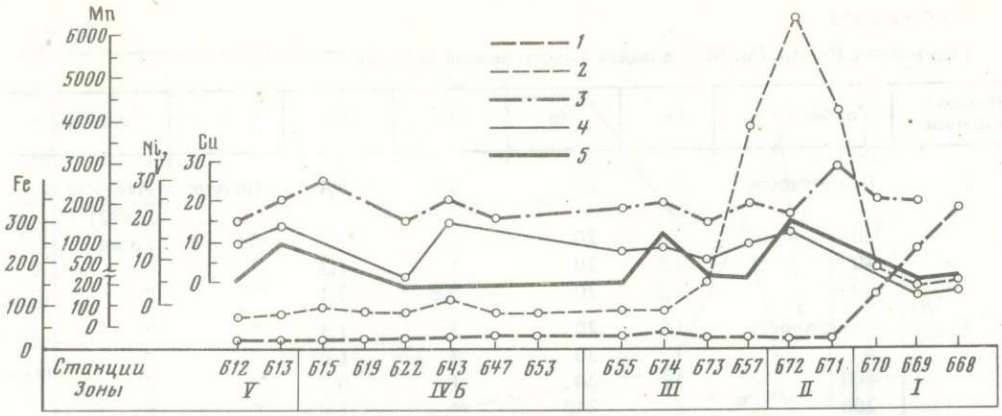
Номер станции	Глубина, м	Fe	Mn	Cu	Ni	V	Авторы
1	Поверхность	5	20	2	0,4	Не опр.	Presley et al. [1972]
	20	2	20	1	1,7	"	То же
	40	1,5	20	1	1,3	"	"
	60	1,3	20	0,8	2,1	"	"
4	Поверхность	16	20	3	1,3	"	"
	40	1	20	3	1,0	"	"
	100	13	20	1	0,7	"	"
	200	6	340	3	1,3	"	"
	Среднее	6	Не опр.	1,4	2,3	"	Spencer et al. [1970]
645	250	10	6	2	1,5	1,7	Пушкина и др. [1977]
	1000	20	7	1,5	1,5	1,7	

Таблица 4

Содержание Fe, Mn, Ni в иловых водах осадков восточной части Тихого океана [Presley et al., 1967]

Номер колонки	Краткая характеристика осадков	Горизонт, см	Содержание, мкг/л		
			Fe	Mn	Ni
2	Черный ил с сульфидами	0–5	51	1,5	6,5
		5–10	48	1,0	6,5
		10–20	34	3,0	9,0
		20–25	13	1,0	4,2
		25–30	18	1,5	2,8
		30–35	31	1,0	3,0
		35–40	23	1,6	3,7
		40–45*	49	2,0	5,8
7	Красная глина переходного типа	0–40	1,9	5000	12
		40–80	1,9	6600	12
		80–120	2,4	6400	12
		120–150	4,7	5720	19
		150–180	4,5	4700	13
		180–210	3,9	4560	11
		210–240	4,2	5700	13
		240–270	4,5	5750	21
		270–330	5,0	5580	15
		330–390	4,0	5250	14
		390–450	2,9	5500	13
		450–500	4,0	5970	14
		500–560	5,0	5770	14
		560–600**	6,5	5870	15
8	Красная глина	0–40***	3,0	10	7,0
		40–80	2,6	10	1,4
		80–120	2,6	10	1,4
		120–160	4,4	10	2,6

* Eh = –90 мв, pH 7,8.
** Eh = +420 мв, pH 7,7.
*** Eh = +290 мв, pH 7,7.



Р и с. 9. Распределение Fe, Mn, Cu, Ni, V в иловых водах поверхностных осадков на профиле от ст. 612 до ст. 668, мкг/л

1 – Fe; *2* – Mn; *3* – Cu; *4* – Ni; *5* – V

одинаковых пределах: Ni – от 5 до 20 мкг/л, а V – от 6 до 22 мкг/л. Лишь в двух нижних горизонтах иловых вод гемипелагических осадков ст. 657 отмечены несколько повышенные содержания Ni – 30 и 35 мкг/л. Иловые воды прибрежных восстановленных осадков (ст. 668, 669) по сравнению с иловыми водами остальной части профиля отличаются более низкими и однородными по всей толще концентрациями Ni и V (5–7 мкг Ni/л и 6 мкгV/л), что, вероятно, связано с выпадением их в осадок при образовании аутигенных минералов. Величины Eh и pH, видимо, не имеют большого значения для концентрации Cu, Ni и V в жидкой фазе осадков. Процесс их накопления обусловливается другими, еще не выясненными причинами.

В табл. 3 приведены литературные данные по содержанию Fe, Mn, Cu, Ni, V в водах Тихого океана. Они свидетельствуют о сопоставимости результатов анализа. В то же время мы видим, что содержание элементов в воде, отобранной на разной глубине, согласно данным Б. Пресли с соавторами [Presley et al., 1972], оказывается неодинаковым.

Из сравнения концентрации Fe, Mn, Cu, Ni, V в водах Тихого океана на глубине 250 и 1000 м (ст. 645) с их содержанием в иловых водах видно, что в последних оно значительно выше. Так, например, содержание Fe в иловых водах в 10–30 раз выше, чем в водах океана, Mn – в 10–100, Cu – в 5–20, Ni и V – в 3–10 раз.

Имеющиеся в литературе данные по содержанию в иловых водах океанских осадков Fe, Mn, Cu, Ni однозначно указывают на то, что по сравнению с наддонной водой иловые воды в большей или меньшей степени обогащены перечисленными элементами. В табл. 4 представлены данные анализа иловых вод из работы Б. Пресли и др. [Presley et al., 1967], полученные из колонок, расположенных вблизи изучаемого нами профиля. Для сравнения взяты три колонки: № 2, осадки которой относятся к восстановленной прибрежной зоне; № 7, осадки которой условно могут быть отнесены к пелагическим глинам переходного типа; № 8, расположенной на границе перехода к красным глубоководным глинам. Сравнение этих результатов с нашими данными показывает, что наибольшим содержанием Fe (51 мкг/л) отличаются иловые воды прибрежных осадков с Eh = –90 мв, далее по профилю содержание Fe уменьшается до 3 мкг/л. Максимальное содержание Mn (5000–6600 мкг/л) наблюдается в иловых водах колонки № 7, расположенной в пелагических глинах переходного типа. Содержание Ni в иловых водах восстановленных прибрежных осадков колеблется от 3 до 9 мкг/л, а в переходных оно несколько повышено до 11–21 мкг/л. Существенные изменения концентраций Fe, Mn, Ni в иловых водах по вертикали осадков заметить трудно.

Рассмотренные выше материалы позволяют заключить, что иловые воды осадков по сравнению с водами Тихого океана обогащены Fe, Mn, Cu, Ni, V. Степень обогаще-

ния иловых вод находится в тесной связи с литолого-фациальными типами вмещающих их осадков (рис. 9).

Основными факторами, определяющими концентрацию и распределение Mn и Fe в иловых водах океанской толщи осадков (до 500 см), являются: окислительно-восстановительный потенциал, количество органического вещества, процессы редукции сульфатов. Эти же факторы определяют интенсивность процессов диагенеза, формы и подвижность названных химических элементов. Повышенные содержания железа (240–340 мкг/л) наблюдаются только в сильновосстановленных прибрежных осадках. Наибольшие концентрации марганца (13 200 мкг/л) отмечены в глинах переходного типа и гемипелагических кремнисто-глинистых осадках, которые отличаются высоким содержанием реакционноспособного марганца и неустойчивыми значениями Eh (−150 ÷ +600 мв).

Обогащение иловых вод железом, марганцем, медью, никелем, ванадием по сравнению с океанскими водами однозначно указывает на диагенетическую переработку материала осадка. Но конкретные черты распределения элементов в иловых водах почти не поддаются однозначному толкованию, ибо являются результатом растворения исходных и осаждения аутигенных веществ.

К ВОПРОСУ О ФОРМАХ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, ВАНАДИЯ В ОСАДКАХ

Чтобы составить представление о формах изучаемых элементов в осадках и ориентировочно подчеркнуть, какую часть от валового их количества составляют растворенные в иловой воде исследуемые элементы, был применен метод 0,5 *N* солянокислой вытяжки.

К навеске осадка в 2 г приливали 100 мл 0,5 *N* соляной кислоты, добавляли 7 г солянокислого гидроксиламина и кипятили 5 мин. Горячий раствор отфильтровывали через бумажный фильтр. Нерастворимый остаток промывали дистиллированной водой.

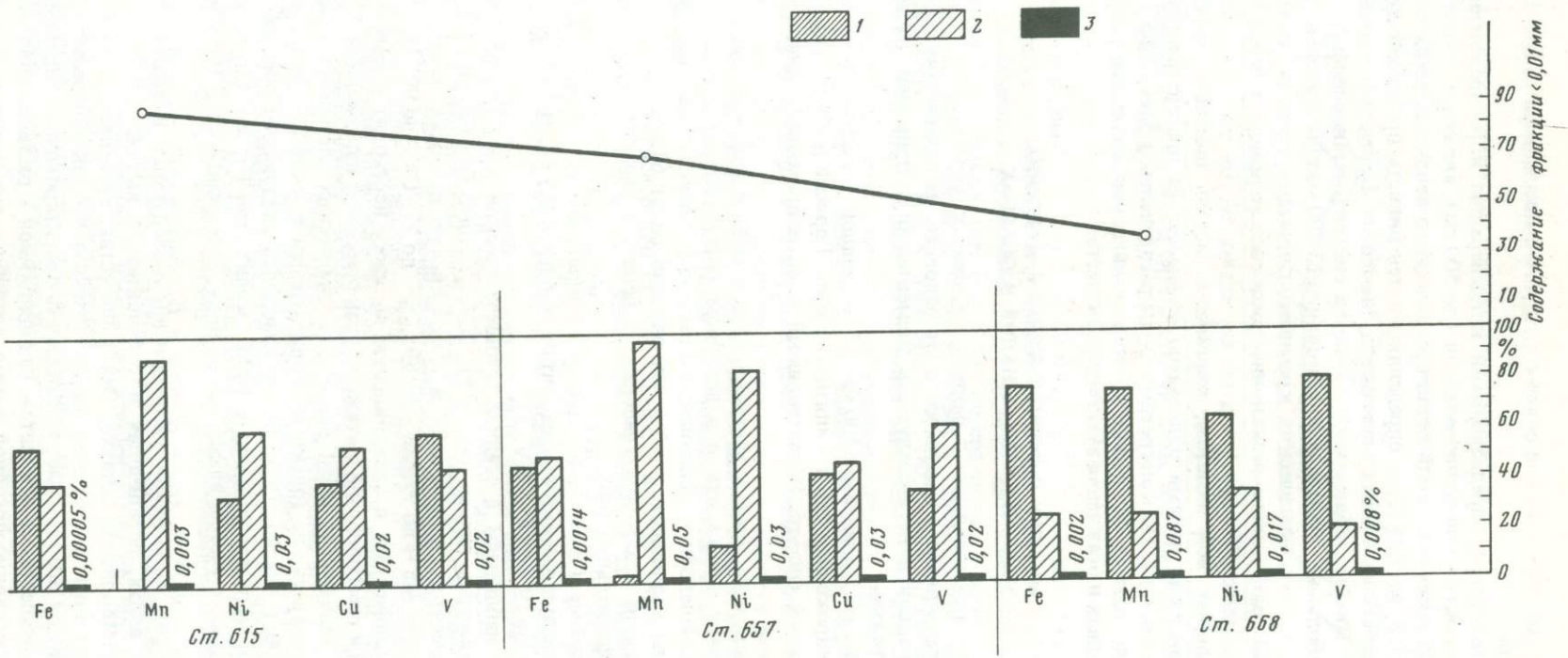
Железо, марганец, медь, никель, ванадий и другие элементы определяли как в нерастворимом остатке осадка, так и в исходном (натуральном) образце. Количество элементов, перешедших в солянокислую вытяжку, вычислялось по разности. Указанные анализы выполнены в образцах осадков со ст. 615, 657, 668 и 672, которые находятся на различном удалении от берега и характеризуют три различных литолого-фациальных типа.

Полученные данные (табл. 5, 6) свидетельствуют, что из осадков прибрежной ст. 668 в солянокислую вытяжку переходит от 16,6 до 26,3% Fe, от 16,5 до 26,2% Mn, от 34,5 до 42% Ni, от 19,7 до 45,3% V.

Иную картину наблюдаем в осадках гемипелагической зоны (ст. 657, 672) и в красных глубоководных глинах (ст. 615). Здесь количество Fe, Mn, Cu, Ni, V и других микроэлементов, перешедших в солянокислую вытяжку, может увеличиваться: Fe – до 53%; Mn – до 99; Ni – до 89; Cu – до 77; Co – до 90; Mo – до 87%. В значительных количествах в солянокислую вытяжку переходят и менее подвижные V и Cr. Галий и германий этой вытяжкой практически не извлекаются.

При изучении подвижных форм различных химических элементов иловых вод существенно рассмотреть не только их концентрации в растворе, но и количества в пересчете на 100 г осадка. Пересчет производился следующим образом: осадок естественной влажности принимался за 100%; количество Fe, Mn, Cu, Ni в иловой воде пересчитывалось с учетом влажности на воду, содержащуюся в 100 г натурального осадка.

В табл. 6 и на рис. 10 показано распределение исследуемых элементов, содержащихся в иловых водах, перешедших в солянокислую вытяжку и оставшихся в минеральном нерастворимом остатке. Эти количества элементов сопоставлены с валовым их содержанием в исходном осадке. Сознавая, что такой пересчет приблизителен, считаем, что он все-таки дает возможность ориентировочно представить соотношение между количествами элементов, находящимися в растворе (иловые воды), в потенциально реакционноспособной форме, способной переходить в солянокислую



Р и с. 10. Содержание Fe, Mn, Ni, Cu, V в минеральном нерастворимом остатке (*1*), солянокислой вытяжке (*2*) и в иловых водах (*3*) (% от валового содержания в осадках), а также фракции $<0{,}01$ мм (*4*), % от валового содержания в осадках

Таблица 5

Содержание элементов в осадке (I), минеральном нерастворимом остатке (II) и в солянокислой вытяжке (III)

Номер станции	Горизонт, см	Fe			Mn			Cu			Ni			Co		
		%						10^{-4} %								
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
615	0–17	5,87	3,03	2,84	0,44	0,04	0,40	170	40	130	106	31	75	50	5	45
615	50–80	6,62	3,86	2,76	0,50	0,04	0,46	188	104	84	98	35	63	58	6	52
615	270–280	6,47	3,91	2,56	0,48	0,03	0,45	206	104	102	92	40	52	58	6	52
619	0–2	6,17	3,71	2,46	0,52	0,04	0,48	155	54	101	98	40	58	50	6	44
657	0–5	4,81	2,25	2,56	4,40	0,04	4,36	96	53	43	243	25	218	25	3	22
657	5–10	4,96	2,42	2,54	4,40	0,04	4,36	–	–	–	200	30	170	24	4	20
672	10–25	4,51	2,69	1,82	0,15	0,05	0,10	118	64	54	150	57	93	24	6	18
672	100–110	4,66	3,02	1,64	0,15	0,04	0,11	110	51	59	136	43	93	30	7	23
672	200–210	3,31	2,79	0,52	0,19	0,04	0,15	200	72	128	220	40	180	32	5	27
672	515–530	3,61	3,01	0,60	0,14	0,04	0,10	92	52	40	–	–	–	21	7	14
668	5–25	3,31	2,44	0,87	0,066	0,055	0,011	–	–	–	29	19	10	11	10	1
668	120–150	3,31	2,76	0,55	0,066	0,055	0,011	–	–	–	33	19	14	11	10	1

Таблица 5 (окончание)

Номер станции	Горизонт, см	Mo			V			Cr			Ga			Ge		
		10^{-4} %						10^{-4} %								
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
615	0–17	3,8	0,7	3,1	132	86	46	86	79	7	18	16	2	1,8	1,8	Не обн.
615	50–80	3,9	0,7	3,2	160	96	64	130	113	17	21	20	2	1,0	1,0	"
615	270–280	5,3	1,6	3,7	161	100	61	120	101	19	20	20	Не обн.	1,6	1,5	"
619	0–2	3,5	0,5	3,0	135	89	46	96	81	15	18	19	"	1,9	2,0	"
657	0–5	23,0	3,0	20	168	57	111	60	27	33	13	14	"	1,0	1,1	"
657	5–10	14,3	3,7	10,6	145	60	85	51	33	18	10	11	"	1,0	1,2	"
672	10–25	–	–	–	108	63	45	45	31	14	20	19	1	1,5	1,4	"
672	100–110	2,9	0,9	2,0	145	83	62	51	36	15	19	20	Не обн.	2,0	1,9	0,1
672	200–210	3,4	1,6	1,8	–	–	–	–	–	–	19	17	2	1,2	1,1	0,1
672	515–530	3,1	0,8	2,3	111	75	36	45	31	14	16	18	Не обн.	–	–	–
668	5–25	–	–	–	71	57	14	68	49	19	20	22	"	1,6	1,2	0,4
668	120–150	–	–	–	95	52	43	78	49	29	26	25	1	1,4	1,6	Не обн.

Примечание. Определение элементов в осадке и минеральном нерастворимом остатке проведено в спектральной лаборатории ГИН АН СССР под руководством И.Ю. Лубченко.

Таблица 6

Содержание элементов в минеральном нерастворимом остатке, солянокислой вытяжке и в иловых водах

Номер станции	Горизонт, см	Влажность, %	Fe				Mn				Cu	
			I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
615	0–17	64,1	2,11 / 100	1,09 / 52,0	1,02 / 48,0	1,3 / 0,06	0,16 / 100	0,01 / 6,0	0,15 / 94,0	6,4 / 4,0	0,0061 / 100	0,0014 / 23,0
	50–80	53,4	3,11 / 100	1,81 / 58,0	1,30 / 42,0	1,1 / 0,04	0,23 / 100	0,02 / 9,0	0,21 / 91,0	3,2 / 1,4	0,0088 / 100	0,0048 / 54,0
	270–280	59,5	3,59 / 100	1,56 / 60,0	1,03 / 40,0	1,2 / 0,05	0,19 / 100	0,02 / 10,0	0,17 / 90,0	–	0,0082 / 100	0,0042 / 51
619	0–2	65,5	2,16 / 100	1,29 / 60,0	0,87 / 40,0	1,3 / 0,06	0,18 / 100	0,02 / 11,0	0,16 / 89,0	4,6 / 2,6	0,0054 / 100	0,0019 / 35,0
657	0–5	78,5	1,06 / 100	0,50 / 47,0	0,56 / 53,0	1,5 / 0,14	0,97 / 100	0,01 / 1,0	0,96 / 99,0	300 / 31,0	0,0021 / 100	0,0012 / 57,0
	5–20	77,0	1,09 / 100	0,53 / 49,0	0,56 / 51,0	1,5 / 0,14	0,97 / 100	0,01 / 1,0	0,96 / 99,0	690 / 71,0	0,0021 / 100	0,0006 / 30,0
672	10–25	72,0	1,26 / 100	0,75 / 59,0	0,51 / 41,0	1,4 / 0,11	0,04 / 100	0,01 / 24,8	0,03 / 74,0	480 / 1200	0,0033 / 100	0,0018 / 54,0
	100–110	67,5	1,53 / 100	1,00 / 65,0	0,53 / 35,0	1,3 / 0,08	0,05 / 100	0,01 / 19,3	0,04 / 80,0	350 / 700	0,0036 / 100	0,0017 / 47,0
	200–210	63,3	1,22 / 100	1,03 / 84,0	0,19 / 16,0	1,3 / 0,11	0,07 / 100	0,01 / 13,4	0,06 / 86,0	380 / 600	0,0074 / 100	0,0027 / 36,0
	515–530	64,2	1,33 / 100	1,11 / 83,0	0,22 / 17,0	1,3 / 0,10	0,05 / 100	0,01 / 19,3	0,04 / 80,0	370 / 700	0,0034 / 100	0,0019 / 56,0
668	5–25	64,0	1,13 / 100	0,88 / 73,7	0,25 / 26,3	22,0 / 1,9	0,024 / 100	0,020 / 73,7	0,004 / 26,2	21 / 87	–	–
	120–150	60,5	1,32 / 100	1,10 / 83,4	0,22 / 16,6	3,6 / 0,23	0,026 / 100	0,022 / 83,4	0,004 / 16,5	19 / 72	–	–

Таблица 6 (окончание)

Номер станции	Горизонт, см	Влажность, %	Cu		Ni				V			
			III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
615	0–17	64,1	0,0047 77,0	1,9 0,03	0,0038 100	0,0011 29,0	0,0027 71,0	–	0,0048 100	0,0031 64	0,0017 36,0	–
	50–80	53,4	0,0040 46,0	1,4 0,02	0,0046 100	0,0016 35,0	0,0030 65,0	1,4 0,03	0,0075 100	0,0045 60,0	0,0030 40,0	1,3 0,02
	270–280	59,5	0,0040 49,0	0,6 0,007	0,0037 100	0,0016 43	0,0021 57,0	–	0,0064 100	0,0040 62,0	0,0024 38,0	–
619	0–2	65,5	0,0035 65,0	1,0 0,02	0,0034 100	0,0014 41,0	0,0020 59,0	–	0,0047 100	0,0031 66,0	0,0016 34,0	–
657	0–5	78,5	0,0009 43,0	1,6 0,08	0,0053 100	0,0006 11,0	0,0047 89,0	1,2 0,03	0,0037 100	0,0013 35,0	0,0024 65,0	0,6 0,02
	5–20	77,0	0,0015 70,0	–	0,0044 100	0,0007 16,0	0,0037 84,0	–	0,0032 100	0,0013 40,0	0,0019 60,0	–
672	10–25	72,0	0,0015 46,0	1,1 0,03	0,0042 100	0,0016 38,0	0,0026 62,0	1,4 0,03	0,0030 100	0,0018 60,0	0,0012 40,0	1,6 0,05
	100–110	67,5	0,0019 53,0	1,7 0,05	0,0045 100	0,0014 31,0	0,0031 69,0	–	0,0048 100	0,0028 58,0	0,0020 42,0	–
	200–210	63,3	0,0047 64,0	2,2 0,03	0,0081 100	0,0015 18,0	0,0066 81,0	0,4 0,005	–	–	–	–
	515–530	64,2	0,0015 44,0	–	0,0038 100	0,0016 42,0	0,0022 58,0	0,6 0,02	0,0041 100	0,0028 68,0	0,0013 32,0	0,7 0,02
668	5–25	64,0	–	–	0,0029 100	0,0019 65,5	0,0010 34,5	0,5 0,017	0,0071 100	0,005 80,3	0,0014 19,7	0,6 0,008
	120–150	60,5	–	–	0,0033 100	0,0019 58,0	0,0014 42,0	0,5 0,015	0,0095 100	0,0052 54,7	0,0043 45,3	0,6 0,006

Примечание. Все данные приведены в пересчете на влажный (натуральный) осадок. I – Валовое содержание; II, III – соответственно содержания в минеральном нерастворимом остатке и в солянокислой вытяжке; в числителе – количество элемента в г на 100 г осадка, в знаменателе – в % от валового содержания в осадке; IV – содержание в иловых водах; в числителе – в мкг на 100 г осадка, в знаменателе – для Fe и Mn в $\% \cdot 10^{-4}$, для Cu, Ni и V в % от валового содержания в осадке.

вытяжку, и, наконец, в наиболее устойчивой труднорастворимой (обломочной) форме, остающейся в нерастворимом остатке.

По Н.М. Страхову и Э.С. Залманзон [1955] соотношение между отдельными формами железа в осадках можно представить следующим образом:

$$Fe_{вал} = Fe^{2+}_{гидр} + Fe^{3+}_{раст} + Fe^{2+}_{раст} + Fe_{пир} + Fe_{обл}.$$

Железо пиритное ($Fe_{пир}$) так же, как и железо обломочное ($Fe_{обл}$), относится к труднорастворимым формам, не извлекаемым соляной кислотой. Эти формы железа остаются в нерастворимом остатке. Остальные три формы железа способны растворяться в 0,5 *N* соляной кислоте. Сюда входят карбонаты, в том числе и железистые, гидроокиси двух- и трехвалентного железа, гидротроилит, частично глауконит и легкорастворимые силикаты (хлорит и лептохлорит).

Марганец, по данным А.Г. Розанова и др. [1976], в изучаемых осадках Тихого океана находится в виде Mn^{2+} и Mn^{4+}. В осадках с окислительной средой основная форма марганца – Mn^{4+} в виде гидратированной реакционноспособной двуокиси $MnO(OH)_2$, которая целиком переходит в 0,5 *N* солянокислую вытяжку.

В иловых водах формы Fe, Mn, Cu, Ni и V зависят от физико-химических свойств самого элемента и окислительно-восстановительных условий среды. В восстановленных прибрежных осадках Fe и Mn в иловых водах находятся преимущественно в бикарбонатной форме; в окисленных глубоководных красных глинах, вероятно, в виде хлоридов и сульфатов. Медь и никель в иловых водах присутствуют также в виде сульфатов и хлоридов, а ванадий – в форме растворимых ванадатов, а также органических комплексных соединений.

По мере удаления от берега в пелагиаль по закону механической дифференциации [Страхов, 1962] содержание в осадке более тонких коллоидных и субколлоидных частиц увеличивается. Они уносятся в пелагиаль дальше, чем обломочные формы. Железо и марганец, мигрирующие в виде гидроокисей в коллоидной форме с адсорбированными на их поверхности микроэлементами, обогащают осадки пелагиали. На рис. 10 видно, что содержание фракций < 0,01 мм возрастает от берега к пелагиали с 37% (ст. 668) до 90% (ст. 615). В этом же направлении увеличивается количество растворимых в 0,5 *N* соляной кислоте гидроокислов железа и марганца с адсорбированными на их поверхности медью, никелем и ванадием. Так, в прибрежных осадках растворимые в соляной кислоте Fe и Mn составляют всего 26% от их валового содержания в осадках, а в глубоководных красных глинах ст. 615 гидроокисные формы Fe и Mn составляют уже 43 и 92% соответственно. Количества Fe, Mn, Cu, Ni, V, находящиеся в иловых водах, т.е. в истинных растворах, составляют незначительные доли процента от их валового содержания в осадке: Fe – от 0,00004 до 0,0019; Mn – от 0,003 до 1,2; Ni – от 0,005 до 0,03; Cu – от 0,007 до 0,08; V – от 0,006 до 0,05.

Как видим, содержание Fe, Mn, Cu, Ni, V в иловых водах невелико. Ничтожное количество исследуемых элементов в иловых водах есть результат непрерывно протекающего в них процесса новообразования минералов, который происходит в диагенезе осадков. Роль небольших количеств исследуемых элементов, содержащихся в иловых водах, в процессах образования аутигенных минералов и диагенеза определяется не их фактическим содержанием, а той высокой реакционной мобильностью, которая обеспечивает непрерывность течения реакций в жидкой фазе осадков. Если же представить непрерывность этих реакций на фоне геологического времени, то можно понять истинное значение иловых вод в процессе диагенеза.

ГЛАВА V

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ

Окислительно-восстановительные процессы диагенеза, 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 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.

Основные изменения минеральной составляющей осадков прямо или косвенно связаны с органическим веществом и происходят за счет энергии химических (а главным образом микробиологических) процессов деструкции и минерализации органического вещества осадков. Ведущая роль органического вещества в процессах раннего восстановительного диагенеза неоднократно подчеркивалась Н.М. Страховым [1953, 1962, 1972, 1976].

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СЕДИМЕНТОГЕНЕЗЕ

Интенсивные исследования последних лет позволили создать общую схему распределения органического вещества в ходе осадкообразования в морях и океанах [Романкевич, 1977]. Этот вопрос подробно рассмотрен также Н.М. Страховым [1976, 1978а]. Существующий в настоящее время характер распределения органического вещества в осадках наблюдался очень давно. Анализ кернов глубоководного бурения показывает, что в основных чертах распределение органического вещества не меняется по крайней мере с миоцена [Геодекян и др., 1978].

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, 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 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 нерастворимых гуминов.

Разложение групп органического вещества в седиментогенезе происходит с различной скоростью. Лучше всего это проявляется на содержании белковой составляющей, хуже всего – у углеводов. Вещества липидной природы занимают проме-

Таблица 1

Средний групповой состав органического вещества планктона, взвеси и осадков (по данным Е.А. Романкевича [1977])

Группа органического вещества	Содержание, % от органического вещества				
	фитопланктон	зоопланктон	взвесь	терригенные осадки окраин океана	пелагические красные глины
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

* Групповой состав углеводов дается в % от общего содержания углеводов.

жуточное положение. Представления о степени изменения группового состава органического вещества в седиментогенезе дает табл. 1, составленная по данным Е.А. Романкевича [1977].

В ходе осадкообразования не остается неизменным и элементный состав органического вещества. Состав исходного органического вещества приведен в табл. 2. В настоящее время, согласно данным А. Редфилда [Redfield et al., 1963], средний состав планктона принято описывать следующей формулой $C_{106}N_{16}P$. Вслед за Ф. Рихардсом [Richards, 1965] для описания процессов как аэробной, так и анаэробной минерализации органического вещества применяется так называемая стехиометрическая модель:

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 = 106CO_2 + 122H_2O + 16HNO_3 + H_3PO_4, \quad (1)$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53SO_4^{2-} = 106HCO_3^- + 53H_2S + 16NH_3 + H_3PO_4. \quad (2)$$

Приведенные уравнения описывают минерализацию органического вещества в аэробных и анаэробных условиях. При анаэробном разложении процесс бактериальной сульфатредукции является основным и 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 первого порядка. Скорости аэробной и анаэробной минерализации сопоставимы [Krause, 1959]. По данным Б.А. Скопинцева и др. [1964, 1976], 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. Рихардсом стехиометрическая модель, казалось бы, открывает большие возможности в изучении процессов минерализации органического вещества в водной толще и в осадках. Однако имеются существенные осложняющие моменты,

Таблица 2

Элементный состав некоторых организмов (по данным О.К. Бордовского [1964] с добавлениями)

Организм	Зола	C	N	P	C	N	P	Весовое отношение		Атомное отношение при P = 1	
	% от сухого веса				% от органического вещества			C/P	C/N	C/P	N/P
Диатомовые водоросли	57,81	18,68	2,49	0,60	44,3	5,9	1,4	31,1	7,5	82	9,3
Перидиниевые водоросли	5,2	33,49	4,61	0,57	35,3	4,9	0,6	58,8	7,3	155	18,4
Копеподовый зоопланктон	10,1	45,52	9,96	1,03	50,6	11,1	1,1	44,2	4,6	121	22,6
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	–	–

затрудняющие ее использование. Давно замечено, что C-, N- и P-составляющие органического вещества проявляют различную устойчивость при 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 отношения N/C. Все эти факты говорят о более интенсивной минерализации и деструкции фосфорных и азотных составляющих органического вещества в сравнении с углеродом.

В силу указанных причин органическое вещество, попадающее на дно и участвующее затем в диагенетических окислительно-восстановительных процессах, изменяется тем значительнее, чем больше времени занимает процесс седиментации. Поскольку при процессах седиментации в морской воде происходит 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 P и N) состава. Для органического вещества таких осадков с поправкой на минерализацию в наддонной воде принимается следующий состав: $(CH_2O)_{106}(NH_3)_9(H_3PO_4)_{0,2-0,7}$ [Almgren et al., 1974; 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 происходит в аэробных условиях за счет растворенного кислорода наддонной воды и при высоких положительных значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh $\sim$ +0,4 в). На поверхности дна при отсутствии стагнации в придонных водах продолжается минерализация органического вещества в аэробных условиях. Можно предположить, что именно в поверхностных слоях 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 [Беляев и др., 1976]. По оценкам Е.А. Романкевича [1977], в результате процессов деструкции и окисления в поверхностном слое теряется 91–97% органического вещества, достигающего дна. В итоге, только $<$ 1% (0,4%, или

85 млн. т $C_{орг}$ в год, по оценке Е.А. Романкевича) органического вещества, ежегодно продуцируемого в океане и поступающего с суши, захороняется в осадках. Основная масса его растворяется и окисляется в процессах седиментогенеза, значительная часть – в процессах 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 растворенного в воде кислорода. При этом продукты распада и минерализации органического вещества пополняют запасы биогенных элементов в наддонной воде морей и океанов.

СООТНОШЕНИЕ АЭРОБНОГО И АНАЭРОБНОГО РАСПАДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДИАГЕНЕЗЕ

Совершенно иначе соотносятся процессы аэробной и анаэробной минерализации органического вещества в толще осадков; здесь основная масса органического вещества претерпевает распад в анаэробных условиях. Причиной этого является неравномерное распределение органического вещества в осадках океана (табл. 3).

Данные табл. 3 наглядно демонстрируют неравномерное распределение процентных содержаний и абсолютных масс органического вещества в голоценовых осадках океана. Более двух третей 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 показывают, что при таком содержании углерода органического вещества восстановительные процессы в осадках не происходят. Эти осадки сохраняют окислительную обстановку на всю исследованную толщу; величина Eh изменяется мало и остается предельно высокой (+0,5 ÷ +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 активны нитрифицирующие аэробные микроорганизмы [Pamatmat, 1973; Müller, 1975]. Кроме того, в твердой фазе осадков имеется 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 значение 0,5% [Волков и др., 1973; Rozanov, 1978]. При более высоких концентрациях органического вещества в осадках наблюдаются уже следы начала восстановительных процессов, показывающие, что кислород в иловой воде 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) и Индийского океана восстановительный процесс иногда наблюдается и при меньших концентрациях $C_{орг}$ [Волков и др., 1975, 1977; Жабина и др., 1979]. 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 к тому, что абсолютная масса осадков, отлагающаяся здесь, составляет только ~9% от общей массы осадочного материала, поступающего на дно, а масса органического вещества равна ~2,5% от общей его массы, захораниваемой в осадках (см. табл. 3). По данным Е.А. Романкевича [1977], в осадках центральных частей ложа океанов захоронается: в Тихом ~3,2%, в Атлантическом ~13% $C_{орг}$ от общего его количества, погребаемого в осадках океанов.

Таблица 3

Накопление $C_{орг}$ в современных осадках Мирового океана [Гершанович и др., 1974]

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь, км²	Средняя мощность голоценового слоя осадков, м	Среднее содержание $C_{орг}$, %	Масса $C_{орг}$ в осадках, т
Шельф	$26{,}7 \cdot 10^6$	0,8	0,7	$22{,}4 \cdot 10^{10}$
Материковый склон и его подножие	$76{,}5 \cdot 10^6$	1,5	1,3	$195{,}0 \cdot 10^{10}$
Ложе океана	$257{,}0 \cdot 10^6$	0,05	0,3	$5{,}4 \cdot 10^{10}$

Все эти оценки имеют приближенный и ориентировочный характер главным образом из-за недостаточной надежности абсолютных скоростей осадкообразования в пелагиали океанов [Страхов, 1978б]. Однако они дают верное представление о соотношении масс органического вещества и масштабов аэробного и анаэробного путей распада органического вещества в диагенезе современных осадков. Основная масса органического вещества (не менее 90% от общего) в диагенетических постседиментационных процессах претерпевает анаэробный распад и минерализацию.

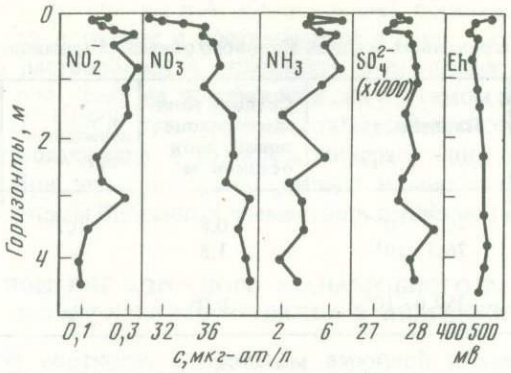
Аналогичные результаты получены и для осадков трансокеанского профиля. Аэробная минерализация органического вещества происходит на профиле только в пределах зоны глубоководных пелагических красных глин (зоны IVA и IVБ). Как показывают результаты расчетов приведенных абсолютных масс $C_{орг}$, в осадках профиля в указанных зонах захороняется только около 7% $C_{орг}$ об общей его массы [Волков и др., 1979]. Подавляющая часть органического вещества в осадках профиля претерпевает анаэробный распад.

Таким образом, окислительному аэробному распаду в осадках океана подвержена очень незначительная часть органического вещества. При ничтожных концентрациях ($< 0{,}3\%$ $C_{орг}$) в сильноокислительных условиях толщи пелагических осадков океана распад органического вещества не в состоянии изменить физико-химические условия 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 высшая степень метаморфизации еще в водной толще приводят к тому, что даже на поверхности пелагических глубоководных осадков (красные глины Северо-Западной и Северо-Восточной котловин Тихого океана) количество аэробной микрофлоры ничтожно [Беляев и др., 1976].

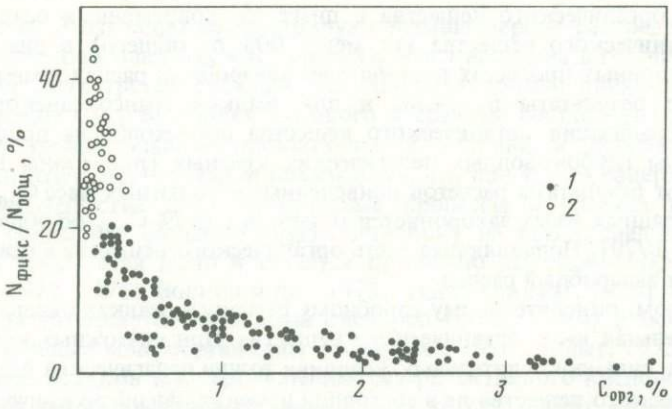
ПРЕВРАЩЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ АЭРОБНОМ РАСПАДЕ

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 глубокое преобразование. В групповом составе органического вещества преобладают гуминовые кислоты, а в нижних горизонтах колонок они исчезают, 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 водонерастворимые полисахариды (92–96%). В составе липидов преобладают малополярные, полярные почти отсутствуют.

Следует заметить, что сравнительное постоянство группового состава органического вещества по вертикали (кроме белковоподобных соединений) пелагических



Р и с. 1. Неорганические соединения азота, сульфаты и величина Eh в иловых водах колонки из центральной части Тихого океана (ст. 10132-1, глубина 5000 м) [Müller, 1975]



Р и с. 2. Зависимость содержания аммонийного азота в решетке глинистых минералов ($N_{фикс}/N_{общ}$) от содержания углерода органического вещества в осадках континентального склона Северо-Западной Африки и центральных частей Тихого океана [Müller, 1975].

1 – Тихий океан; *2* – Атлантический океан

осадков наблюдается на фоне значительного уменьшения содержания органического вещества с глубиной в толще осадков. Это уменьшение наиболее резко выражено в самых верхних слоях (5–10 см), иногда продолжается до горизонта 50 см. Сравнение содержания $C_{орг}$ в поверхностном слое с содержанием $C_{орг}$, средневзвешенного по колонкам, показывает, что в верхних горизонтах окисленных осадков минерализуется до 50–75% органического вещества, поступающего в эти 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 превращения 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 увеличения общей щелочности иловых вод, как правило, не наблюдается. Значительно чаще в этих осадках обратный эффект – уменьшение щелочности иловых вод, сопровождаемое уменьшением величины pH. Объяснение происходящих явлений дано С.В. Бруевичем [1973].

По мнению С.В. Бруевича, причинами понижения щелочного резерва являются кислая природа гидратированной двуокиси марганца и адсорбция карбонатного

Таблица 4

Характеристика различных типов иловых вод, содержащихся в океанских осадках разного типа [Шишкина, 1972]

Характеристика химического состава иловых вод	Тип воды					
	морской ($Cl-Na-SO_4-Mg$)			хлоридно-щелочной*	хлоридно-натрий-кальциевый*	
	океанские осадки			морские осадки		морская вода наддонная
	красные глины	известковые	глинистые	глинистые, диатомовые, обогащенные органическим веществом	новоевксинские глины	
Общая минерализация, г/кг	35	35	35	35	15	35
Cl^-/Br^-	280–303	282–306	275–300	249	266	293
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
Na^+/Cl^-	0,553–0,570	0,560–0,581	0,561–0,574	0,559	0,468	0,555
K^+/Cl^-	0,022–0,031	0,020–0,030	0,024–0,028	0,022	0,004	0,020
NH_4^+, мг/кг	0,5–3,0	0,3–3,9	3,6	52,0	91,7	0,5
Ca^{2+}/Cl^-	0,019–0,023	0,017–0,024	0,019–0,022	0,014	0,104	0,021
Mg^{2+}/Cl^-	0,059–0,065	0,056–0,066	0,057–0,067	0,060	0,031	0,067
Na^+/K^+	18–28	19–29	20–23	26	117	28
Ca^{2+}/Mg^{2+}	0,30–0,36	0,27–0,38	0,30–0,35	0,23	3,26	0,31

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

иона (CO_3^{2-}) гидроокисями железа, марганца и коллоидными минералами глин. При адсорбции бикарбонатов иловой воды, когда щелочность резко понижается (до величин < 1 мг-экв/л против 2,5 в придонных слоях воды), величина pH также падает до 7 и ниже, так как адсорбция сопровождается выделением свободного углекислого газа, т.е. адсорбируется не HCO_3^-, а CO_3^{2-}.

Разложение органических соединений фосфора в условиях окислительной среды пелагических осадков также не приводит к увеличению его содержания в иловых водах. Во-первых, реакционноспособный органический фосфор если и поступает в глубоководные пелагические осадки океана, то в мизерных, исчезающе малых количествах. Во-вторых, выделяющийся в иловую воду фосфат-ион сразу же связывается гидроокисью железа, в изобилии присутствующей в этих осадках. Данные по содержанию фосфата в иловых водах пелагических окисленных осадков показывают, что его концентрация сопоставима с содержанием или ниже его в придонных водах [Валяшко и др., 1973; Волков и др., 1974; Berner, 1973; см. также гл. IV настоящей книги].

Интересные данные получены в последнее время для соединений азота в пелагических окисленных осадках и иловых водах [Müller, 1975, 1977]. По этим данным, в пелагических окисленных осадках в составе иловых вод основной формой азота являются нитраты, нитриты обнаруживаются в незначительных количествах, аммоний присутствует в переменных количествах (рис. 1). Присутствие нитратов в иловых водах окисленных осадков отмечалось и ранее [Тихий океан. Химия, 1966; Rittenberg et al., 1955], однако П. Мюллер впервые приводит систематический материал, позволяющий проследить динамику поведения соединений азота в толще окисленных осадков.

При исследованиях 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 аммоний, 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 Африки, обогащенных органическим веществом. В балансе соединений валового азота в окисленных осадках Тихого океана фиксированный аммонийный азот, входящий в решетку глинистых минералов, составляет от 20 до 45% (рис. 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 аммония из решетки глинистых минералов (в основном из иллита) в результате обмена на калий иловой воды. По-видимому, такое решение не бесспорно, так как по вертикали колонок уменьшается содержание как фиксированного, так и органического азота. Нитриты и нитраты в иловых водах появляются в результате окисления аммиака при участии бактерий-нитрификаторов по следующей двухступенчатой схеме:

$$NH_4^+ + OH^- + 1{,}5O_2 \rightarrow NO_2^- + H^+ + 2H_2O,$$
$$NO_2^- + 0{,}5O_2 \rightarrow NO_3^-$$
$$NH_4^+ + OH^- + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + H^+ + 2H_2O$$

Процесс окисления аммония до нитратов подразумевает присутствие в толще пелагических окисленных осадков океана свободного кислорода и нитрифицирующих микроорганизмов в активном состоянии.

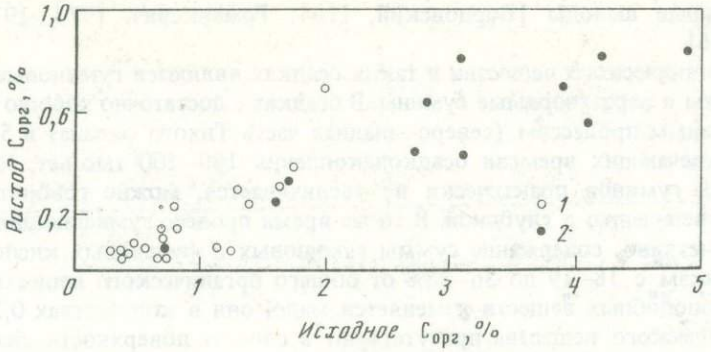
Из минеральных форм биогенных элементов только соединения азота (аммоний) имеют во всей толще окисленных отложений более высокое содержание в иловых водах (в том числе и поверхностных горизонтов), чем в наддонной воде. Следует отметить, однако, что даже в окисленных осадках поверхностные слои имеют значительно большие 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. 4), присущий наддонной воде океана.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ АНАЭРОБНОМ РАСПАДЕ

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%, а в некоторых случаях несколько больше, распад и минерализация его в осадках имеют принципиально другое значение и приводят к коренным 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, вероятно, не так.

Оценка расхода органического вещества в ходе диагенетического распада производится различными методами. В первом оценивается убыль содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в нижних горизонтах исследуемых осадков по сравнению с содержанием в



Р и с. 3. Расход углерода органического вещества на восстановительный процесс в диагенезе в зависимости от исходного содержания $C_{орг}$ в осадках трансокеанского профиля

Данные: *1* – Н.М. Страхова [1972]; *2* – А.Г. Розанова и др. [1976]

поверхностном слое, принимаемым за исходное [Лисицын, 1955; Старикова, 1956; Emery, Rittenberg, 1952]. Такой прием подразумевает, что условия осадкообразования и исходная концентрация органического вещества во время отложения исследуемых осадков не изменялись. Очевидно, это не всегда так, и в этом слабость указанного способа.

Другой метод, 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; см. также гл. II]. Этот способ, учитывающий изменения поступления органического вещества во времени, является более корректным. Однако и он не лишен недостатков, так как не применим к окисленным пелагическим отложениям. Кроме того, он подразумевает стехиометрию в расходе органического вещества на восстановительный процесс, что, видимо, дает заниженные результаты.

Оба способа расчета расхода органического вещества в диагенезе осадков дают сравнительно близкие результаты. Так, по данным К. Эмери и С. Риттенберга, для прибрежных осадков Калифорнии в верхнем метре отложений в среднем распадается до 50% органического вещества [Emery, Rittenberg, 1952]. По Н.Д. Стариковой, для осадков Берингова моря в верхнем метре 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, полученным методом Страхова, затраты органического вещества составляют от 18 до 46%. По Н.М. Страхову [1972], расход $C_{орг}$ на восстановительный 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. На рис. 3 приведены данные для восстановленных осадков Тихого океана, полученные Н.М. Страховым [1972] и А.Г. Розановым и др. [1976] (см. гл. II). Хорошая положительная корреляция между исходным содержанием органического вещества и расходом его на восстановительные процессы, протекающие в диагенезе, позволяет сделать вывод, что только часть исходного органического вещества имеет лабильный, способный к диагенетическим изменениям характер, причем содержание ее в исходном органическом веществе относительно постоянно.

Изучение изменения группового состава органического вещества в осадках окраин океана, содержащих повышенное количество $C_{орг}$, позволяет сделать сле-

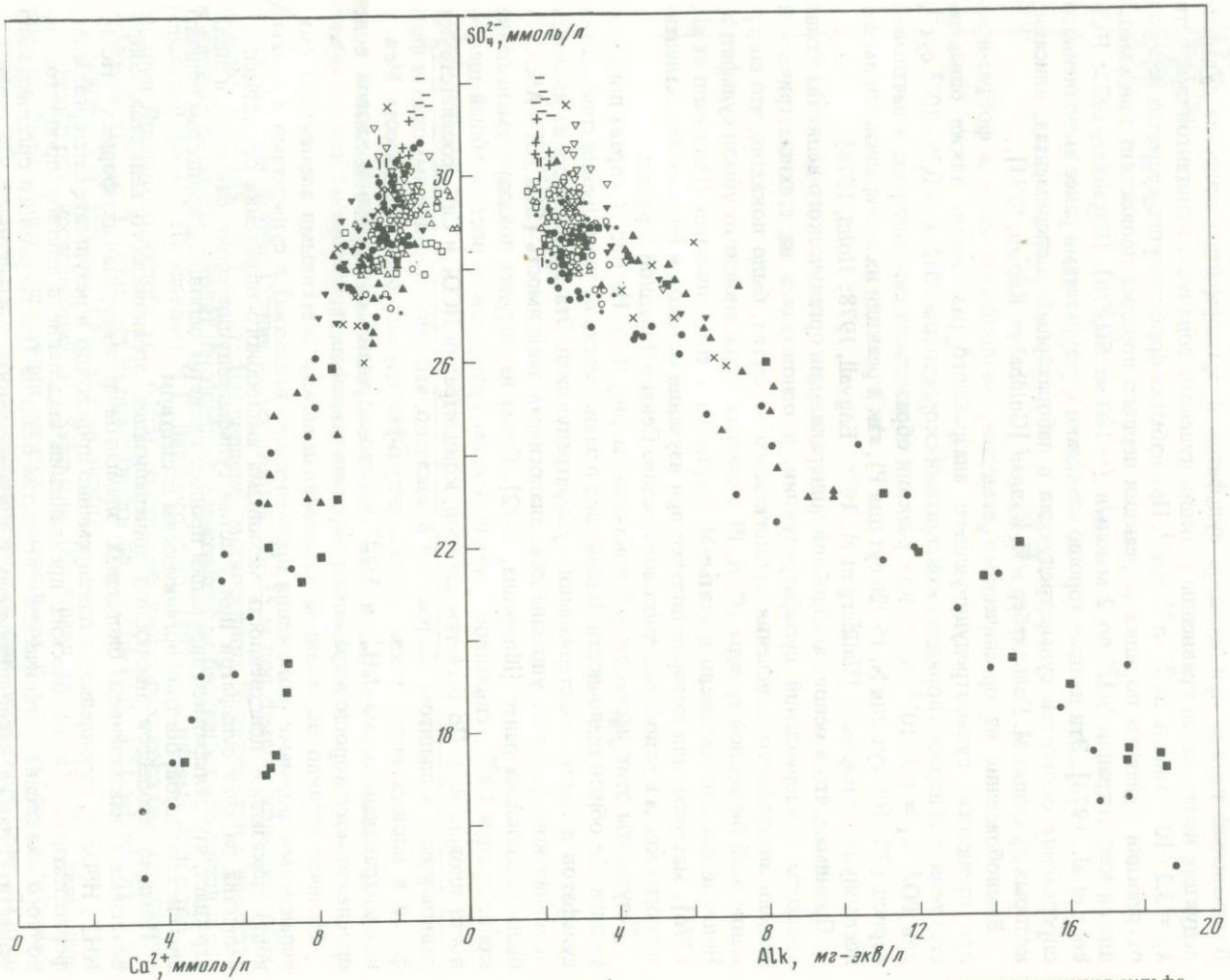
дующие основные выводы [Бордовский, 1964; Романкевич, 1974, 1976, 1977; Артемьев, 1976].

Основой органического вещества в таких осадках являются гуминовые (и фульвовые) кислоты 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. В то же время 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 в слое от поверхности дна до горизонтов 6–8 м. Сумма аминокислот в составе органического вещества вниз по колонкам отчетливо уменьшается. С этим, видимо, связано и увеличение с углублением в толщу осадков отношения C/N в составе органического вещества. Общей закономерностью распределения углеводов в колонках осадков является уменьшение их по вертикали. Наиболее резкое падение содержания углеводов происходит в слое верхних 50–100 см осадков. Основу углеводов составляют водонерастворимые 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 примерно в 1,5 раза. Общее направление превращения липидов – увеличение в их составе нейтральных и малополярных соединений.

В восстановленных осадках, обогащенных органическим веществом, наблюдается следующий ряд уменьшения лабильности отдельных групп органического вещества: углеводы → аминокислоты → липиды → гуминовые кислоты → гумины [Романкевич, 1976].

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 связано с именем С.В. Бруевича. Начиная с работ по изучению осадков Каспийского моря, выполненных в 30-х годах [Бруевич, Виноградова, 1940а, б], исследования иловых вод были направлены в первую очередь на изучение биогенных элементов (минеральные формы C, N, P и Si). Позже, в 50-х годах, под руководством С.В. Бруевича были начаты систематические исследования элементов основного солевого состава и органического вещества иловых вод. К настоящему времени накоплен большой фактический материал, который в части основного солевого состава иловых вод, метаморфизации его в диагенезе и типизации обобщен О.В. Шишкиной [1972]. Не имея возможности подробно разобрать работы по изучению закономерностей распределения биогенных элементов в иловых водах, следует отметить, что наибольший вклад здесь внесен Е.Д. Зайцевой [Бруевич, Зайцева, 1964; Зайцева, 1954а, б, 1959]. В результате проведенных исследований установлено: иловые воды даже поверхностных слоев осадков значительно обогащены биогенными элементами и растворенным органическим веществом по сравнению с наддонной морской водой; степень обогащения в общем связана с содержанием органического вещества в твердой фазе осадков. Эти явления объясняются распадом и деструкцией органического вещества осадков в анаэробной среде.

При изучении метаморфизации основного солевого состава выяснено, что основным процессом, вызывающим 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 (2). Возрастание общей щелочности (следовательно, и концентрации иона CO_3^{2-} в растворе иловой воды) приводит к выпадению $CaCO_3$ и уменьшению содержания Ca^{2+} в иловой воде. Именно в этих процессах заключена сущность превращения иловой воды морского типа в воду хлоридно-щелочного типа, характеристика которой приведена в табл. 4.



Р и с. 4. Изменение общей щелочности (Alk) и содержания кальция в иловых водах с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [Hartmann et al., 1976]

В последние годы выполнены работы, позволяющие глубже проникнуть в механизм анаэробной минерализации органического вещества в ходе диагенеза осадков окраин океана и морей.

Изучение кинетики анаэробного распада органического вещества проводилось in situ в экспериментальных боксах, устанавливаемых на дне [Schippel et al., 1973]. Установлено, что бактериальная редукция сульфатов хорошо описывается уравнением реакции первого порядка с константой скорости $k_1 = 0{,}89 \cdot 10^{-2}$ сут$^{-1}$. В начальный период при избытке сульфатов и органического вещества сульфатредукция подчиняется уравнению реакции нулевого порядка с константой скорости $k_0 = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$ ммоль $SO_4^{2-} \cdot$л$^{-1} \cdot$ сут$^{-1}$. При избытке органического вещества переход от реакции нулевого порядка к реакции первого порядка происходит при уменьшении концентрации SO_4^{2-} до 2 ммоль/л ($\sim$ 180 мг SO_4^{2-}/л) [Bagander, 1977; Hallberg et al., 1976]. Эти данные хорошо совпадают с результатами ранее выполненного определения скоростей сульфатредукции в лабораторных экспериментах, описание которых приводят М. Гольдхабер и И. Каплан [Goldhaber, Kaplan, 1974].

Высвобождение из органического вещества аммонийного азота и фосфат-иона при процессах сульфатредуцирующего анаэробного разложения также описывается реакцией первого порядка с константами скорости для NH_4^+ $k_1 = 0{,}29 \cdot 10^{-2}$ сут$^{-1}$, для PO_4^{3-} $k_1 = 1{,}9 \cdot 10^{-2}$ сут$^{-1}$. Как реакции образования сероводорода в начальный период (70–100 сут для N, 15–20 сут для P), так и реакции их минерализации имеют псевдонулевой порядок [Hallberg et al., 1976; Engvall, 1978; Holm, 1978].

Принимая, что в основе анаэробной минерализации органического вещества лежат процессы бактериальной сульфатредукции, и основываясь на стехиометрической модели анаэробного окисления органического вещества, было показано, что содержание всей биогенной триады (C, N, P) в иловых водах зависит от убыли сульфатов. Более полно это изложено в статье М. Хартмана с сотрудниками [Hartmann et al., 1976], материал для которой получен при изучении осадков и иловых вод Атлантического океана в районе материкового склона Северо-Западной Африки.

Результаты этих исследований показаны на рис. 4–6. На рис. 4 справа показано увеличение общей щелочности иловых вод в зависимости от уменьшения содержания 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 [Шишкина, 1972]. Слева на рисунке показано уменьшение концентрации Ca^{2+}, связанное с уменьшением сульфатов и ростом общей щелочности иловых вод. По расчетам авторов, концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} соответствуют равновесию с кальцитом. На рис. 5 и 6 показано, что концентрация аммония и фосфатов в иловых водах также связана с сульфатредуцирующим процессом. Между концентрациями ионов NH_4^+ и PO_4^{3-} и концентрацией сульфатов в иловой воде прослеживается хорошо выраженная обратная зависимость.

Наличие хорошо выраженной взаимосвязи между биогенными элементами (минеральными формами разложения органического вещества) и сульфатами в иловых водах доказывает действенность механизма анаэробного окисления органического вещества за счет сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий и подтверждает, что сульфатредуцирующий процесс является основным процессом раннего диагенеза осадков, богатых органическим веществом.

Помимо процессов анаэробной минерализации органического вещества, сопровождаемых накоплением биогенных элементов в минеральных формах (HCO_3^-, NH_4^+, HPO_4^{2-}), параллельно и одновременно происходит в результате бактериальных, ферментативных и химических превращений выделение в раствор продуктов неполного окисления органического вещества осадков (растворенного органического вещества), также накапливающегося в иловых водах анаэробных осадков. О масштабах этого процесса для иловых вод восстановленных осадков Японского желоба можно судить по данным Н.Д. Стариковой и др. [1974]. В этих осадках при содержании в поверхностных иловых водах 11,4 мг $C_{орг}$/л и 2,6 мг $N_{орг}$/л их количества по вертикали отложений быстро возрастают и на горизонте $\sim$6,5 м составляют 120 мг $C_{орг}$/л и 12,2 мг $N_{орг}$/л. Известны и еще более высокие концентрации $C_{орг}$ в иловых водах. По данным А. Ниссенбаума [Nissenbaum et al., 1972], в иловых

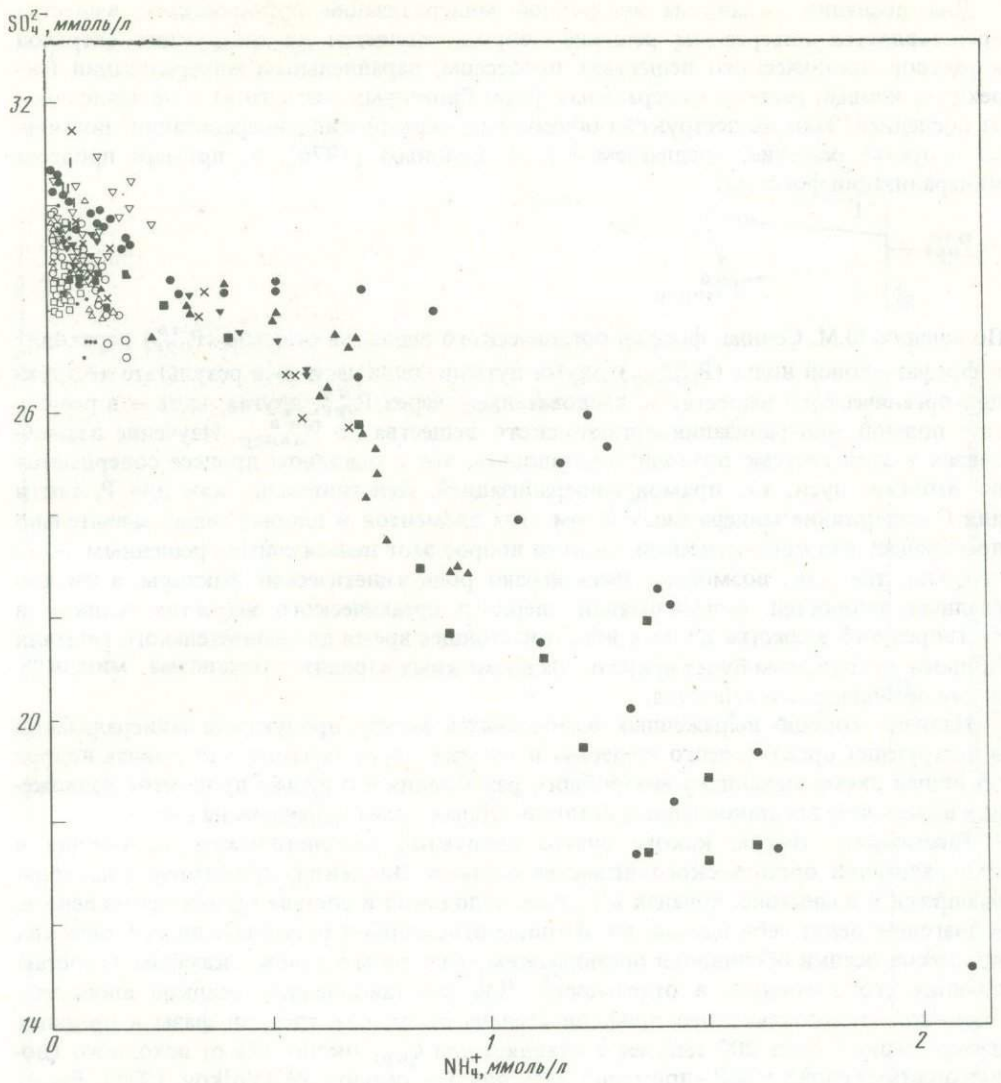
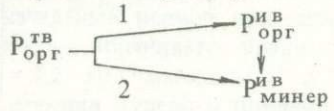


Рис. 5. Изменение содержания аммония в иловых водах в связи с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [Hartmann et al., 1976]

водах осадков залива Саанич на горизонтах 26–35 м под поверхностью дна обнаружено 146–148 мг $C_{орг}$/л. Накопление растворенного органического вещества в иловых водах происходит параллельно с накоплением биогенных элементов в минеральной форме. По данным М.Г. Валяшко и др. [1973], в иловых водах той же станции Японского желоба (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).

В результате исследований М. Хартмана [Hartmann et al., 1976] установлена хорошо выраженная корреляция между содержанием в иловых водах углерода органического вещества и углерода неорганического бикарбонатного (рис. 7). Одновременно (также 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 (рис. 8) с хорошим коэффициентом корреляции (r = +0,78). Можно с достаточной уверенностью предполагать и наличие связи между $N_{орг}$ и NH_4^+ в иловых водах восстановленных осадков, хотя она еще и не доказана.

Для познания механизма анаэробной минерализации органического вещества представляется интересным решение вопроса: является ли деструкция (переход в раствор органического вещества) процессом, параллельным минерализации (переход в иловый раствор минеральных форм биогенных элементов) и не зависящим от последней? Или же деструкция обязательно первый этап минерализации? Возможно и третье решение, предлагаемое Ю.М. Сениным [1976], на примере процесса минерализации фосфора:



По мнению Ю.М. Сенина, фосфор органического вещества осадков ($P^{тв}_{орг}$) переходит в фосфат иловой воды ($P^{ив}_{минер}$) двумя путями: одна часть – в результате деструкции органического вещества и, следовательно, через $P^{ив}_{орг}$, другая часть – в результате прямой минерализации органического вещества до $P^{ив}_{минер}$. Изучение взаимосвязей в этой системе позволило установить, что в основном процесс совершается по второму пути, т.е. прямой минерализацией. Действительно, как для P, так и для C содержание минеральных форм этих элементов в иловых водах значительно 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 до окончательного решения вопроса правильным будет принять оба возможных варианта механизма минерализации органического вещества.

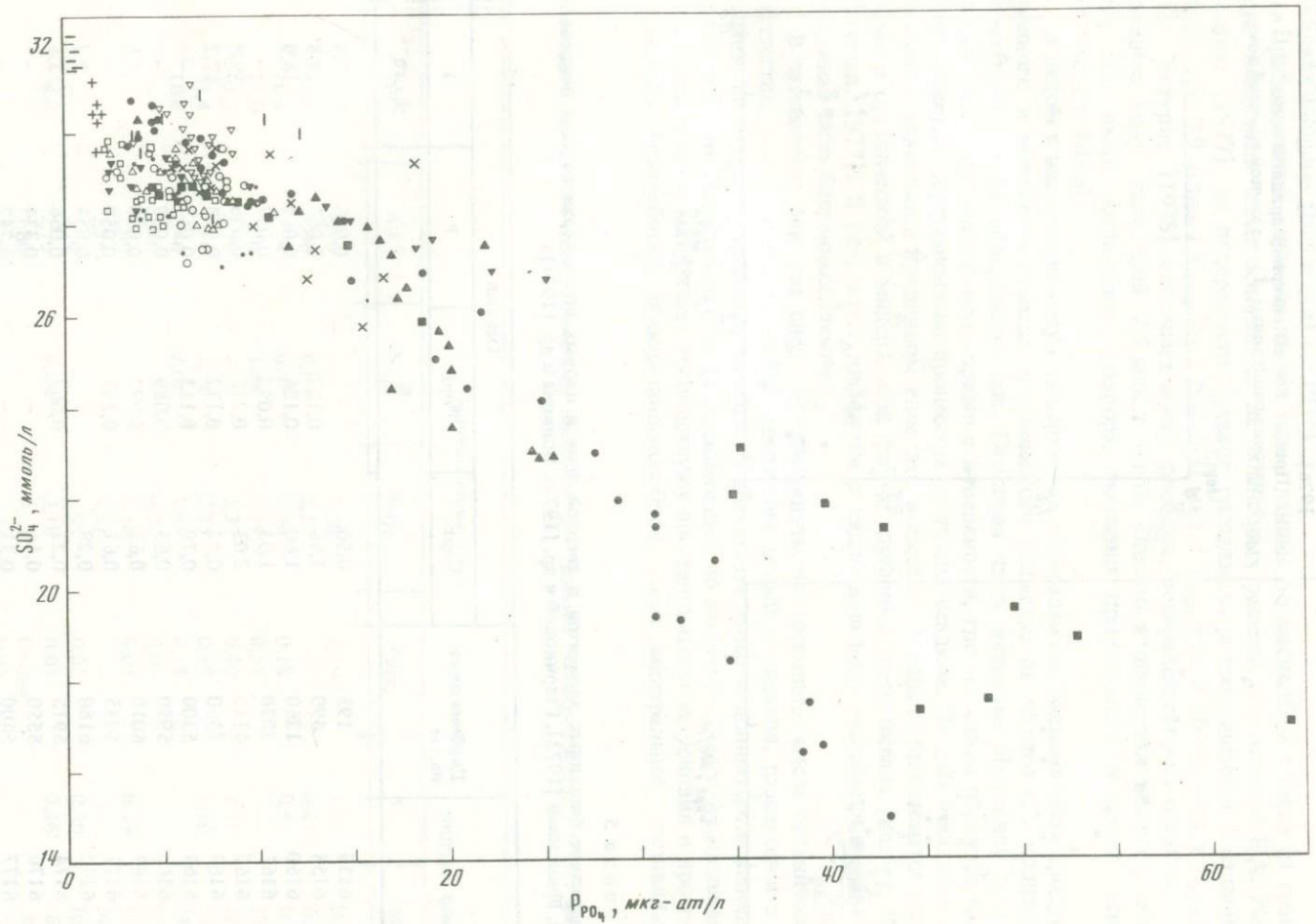
Наличие хорошо выраженных взаимосвязей между продуктами минерализации и деструкции органического вещества в иловых водах позволяет поставить вопрос об общей схеме механизма анаэробного разложения и о судьбе продуктов разложения в диагенезе восстановленных осадков. Общая схема приведена на рис. 9.

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 одинаково. 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 окончания трансокеанского профиля степень обеднения твердой фазы в пределах изохроничного слоя 200 тыс. лет составляет для $C_{орг}$ около 20% от исходного (поверхностный слой), для P – примерно 25%, для J – около 65% [Volkov, 1975]. Расчет для N невозможен из-за малочисленных данных.

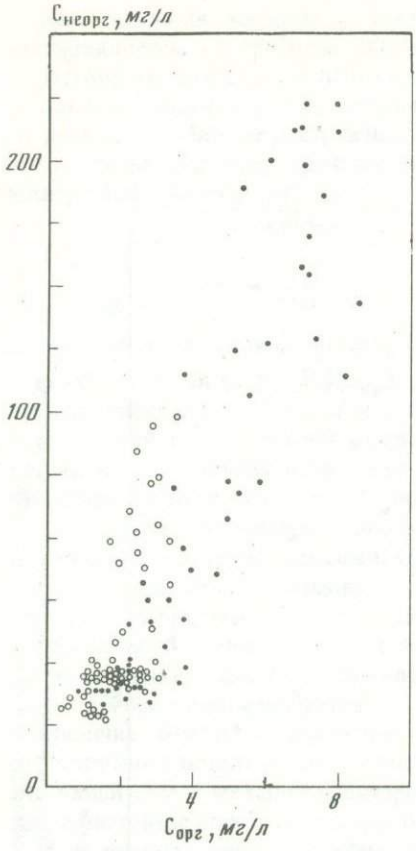
В ходе бактериального и химического разложения в иловую воду осадков переходят органические и минеральные соединения C, N, P, J и других элементов. Концентрации $(C, N, P, J)_{орг}$ и HCO_3^-, NH_4^+, HPO_4^{2-} и J^- даже в иловой воде верхнего слоя отложений во много раз превышают их содержание в наддонной воде (табл. 5). С углублением в толщу осадков концентрации этих элементов в иловых водах значительно возрастают. Таким образом, высокие концентрации (по сравнению с концентрациями в наддонной воде) 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 неизбежность перехода их из осадков в наддонную воду из-за существующих градиентов концентрации.

Количественная оценка обмена биогенными элементами между восстановленными осадками и наддонной водой, безусловно, представляет интерес. Все расчеты, проводившиеся до настоящего времени, носят приближенный характер. Описано несколько методических решений этого вопроса, предложенных для разных элементов биогенной группы и основанных на уравнениях диффузии и градиентов концентрации



Р и с. 6. Изменение содержания фосфора фосфатов в иловых водах в связи с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции [Hartmann et al., 1976]



Р и с. 7. Соотношение между растворенным органическим и неорганическим углеродом в иловых водах восстановленных осадков [Hartmann et al., 1976]

Р и с. 8. Соотношение между неорганическим (фосфор фосфатов) и органическим фосфором в иловых водах восстановленных осадков [Сенин, 1976]

Пробы: *1* – из северной аридной зоны; *2* – из экваториальной зоны; *3* – из южной аридной зоны

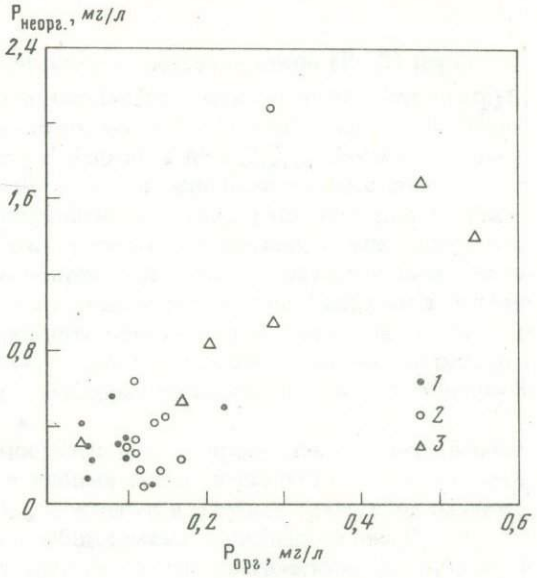


Таблица 5

Содержание биогенных элементов в твердой фазе и иловых водах верхнего слоя осадков вой, Шишкиной [1973], Стариковой и др. [1974], Волкова и др. [1974])

Номер станции	Глубина океана, м	Осадки			
		$C_{орг}$	$N_{орг}$	P	J
		%			$\% \cdot 10^{-3}$
6159	193	0,50	–	0,086	7,5
6158	490	1,68	0,182	0,068	18,8
6160	1260	1,60	0,126	0,061	18,9
6161	2020	1,03	0,092	0,057	–
6162	4110	2,03	0,245	0,056	39,8
6163	7360	0,92	0,172	0,053	17,2
6164	5300	0,79	0,113	0,058	–
6168	5990	0,63	0,089	0,059	–
6167	6010	0,63	0,092	0,059	7,1
6171	5935	0,61	0,103	0,059	–
6172	6180	0,29	–	0,054	3,2
6174	5915	0,27	0,067	0,066	2,1
6176	5550	0,14	–	0,334	–
6177	5400	0,31	–	0,242	–
Глубинные воды Тихого океана (среднее)					

* Alk в мг-экв/л.

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 окончания рассчитан нами по величине уменьшения содержания P в твердой фазе осадков [Волков и др., 1974]. Наконец, экспериментальные данные по скорости обмена N, P, S были получены при модельных опытах in situ в осадках фиордов [Hallberg et al., 1976].

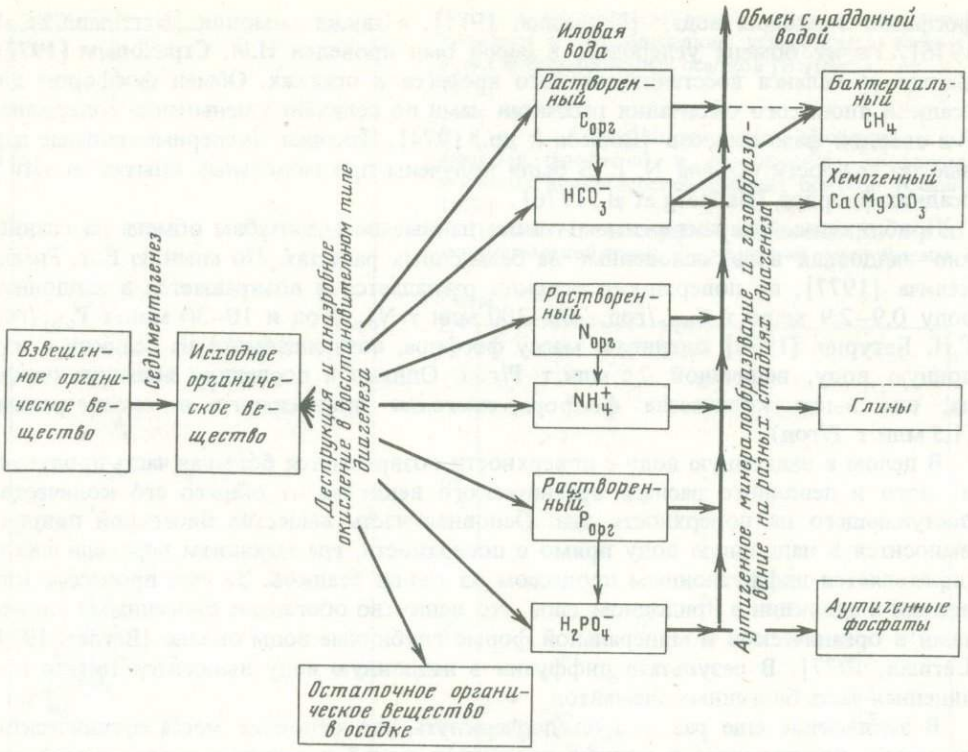
Приближенный характер имеют также данные по масштабам обмена на границе дно–наддонная вода, основанные на балансовых расчетах. По мнению Е.А. Романкевича [1977], на поверхности осадков распадается и возвращается в наддонную воду 0,9–2,9 млрд.т $C_{орг}$/год, 200–300 млн.т $N_{орг}$/год и 10–30 млн.т $P_{орг}$/год. 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. Основная часть вещества биогенной природы выносится в наддонную воду прямо с поверхности, где механизм перехода еще не определяется диффузионным процессом из толщи осадков. За счет процессов конвекции и адвекции в придонном слое это вещество обогащает биогенными элементами в органической и минеральной форме глубинные воды океана [Berner, 1974; Lerman, 1977]. В результате диффузии в наддонную воду выноси́тся только подчиненная часть биогенных элементов.

В заключение еще раз следует подчеркнуть, что основная масса органического вещества, попадающего в донные отложения морей и океанов, разлагается в диагенезе по схеме анаэробного распада. В результате этого в донных отложениях периферических областей океана (с подавляющей по количеству массой выпадающего здесь осадочного материала) господствуют восстановительные условия и протекают процессы переработки реакционноспособной части минеральной составляющей

японского окончания трансокеанского профиля (по данным Валяшко и др. [1973], Павло-

Иловые воды, мг/л						
$C_{орг}$	Alk*	$N_{орг}$	N_{NH_4}	P_{PO_4}	J	Si
–	4,13	–	7,28	1,29	1,66	26,0
13,9	3,00	0,83	2,19	–	0,42	28,8
10,1	4,74	0,82	4,90	0,18	0,51	16,0
11,0	3,36	1,46	1,34	0,35	–	22,8
13,3	3,99	1,39	2,22	0,40	1,10	29,8
11,4	3,71	2,51	2,73	0,49	1,10	33,3
10,6	2,46	2,04	1,85	0,13	–	23.5
–	2,68	–	0,92	0,05	–	16,4
–	2,60	–	1,30	0,03	0,29	11,9
–	2,75	–	0,31	–	–	14,0
–	2,72	–	1,95	0,05	0,20	10,5
4,6	2,73	0,88	2,18	0,03	0,16	10,9
–	3,08	–	2,21	Следы	–	8,4
–	2,73	–	1,03	0,02	–	7,7
1,26	2,5	0,1	0,5	0,08	0,05	4,2



Р и с. 9. Общая схема превращений органического вещества в восстановительном диагенезе современных осадков

осадков, свойственные восстановительному типу диагенеза. Здесь процессы разложения органического вещества определяют физико-химические условия в осадках, интенсивность и глубину диагенетических изменений минеральной их части.

Аэробный тип распада наблюдается на огромной площади пелагических осадков океана, но в нем участвует не более 10% общего количества органического вещества, ежегодно захоранивающегося в осадках. Низкие концентрации органического вещества, наблюдаемые здесь, и крайняя степень метаморфизации его не могут изменить окислительных условий, характерных для осадков этих областей. Именно этим осадкам присущи основные черты пятого типа литогенеза, который был выделен Н.М. Страховым [1976] под названием осадочного океанского литогенеза. В этих сплошь окисленных отложениях господствуют процессы окислительного типа диагенеза, в которых органическое вещество имеет подчиненное значение.

ГЛАВА VI

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Одной из задач работ на трансокеанском профиле было получение информации о распространении и геохимической активности микроорганизмов в различных типах иловых отложений Тихого океана. При постановке этих исследований, методика и основные результаты которых уже опубликованы [Беляев и др., 1976; Чеботарев, Иванов, 1976; Беляев, Финкельштейн, 1976; Иванов и др., 1976; Леин и др., 1976], стремились не только изучить численность различных групп микроорганизмов в осадках, но и составить представление об активности некоторых микробиологических процессов круговорота серы и углерода в верхних метрах океанских осадков. Поэтому одновременно с посевами на элективные среды для сапрофитов, сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий мы провели цикл биогеохимических исследований с использованием радиоактивных и стабильных изотопов углерода и серы.

К сожалению, в полном объеме эти работы были сделаны только на центральной и восточной частях профиля – от атолла Уэйк до побережья Мексики и в Калифорнийском заливе (см. гл. I, рис. 1). В западной части профиля нами исследованы только минералогия сульфидов и изотопный состав серных соединений осадков. При написании этой главы, кроме собственных результатов, использованы также микробиологические данные тихоокеанской экспедиции на судне "Горизонт" [Morita, Zo Bell, 1955], данные Ю.И. Сорокина, полученные в 34-м и 43-м рейсах НИС "Витязь" [Сорокин, 1963; 1970а; 1970б; 1971], некоторые материалы И.Н. Мицкевич и А.Е. Крисса [1971], а также геохимические и микробиологические данные американских и японских исследователей.

Обсуждение всех перечисленных материалов позволяет с той или иной степенью детальности рассмотреть следующие вопросы: распределение общего числа микроорганизмов, учитываемых по методу прямого счета, и распространение гетеротрофов, растущих на богатых питательных средах (РПА и МПА); распространение и геохимическая активность анаэробных микроорганизмов в иловых осадках, обогащенных органическим веществом; минералообразующая деятельность сульфатредуцирующих бактерий и фракционирование изотопов углерода и серы в результате жизнедеятельности анаэробов в океанских осадках.

ОБЩЕЕ ЧИСЛО МИКРООРГАНИЗМОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ САПРОФИТНЫХ БАКТЕРИЙ

Общая численность бактерий в пелагических осадках Тихого океана изучена мало и ограничивается данными, полученными Ю.И. Сорокиным в 34-м и 43-м рейсах НИС "Витязь" (табл. 1). В разных типах исследованных глубоководных осадков количество микроорганизмов исчисляется первыми десятками миллионов бактериальных клеток в 1 $см^3$, причем значительная их часть представлена кокковидными формами, которые, возможно, являются не вегетативными клетками, а спорами [Сорокин, 1963]. При приближении к островам и архипелагам общая численность микроорганизмов в осадках океана возрастает до первых сотен миллионов клеток в 1 $см^3$ (табл. 1), а в мелководных осадках лагун достигает максимальных величин – более 2 млрд. клеток на 1 $см^3$ ила, – характерных для наиболее обогащенных микрофлорой осадков внутриконтинентальных морей [Иванов, 1979] и евтрофных озер [Кузнецов, 1970].

Таблица 1

Общая численность микроорганизмов, учитываемых по методу прямого счета (млн. клеток на 1 см³ ила) и число аэробных сапрофитов в поверхностных горизонтах осадков Тихого океана (по данным Ю.И. Сорокина [1963, 1970а, б, 1971])

Место отбора проб	Число станций	Общее число бактерий	Число сапрофитов
Осадки приэкваториальной части Тихого океана (34-й рейс НИС "Витязь")	14	16–247 66,1	10–490 102
Радиоляриево-диатомовые илы приэкваториальной зоны (43-й рейс НИС "Витязь")	4	22–84 50,5	90–310 200
Серовато-коричневые илы и красные глины Северной котловины (43-й рейс НИС "Витязь")	6	4–37 19,3	5–460 168
Красные глины Южной котловины (43-й рейс НИС "Витязь")	14	7–43 18,3	4–280 73
Лагуна атолла Фаннинг	Глубина 25 м	2030	3 900 000
Островной склон (43-й рейс НИС "Витязь")	ст. 5946, глубина 150 м	220	720 000
	ст. 5944, глубина 1800 м	105	6 700
	ст. 5979, глубина 1950 м;	37	4 600
	глубина 2725 м;	196	–
	глубина 4060 м	103	2 910 000

Примечание. В верхних четырех строках приведены данные для осадков, отобранных с глубин 4600–5800 м; в числителе даны пределы колебаний, в знаменателе – средняя величина.

Таблица 2

Распределение микрофлоры в толще глубоководных осадков центральной части Тихого океана [Сорокин, 1963]

Номер станции	Координаты	Горизонт, см	Число клеток, млн/см³ ила	Номер станции	Координаты	Горизонт, см	Число клеток, млн/см³ ила
5103	11° 06′ ю.ш.,	0	44	5136	20° 59′ с.ш.,	3	91
	140° 05′ з.д.	1	0,8		175° 11′ з.д.	5	8,5
		3	1,6			10	16
		10	0,8			20	2,8
		50	2,4	5149	03° 46′ ю.ш.,	0	143
		100	0,2		161° 56′ в.д.	1	8
		250	5,6			2	49
5136	20° 59′ с.ш.,	0	104			10	9,6
	175° 11′ з.д.	1	58			30	9,6
		2	61			128	2,7

Некоторое представление о распределении микроорганизмов, учитываемых по методу прямого счета, в толще глубоководных осадков Тихого океана можно получить из данных, приведенных в табл. 2.

На всех без исключения станциях наблюдается заметное снижение численности микроорганизмов по мере углубления в толщу илов, тем не менее даже на предельных глубинах (128–250 см от поверхности осадка) обнаруживаются бакте-

Таблица 3

Активность микробной ассимиляции $^{14}CO_2$ в воде и осадках Японского желоба [Seki, Zo Bell, 1967]

Номер станции	Глубина, м	Активность ассимиляции $^{14}CO_2$, мкг/кг/день		Номер станции	Глубина, м	Активность ассимиляции $^{14}CO_2$, мкг/кг/день	
		ил	придонная вода			ил	придонная вода
5	1660	9,4	0,59	4	9489	0,70	0,22
1	9247	0,99	0,32	3	9628	1,00	0,22

Таблица 4

Распространение сапрофитных бактерий в поверхностных горизонтах осадков на трансокеанском профиле

Место отбора проб	Номер станции	Глубина, м	Число клеток сапрофитов, клетки на 1 г сырого ила	Eh, мв	$C_{орг}$, %
Японская впадина*	–	4060	2 910 000	–	1,7–2,1
Северо-Западная котловина	611	4190	35	+540	0,12
	612	4480	15	+600	0,27
	613	4920	10	+580	0,32
	615	5000	15	+580	0,48
Пригавайский район	627	4740	55	+540	0,53
	628	2990	3 000	+570	0,60
	635	1640	3 200	+570	0,45
	637	550	10 000	+470	0,68
Северо-Восточная котловина	643	5350	20	+580	0,07
	647	5270	70	+600	0,12
	655	3530	130	+600	0,16
Континентальный склон у Мексики	657	3130	35 000	+480	1,37
	661	1910	46 000	+370	1,00
	659	1140	60 000	–80	4,38

* Данные Ю.И. Сорокина [1970б].

риальные клетки, хорошо прокрашивающиеся эритрозином с докраской фуксином [Сорокин, 1963].

О геохимической деятельности микрофлоры, учитываемой прямым счетом, практически ничего не известно. Ю.И. Сорокин в ряде публикаций утверждает, что эта микрофлора, особенно микрофлора глубоководных осадков, находится в неактивном состоянии из-за крайне низких концентраций органического вещества. Однако эксперименты Х. Секи и К.Зо Белла [Seki, ZoBell, 1967], применивших радиоактивную углекислоту для определения интенсивности микробной фиксации CO_2, не подтверждают эту точку зрения. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, во всех пробах глубоководных илов и придонной воды из Японского желоба обнаружена вполне заметная фиксация CO_2, что свидетельствует об активном характере микрофлоры в этих экстремальных условиях.

Утверждение о крайне низком содержании органического вещества глубоководных впадин и желобов не подтверждается новыми фактическими данными Е.А. Романкевича [1977], выделяющего наряду с мелководным максимумом содержания

Таблица 5

Численность аэробных сапрофитов в поверхностных горизонтах илов континентального склона и шельфа на разрезе острова Ревилья-Хихедо–порт Масатлан

Номер станции	Глубина, м	Краткая характеристика ила	Eh, мв	$C_{орг}$, %	Число сапрофитов, клетки на 1 г сырого ила
674	3470	Темно-шоколадный, глинистый	+600	0,37	95
672	2900	Охристо-коричневый, глинистый	+480	1,60	1 500
671	2450	Серовато-зеленый, глинистый	+150	2,36	2600
670	1450	Темно-коричневый; глинистый с фораминиферами	+110	6,79	43 000
669	1000	Темно-серый, глинистый	+10	8,42	36 000
668	140	Серовато-зеленый, глинистый	–80	3,66	160 000

органического вещества второй, глубоководный максимум, приуроченный к илам континентальных склонов и краевым частям океанских котловин.

Распространение так называемых сапрофитных бактерий, принимающих участие в минерализации готового органического вещества и учитываемых на богатых белковыми веществами питательных средах (РПА, МПА, МПБ), исследовано более детально. Во многих работах выявлены закономерности распространения сапрофитов в иловых отложениях на различных глубинах и на разном расстоянии от островных архипелагов и континентов [Иванов, 1979].

В табл. 4 приведены наши данные по распространению сапрофитов в осадках транстихоокеанского профиля от Японской впадины до берегов Мексики. Минимальные количества сапрофитных бактерий, не превышающие, как правило, 100 клеток на 1 г ила, были обнаружены в бедных органическим веществом окисленных глубоководных осадках Северо-Западной и Северо-Восточной котловин. Все прибрежные илы как у берегов Японии и Мексики, так и у Гавайских островов характеризуются более высоким содержанием $C_{орг}$ и большими количествами сапрофитных бактерий.

Закономерное увеличение числа сапрофитов в верхних горизонтах океанских осадков хорошо видно на примере пригавайских и примексиканских илов (табл. 4). Эта же закономерность прослеживается и на профиле от островов Ревилья-Хихедо к порту Масатлан (табл. 5). Представленные данные свидетельствуют на первый взгляд об обратной зависимости численности сапрофитов от расстояния от континента и глубины океана. Однако в условиях океана дело обстоит значительно сложнее.

В качестве примера можно рассмотреть результаты работ И.Н. Мицкевич и А.Е. Крисса [1971], выполненных при пересечении Перуанско-Чилийского желоба, осложняющего строение континентального склона северной части Южноамериканского континента (табл. 6).

Как видно из приведенных данных, до глубины порядка 3000 м (ст. 291) в распределении сапрофитов наблюдается обычное закономерное уменьшение численности по мере удаления от берега и увеличения абсолютных глубин. Однако в нижней части материкового склона и на дне впадины (ст. 278, 292, 293 и 295) наблюдается второй заметный максимум численности сапрофитов. Численность этих бактерий на противоположном океанском склоне впадины и в осадках ложа океана находится в обычных пределах – первые сотни клеток на 1 г ила (см. табл. 4, ст. 655).

Геохимический разрез через Перуанско-Чилийский желоб, приводимый в монографии Е.А. Романкевича [1977], позволяет связать повышенную концентрацию

Таблица 6

Количество сапрофитных бактерий в осадках Тихого океана на разрезе от побережья Южной Америки в открытый океан [Мицкевич, Крисс, 1971]

Местоположение и характеристика исследованного грунта	Номер станции	Глубина, м	Сапрофитные бактерии	
			титр на МПБ на 1 г сырого ила	число колоний на РПА на 1 г сырого ила
Пески и алевриты шельфовой зоны	9	15	–	40 000
	8	25	–	3 600
	6	51	–	2 600
	287	206	10^5	1 500
Алевритово-пелитовые и пелитовые илы материкового склона Перуанско-Чилийской впадины	289	590	10^4	1 500
	290	1760	10^4	900
	291	3040	10^4	200
	292	4200	10^4	2 700
	293	5200	10^5	110 000
Осадки дна Перуанско-Чилийской впадины	278	5920	10^6	120 000
Осадки океанического склона Перуанско-Чилийской впадины	295	5100	10^6	56 000
	238	4880	10^3	300
Алевритово-пелитовые осадки ложа океана	227	4160	10^3	100
	233	4580	10^3	250
	236	4690	10^3	250

сапрофитов в осадках этой впадины с глубоководным максимумом $C_{орг}$ в осадках этого разреза. Дело в том, что осадки желоба характеризуются весьма высокими концентрациями $C_{орг}$, достигающими 4,74% на дне желоба и его материковом склоне. Океанский же склон и особенно осадки океанского ложа значительно беднее – содержание $C_{орг}$ в них не выходит за пределы 1–1,5%.

Иными словами, рассмотренный пример демонстрирует зависимость распространения сапрофитов не только и не столько от глубины океана и расстояния от материка, сколько от содержания органического вещества в осадке. Эта закономерность кажется вполне разумной, если учесть, что основной физиологической и геохимической особенностью сапрофитов является их активность в отношении минерализации готового органического вещества. Данные Мицкевич и Крисса [1971], показывающие увеличение численности сапрофитов в глубоководных осадках Перуанско-Чилийского желоба, подтверждают ранее полученные данные К. Зо Белла о высоких титрах сапрофитов в донных осадках Филиппинского и Яванского желобов [Zo Bell, 1952b].

В заключение этого раздела необходимо сказать несколько слов о распределении аэробных сапрофитов в толще донных осадков, поскольку этот вопрос имеет большое принципиальное значение для определения мощности зоны активных биогеохимических процессов диагенеза в океанских осадках. Актуальность решения этого вопроса усугубляется еще и тем, что в последние годы Ю.И. Сорокин в ряде своих публикаций по Черному морю и Тихому океану [Сорокин, 1962а, б; 1963; 1970а, б; Sorokin, 1972] предпринял попытку ревизии более старых данных о распространении сапрофитов на глубину, по крайней мере, 5–6 м от поверхности иловых осадков [Zo Bell, 1946]. По утверждению Ю.И. Сорокина, микробиологически активными можно считать лишь верхние сантиметры иловых осадков океана.

Находки микроорганизмов в более глубоких горизонтах океанских осадков [Zo Bell, 1946; Morita, Zo Bell, 1955] Сорокин считает результатом загрязнения материалом из поверхностных горизонтов илов в процессе их отбора геологическими трубками малого диаметра [Сорокин, 1963].

Таблица 7

Распространение аэробных сапрофитов в толще осадков Тихого океана

Место отбора пробы	Горизонт, см	Краткая характеристика осадка	Eh, мв	Число сапрофитов, клетки на 1 г сырого ила
Пригавайский островной склон (ст. 628, глубина 2990 м)	0–5	Глинистые осадки с примесью пепла	+570	3 000
	10–16		+540	10
	52–54		+520	5
Северо-Восточная котловина (ст. 655, глубина 3530 м)	0–5	Красные глины	+600	130
	10–20		+610	4
	82–86		+620	6
Мексиканский шельф (ст. 668, глубина 140 м)	0–8	Зеленовато-серый ил	–80	160 000
	15–20		–250	27 000
	65		–250	20
Материковый склон Мексики (ст. 669, глубина 1000 м)	0–8	Коричневый, глинистый зеленовато-серый ил с ракушей и запахом H_2S	+10	36 500
	10–18		–200	280
	37		–260	6
	280		–300	2

Поскольку во время экспедиции 9-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" анализировались грунты, отбираемые 18-сантиметровой геологической трубкой, обращалось большое внимание на анализ распределения аэробных сапрофитов в толще иловых отложений по маршруту трансокеанского профиля.

Некоторые результаты наших исследований, приведенные в табл. 7, не подтверждают данные Ю.И. Сорокина о распространении аэробных сапрофитов только в самых верхних горизонтах осадков. Результаты находятся не только в хорошем соответствии с данными работ К.Зо Белла 40-х и 50-х годов, о которых уже шла речь, но и с новыми результатами исследований Г. Рейнхамера [Rheinhamer, 1974] и В. Гункеля [Gunkel, 1966], обнаруживших сотни клеток сапрофитных бактерий в толще осадков Индийского океана. Оба этих исследователя, так же как и мы, применяли для отбора проб осадков геологические трубки большого диаметра [Беляев и др., 1976].

Нам представляется, что негативные результаты, полученные Ю.И. Сорокиным при изучении распределения и геохимической активности бактерий в толще иловых отложений Черного моря и Тихого океана, объясняются не отсутствием в этих осадках микрофлоры, а некоторыми методическими ошибками, допущенными Ю.И. Сорокиным при анализе этих илов [Иванов, 1979].

Бесспорным фактом, подтверждающимся во всех без исключения исследованиях микрофлоры океанских осадков, является резкое уменьшение численности аэробных сапрофитов в толще донных осадков (табл. 7). Расхожим объяснением этой закономерности является утверждение, что в толще илов происходит быстрое уменьшение доступного микроорганизмам органического вещества.

Как показывает обзор собственных и литературных данных по распределению аминокислот, белковоподобных и углеводоподобных веществ в иловых осадках, сделанный Е.А. Романкевичем [1977], это утверждение далеко не всегда справедливо. В богатых органическим веществом анаэробных осадках белково- и углеводоподобные вещества встречаются в толще современных илов, а содержание водорастворимых полисахаридов в толще восстановленных илов даже увеличивается. Поэтому нам представляется, что ведущим фактором уменьшения численности аэробных сапрофитов в толще богатых органическим веществом восстановленных осадков является не столько уменьшение содержания органического вещества или изменение его качественного состава, сколько изменение окислительно-восстановительного режима осадка и связанная с этим замена в биоценозе илов

неспецифических аэробных сапрофитов специализированными группами анаэробных микроорганизмов.

В комплексе биогеохимических исследований мы уделяли наибольшее внимание исследованию распространения и геохимической деятельности двух групп специализированных анаэробных бактерий – метанообразующих и сульфатредуцирующих.

АНАЭРОБНАЯ МИКРОФЛОРА В ОСАДКАХ

На транстихоокеанском профиле восстановленные сульфидсодержащие осадки были встречены на трех участках: в восточной и западной частях, прилегающих к Мексиканскому и Японскому побережьям соответственно, и в нескольких колонках, отобранных в районе Гавайских островов.

Интересно отметить, что на всех мористых станциях, характеризующихся сравнительно слабым процессом сульфидообразования, этот процесс начинается не с поверх-

Таблица 8

Положение верхней границы восстановительного процесса в осадках открытого океана [Волков и др., 1972, 1976]

Номер станции	Глубина, м	Мощность окисленного слоя осадков, см	Содержание*, %	
			ΣS_{H_2S}	$C_{орг}$
6163	7430	1,5	0,113	1,70
6164	5300	10	0,113	0,90
6168	6030	47	0,034	0,55
6169	5980	35	0,015	0,35
6171	6000	120	0,035	0,47
6183	4660	415	0,012	0,46
673	3280	190	0,054	0,84
637	550	12	–	–
681	4730	92	–	–

* Указано для верхнего сульфидсодержащего горизонта осадков.

Таблица 9

Распространение сульфатредуцирующих бактерий в восстановленных осадках пригавайского района

Место отбора пробы	Горизонт ила, см	Eh, мв	Количество бактерий в 1 г ила	Интенсивность образования H_2S, (мкг/кг)/сут
Севернее о.-ва Оаху,	0–5	470	300	–
островной склон (ст. 627,	12–15	50	15	–
глубина 550 м)	34–38	20	2	0,42
	70–75	50	(См.*)	0,59
	90–95	60	Н.р.	0,55
Южнее о.-ва Оаху,	0–5	550	”	–
Гавайская впадина (ст. 681,	110–120	–10	”	0,16
глубина 4730 м)	160–170	–230	”	0,15
	228–233	–	”	0,22
	277–288	–140	5	0,15
	355–365	–130	Н.р.	0,09

Примечание. Интенсивность сульфатации определялась по сумме $H_2S + HS^-$; н.р. – нет роста при посеве на среду 1 г ила.
* Анализ не проводился.

Таблица 10

Количество сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность сульфатредукции в осадках Калифорнийского залива*

Номер станции, глубина, м	Горизонт, см	Eh, мв	Сульфатредуцирующие бактерии, клетки на 1 г ила		Интенсивность образования H_2S (мкг/кг)/сут
			среда с лактатом	среда с ацетатом	
662, 2400	5–7	80	Н.р.	2	–
	50–60	100	40	10	0,57
	85–95	80	Н.р.	Н.р.	0,37
	205–210	130	„	„	0,88
663, 1760	10–15	–200	2	2	24,60
	50–55	–	5	2	4,06
	165–170	–240	13	2	0,79
	220–225	–	1	Н.р.	0,71
664, 1170	0–8	–100	3	„	–
	60–70	–190	10	2	0,75
	150–155	–250	2	2	0,09
	260–265	–250	10	2	0,07
	335–340	–250	1	Н.р.	0,01
665, 3250	0–8	–50	10	10	–
	40–45	–180	1000	100	112,70
	95–100	–220	100	60	12,50
	320–325	–270	10	20	1,70
666, 120	0–8	–180	100	200	–
	35–45	–200	10	10	4,67
	130–140	–210	10	Н.р.	0,30
	230–240	–260	Н.р.	2	0,16
667, 2860	0–8	–80	10	200	–
	10–15	–250	10	2	15,50
	35–45	–220	100	200	16,60
	130–140	–240	2	2	0,36
	220–230	–270	10	20	0,02

* См. примечание к табл. 9.

ности осадка, а под более или менее значительной толщей окисленных осадков (табл. 8), причем на станциях японского окончания трансокеанского профиля в перекрывающих окисленных осадках (ст. 6165, 6168, 6171) обнаружены железо-марганцевые конкреции.

Из приведенных в табл. 8 данных следуют три очень важных вывода: во-первых, площадь осадков океана с развитым восстановительным процессом оказывается заметно больше, чем это было известно по дночерпательным пробам; во-вторых, эти данные свидетельствуют о наличии восстановленных осадков на глубинах более 6000 м (ст. 6168, 6171); в-третьих, они свидетельствуют о том, что восстановительный процесс не обязательно должен происходить в поверхностных горизонтах осадков.

Распространение и геохимическую активность сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий мы исследовали на всех станциях восточной части профиля, начиная от ст. 611 (см. гл. I, рис. 1). Кроме того, в ряде илов станций западной части мы изучили изотопный состав серных соединений, что позволило доказать биогенное происхождение пирита по всему транстихоокеанскому профилю.

Результаты исследования распространения сульфатредуцирующих бактерий в восстановленных осадках пригавайского района приведены в табл. 9. Наличие в ряде исследованных образов сульфатредуцирующих бактерий и новообразование

Таблица 11

Количество сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность сульфатредукции в осадках шельфа и материкового склона Тихого океана*

Номер станции, глубина, м	Горизонт, см	Eh, мв	Сульфатредуцирующие бактерии, клетки на 1 г ила	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
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	+100	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

* См. примечание к табл. 9.

радиоактивного сероводорода из сульфата, меченного ^{35}S и добавленного к изолированным пробам илов [Чеботарев, Иванов, 1976], позволяют утверждать, что в изученных илах сероводород и сульфиды имеют микробиологическое происхождение. Для осадков ст. 681 этот вывод полностью подтвержден анализом изотопного состава сульфидов с горизонтов 228–233 и 277–282 см. Величины $\delta^{34}S$ составляли соответственно –31,0 и –36,5‰ [Леин и др., 1976].

Из всех изученных нами осадков наиболее мощный процесс сульфатредукции был обнаружен в иловых отложениях Калифорнийского залива (ст. 662–667). В илах глубоководных впадин этого залива (ст. 662, 665, 667) содержание суммы восстановленных форм серы нередко достигает 1% на сухой вес ила, а в осадках прибрежных станций (664 и 668) и ст. 663 часто превышает 1,6%.

Из приведенных в табл. 10 микробиологических данных видно, что сульфатредуцирующие бактерии обнаружены в подавляющем большинстве исследованных проб ила, в том числе и в самых нижних из опробованных горизонтов (320–340 см от поверхности иловых осадков, ст. 664, 665). В большинстве изученных разрезов илов (ст. 662–665 и 667) максимальная численность сульфатредуцирующих бактерий обнаружена не в верхних (5–8 см), а на более глубоких горизонтах (35–60 см от поверхности).

Наконец, данные экспериментов с меченным сульфатом (табл. 10) позволяют утверждать, что во всех исследованных илах сульфатредуцирующие бактерии не только присутствуют, но и участвуют в активном процессе образования сероводорода из сульфатов.

В осадках прибрежной части Тихого океана на разрезах к Масатлану и Мансанильо также обнаружен достаточно мощный процесс сульфатредукции. В осадках, наиболее близких к континенту станций (659, 668, 669), содержание суммы восстановленных форм серы часто превышает 1% [Волков и др., 1976].

Результаты микробиологических исследований этих иловых отложений приведены в табл. 11. Сопоставляя данные, приведенные в табл. 10 и 11, мы видим, что лишь в осадках шельфа (ст. 668) распространение сульфатредуцирующих бактерий и интенсивность процесса сульфатредукции сопоставимы с аналогичными данными по осадкам Калифорнийского залива. По мере удаления от Американского континента как частота встречаемости бактерий, так и интенсивность процесса сульфатредукции заметно уменьшаются. Тем не менее во всех анализированных образцах восстановленных сульфидсодержащих осадков удалось зарегистрировать новообразование радиоактивного сероводорода и определить интенсивность процесса сульфатредукции.

Основные же закономерности распространения бактерий в толще илов весьма сходны с теми, которые были выявлены в Калифорнийских илах: максимальные количества клеток обнаруживаются в подповерхностных горизонтах (ст. 657, 659, 669, 670, 672), а процесс сульфатредукции регистрируется на всю опробованную мощность иловых осадков, т.е. до глубины 575 см от поверхности ила (ст. 672).

Таким образом, новые данные о распространении сульфатредуцирующих бактерий в толще иловых осадков Калифорнийского залива и Тихого океана 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. Весьма существенно также, что максимальные количества анаэробных сульфатредуцирующих бактерий обнаруживаются зачастую не в самых верхних горизонтах илов, а на некоторой глубине от поверхности раздела вода–ил.

ИНТЕНСИВНОСТЬ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЕРОВОДОРОДА МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ОСАДКАХ

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 осадках с активной сульфатредукцией заметное содержание свободного сероводорода представляет скорее исключение, чем правило. В то же время в этих илах всегда обнаруживаются кислоторастворимые сульфиды, свободная и связанная с органическими веществами сера и пирит, на долю которого обычно приходится основная часть восстановленной

Таблица 12

Интенсивность образования различных восстановленных форм серы в осадках Калифорнийского залива и восточной части Тихого океана

Номер станции, глубина, м	Горизонт, см	Длительность опыта, дни	Интенсивность образования форм серы, мкг S/кг сырого ила в месяц				
			$H_2S + FeS$	S^0	$S_{пир}$	$S_{орг}$	ΣS_{H_2S}
663, 1760	30	210	11,9	216,0	332,0	24,6	584,5
	165		0,6	39,7	92,0	5,0	137,3
664, 1170	65	230	1,0	206,0	1410,0	0	1617,0
	150		0,4	6,6	94,1	0	101,1
665, 3250	40	210	52,0	1720,0	1249,0	63,0	3084,0
	95		23,4	780,0	710,0	69,1	1584,5
	320		4,7	113,0	179,0	14,9	311,6
666, 120	35–40		0,5	252,0	734,0	16,1	1002,6
	135	210	0,1	27,0	115,0	11,5	153,6
	235		0,2	52,5	329,0	4,6	386,3
667, 2860	10–15		221,0	368,0	964,0	51,0	1604,0
	40	250	37,0	120,0	534,0	97,8	788,0
	95		1,0	264,0	431,0	14,0	710,0
668, 140	15–30		46,4	390,0	952,0	283,0	1671,4
	220	170	0,06	81,9	170,5	26,9	312,3
	340		0,6	10,6	54,6	15,3	81,3
669, 1000	37	230	0,8	0	138,0	335,0	473,8
	90		4,0	0	204,0	13,0	221,0
670, 1450	40		1,5	41,6	519,0	29,0	591,1
	70	220	37,6	79,0	398,0	43,0	577,6
	140		0,6	27,1	509,0	87,0	623,7
671, 2650	30		21,6	108,0	322,0	18,0	470,1
	90	255	0,1	12,0	186,0	5,6	203,7
	215		0,1	23,0	122,0	0	143,1
	305		0,3	57,0	232,0	13,4	302,7
	401		0,1	35,5	239,0	0	272,6

серы осадка [Остроумов, Фомина, 1960; Остроумов, Волков, 1970; Волков и др., 1972; Kaplan et al., 1963].

Эти результаты, а также тот факт, что изотопный состав всех восстановленных серных соединений иловых отложений близок к изотопному составу сероводорода, позволяют заключить, что различные сульфиды, элементная и органические производные серы образуются при диагенезе осадков из сероводорода микробного происхождения [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 осадконакопления [Kaplan et al., 1963; Berner, 1972].

Мы попытались разработать прямой метод определения скорости диагенетических превращений микробного сероводорода в осадках, используя методику радиоактивных изотопов. Для этого в монолитах ила с добавлением радиоактивного сульфата анализировалось в конце опыта распределение метки в различных формах серы: моносульфидной, пиритной, элементной и органической [Иванов и др., 1976]. Результаты исследований по илам Калифорнийского залива, шельфа и материкового склона у мыса Масатлан приведены в табл. 12.

Из этих данных прежде всего видно, что практически во всех исследованных илах, за исключением верхнего горизонта ст. 665, основное количество радиоактивной серы обнаруживается в конечных продуктах диагенеза – в пирите или в

Таблица 13

Экспериментальные и расчетные величины интенсивности сульфатредукции (мг S/кг сухого ила в год) для осадков ст. 663

Горизонт, см	Содержание ΣS_{H_2S}, %	Возраст осадков, годы	Интенсивность	
			расчет	эксперимент
10–13	0,236	45	52,4	–
20–30	0,629	100	62,9	23,3
70–80	0,656	270	24,3	–

органической сере. Эти результаты показывают, что процессы диагенеза серных соединений 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 органической серы.

Видно, что максимальная интенсивность процесса сульфатредукции также характерна для осадков Калифорнийского залива, в которых, как было показано выше, обнаружены наибольшие количества сульфатредуцирующих бактерий.

В осадках океанского разреза наблюдается закономерное снижение интенсивности процесса сульфатредукции от осадков шельфа (ст. 668) к осадкам верхней (ст. 669 и 670) и нижней частей материкового склона. Интересно отметить, что существенное снижение интенсивности сульфатредукции сверху вниз по разрезу осадков наблюдается лишь в илах с весьма высокой интенсивностью процесса. В крайних станциях разреза (ст. 670–673) интенсивность сульфатредукции выражается величинами одного порядка во всей толще микробиологически активных илов.

С целью оценки достоверности данных по интенсивности процессов сульфатредукции, полученных с применением меченных атомов, мы провели сопоставление экспериментально полученных и расчетных данных для осадков ст. 663, расположенной во впадине Гуаймас Калифорнийского залива (табл. 13). Данные для расчета возраста осадков во впадине Гуаймас (273 см за 1000 лет) заимствованы из работы Т. Ван Анделя [Van Andel, 1964].

Как видно из табл. 13, расчетные и экспериментальные данные для отложений этой станции выражаются величинами одного порядка. Интересно также отметить, что максимальная из полученных нами величин годовой интенсивности процесса сульфатредукции в океанских осадках, равная 46,41 мг S на 1 кг сухого осадка (ст. 668, горизонт 15–30 см), оказалась меньше, чем величина сульфатредукции, рассчитанная Капланом с соавторами [Kaplan et al., 1963] для поверхностного горизонта осадков впадины Санта-Барбара (61,32 мг S на 1 кг сухого осадка).

На основании всего сказанного выше мы можем прийти к выводу, что в наших экспериментах интенсивности процессов достаточно близки к интенсивности природных геохимических процессов. Полученные с помощью меченных атомов серы данные могут быть использованы для количественной характеристики процессов сульфатредукции в восстановленных осадках различных частей океана [Ivanov, 1977].

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА АКТИВНОСТИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СУЛЬФАТРЕДУКЦИИ В ТИХООКЕАНСКИХ ОСАДКАХ

В процессе жизнедеятельности сульфатредуцирующих микроорганизмов как на лабораторных питательных средах, так и в естественных экосистемах происходит ряд специфических геохимических реакций, которые в отсутствие этих микроорганизмов, по крайней мере в низкотемпературных условиях, происходить не могут. Это прежде всего уменьшение содержания растворенного сульфат-иона и

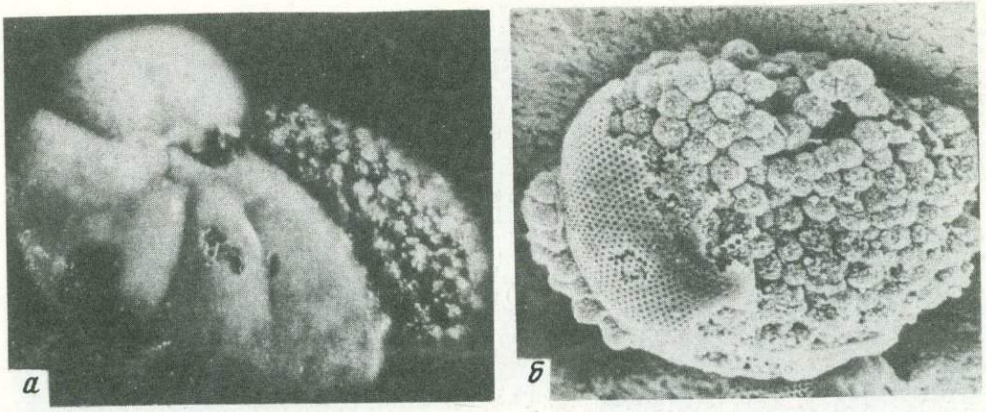


Рис. 1

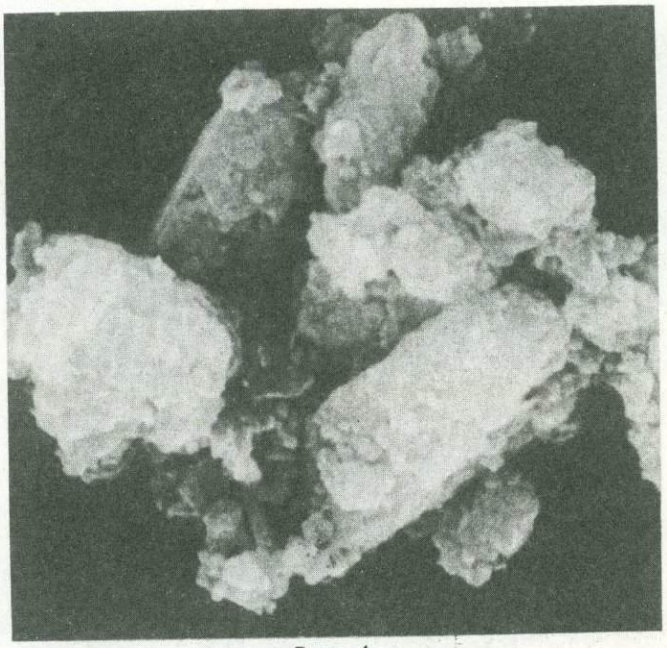


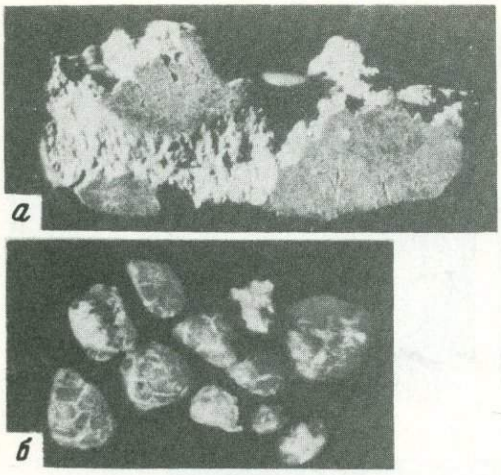
Рис. 4

Р и с. 1. Агрегаты фрамбоидов пирита, внутри раковин фораминифер (*а*) и створок диатомей (*б*). Увел. 700

Р и с. 4. Кристаллы и агрегаты кристаллов диагенетического карбоната. Увел. 7000

Зак. 1421.

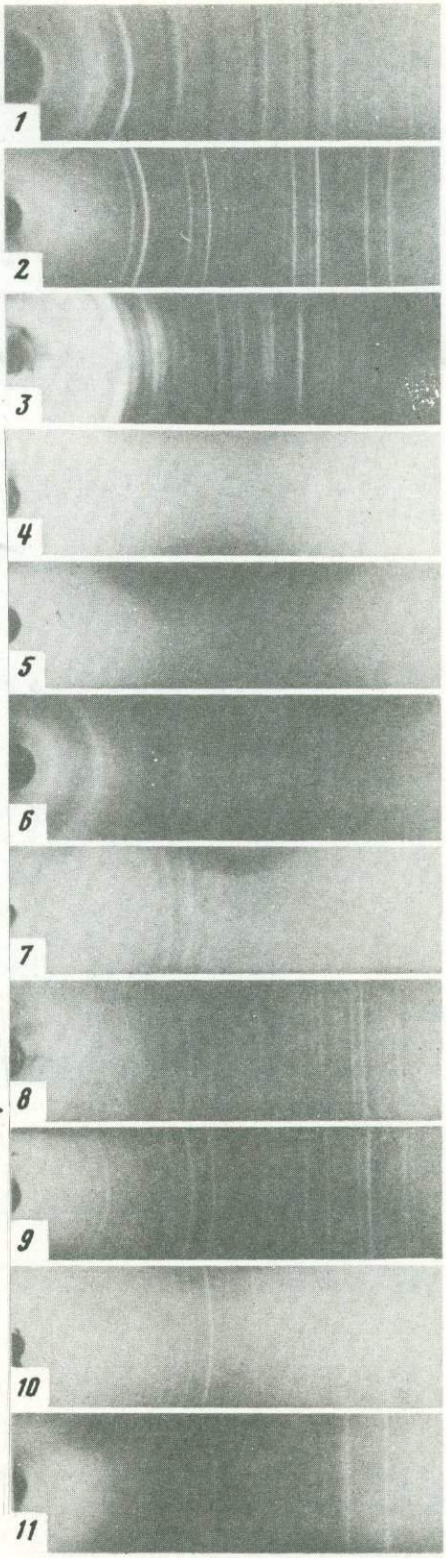
К главе VII



Р и с. 1. Глауконитовые зерна

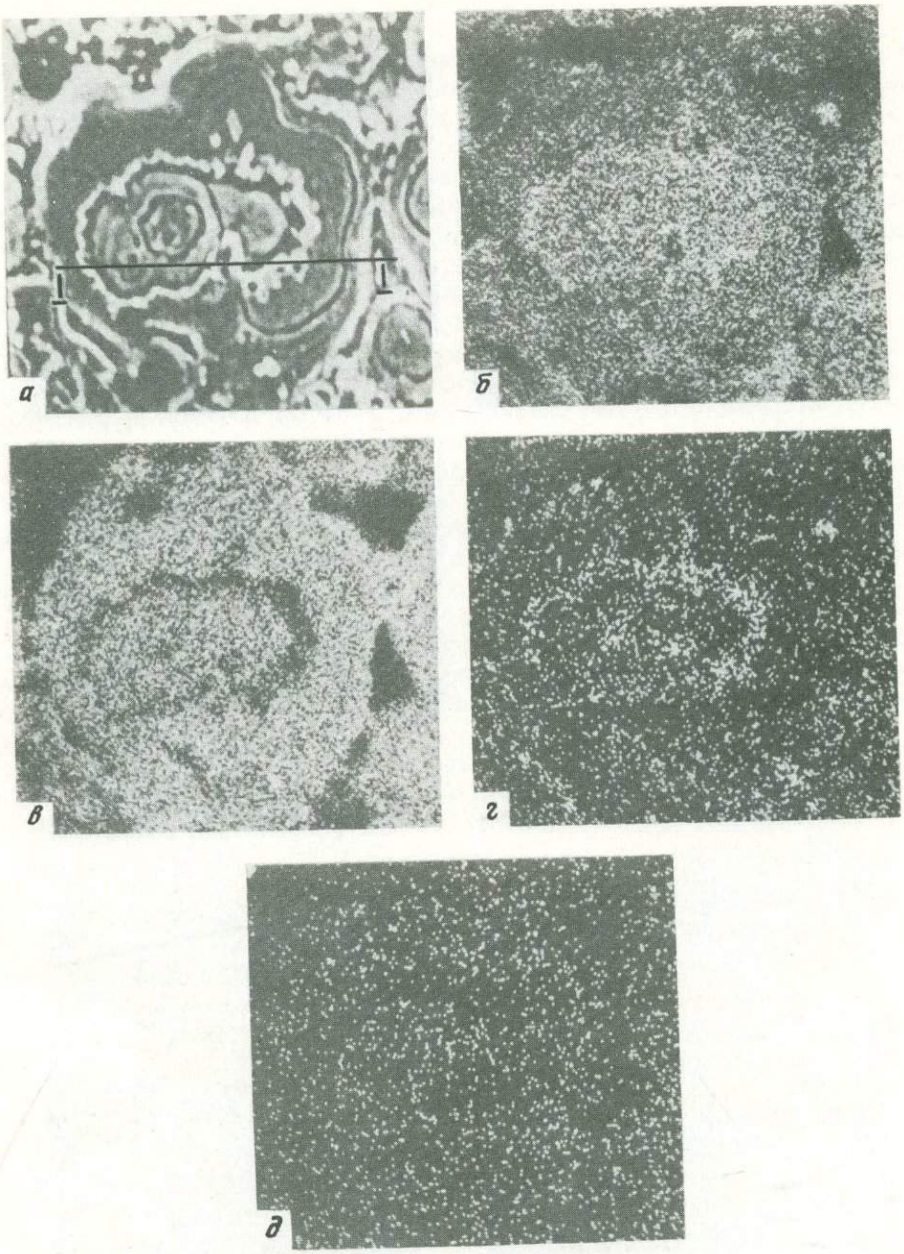
а – обломок серого с зеленоватым оттенком глауконита, поверхность слегка пришлифована, видны трещины по поверхности ооидов, увел. 4 (ст. 662, горизонт 5–20 см); *б* – зерна глауконита песчаной размерности, темно-зеленые и черные с трещинами синерезиса, заполненными белым глинистым веществом, увел. 15 (ст. 670, горизонт 200–14 см)

К главе IX

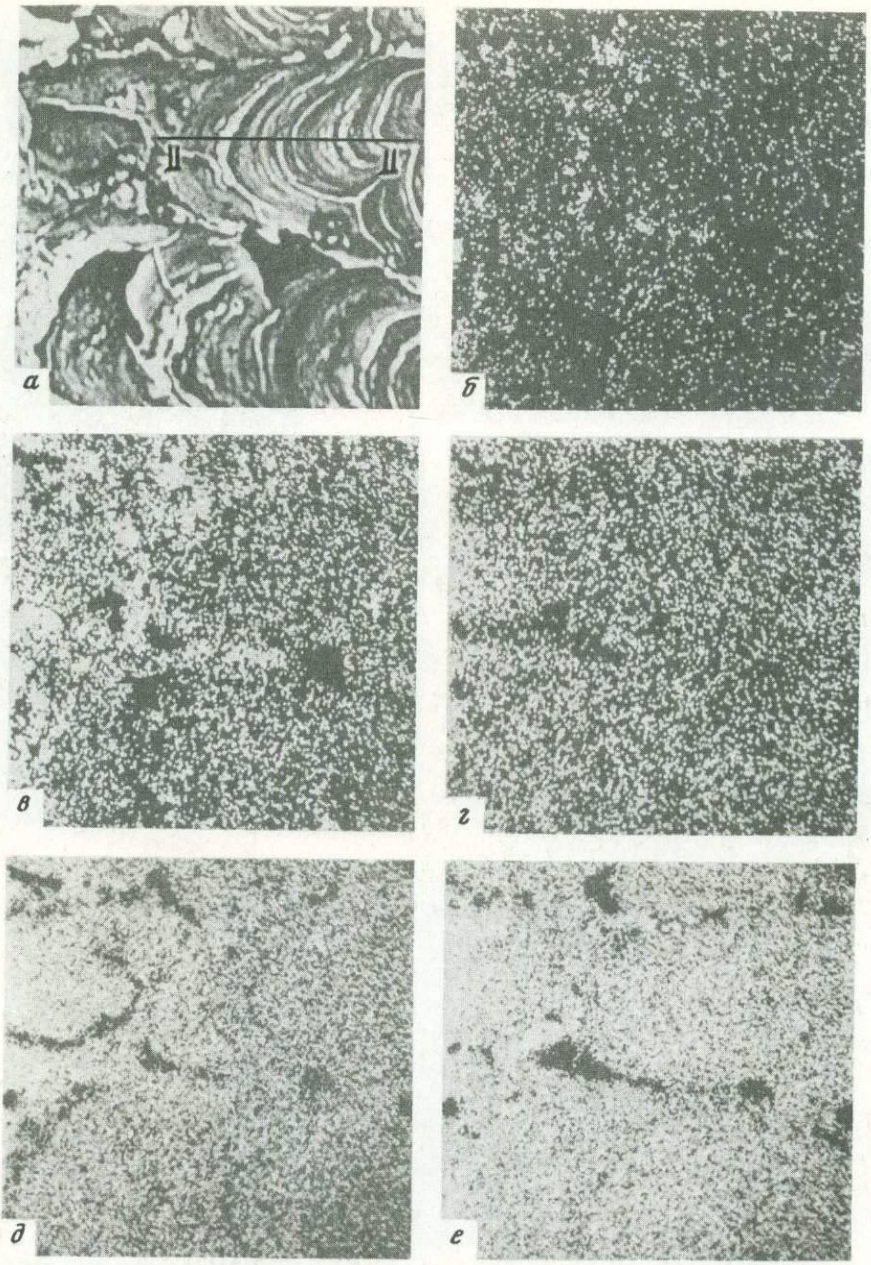


Р и с. 5. Дебаеграммы марганцевых руд и железо-марганцевых конкреций в естественном состоянии и после прогревания до 600, 780 и 1000 °С (Cr, Kα-излучение, без фильтра. Образец 6 снят при неотфильтрованном излучении в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР)

1 – тодорокитовая руда (Чарко-Редондо, Куба); *2* – манганитовая руда (Чиатурское месторождение, СССР); *3* – пиролюзитовая руда (Чиатурское месторождение); *4* – одна из дебаеграмм железо-марганцевых конкреций Тихого океана, ст. 651 (см. рис. 3); *5* – то же 95% + 5% тодорокитовой руды; *6* – то же 93% + 7% тодорокитовой руды; *7* – тодорокитовая руда после прогрева до 600 °С; *8* – то же, до 780 °С; *9* – то же, до 1000 °С; *10* – образец *4* после прогрева до 780 °С; *11* – то же, до 1000 °С



Р и с. 8. Участки корки (ст. 613) (горизонтальный срез)
а – в поглощенных электронах; *б–д* – в рентгеновском (соответственно Mn, Fe, Ni, Co) излучении



Р и с. 10. Участки корки (ст. 613) (вертикальный срез)

а – в поглощенных электронах; *б–е* – в рентгеновском (соответственно Al, Si, Ti, Fe, Mn) излучении

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. Как правило, чем медленнее происходит процесс сульфатредукции, тем больше обогащаются ^{32}S восстановленные продукты жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. При более или менее полном исчерпании сульфата из системы остаточный сульфат сильно обогащается изотопом ^{34}S, а при его полном использовании восстановленные формы могут унаследовать изотопный состав исходного сульфата морской воды ($\delta^{34}S = +20{,}4\%$) [Kaplan et al., 1963].

Изотопные данные все чаще используются для расшифровки генезиса различных серусодержащих минералов и палеогеографических реконструкций условий осадкообразования [Леин и др., 1976; Holser, Kaplan, 1968]. В то же время механизмы фракционирования изотопов, как правило, исследуются лишь в лабораторных экспериментах. В связи с этим особый интерес представляет сопоставление результатов геохимических, микробиологических и изотопно-геохимических исследований, выполненных на одних и тех же образцах иловых отложений трансокеанского профиля.

Описание методики отбора и анализа серных соединений осадков Калифорнийского залива и восточной части профиля, а также анализ этих результатов уже опубликованы [Леин и др., 1976]. Поэтому основной задачей этой работы является сравнительный анализ материалов по изотопному составу серных соединений тихоокеанских осадков, как вновь полученных авторами при изучении образцов из осадков западной части трансокеанского профиля, так и уже опубликованных [Kaplan et al., 1963].

Все обсуждаемые в настоящем разделе изотопные данные сведены в табл. 14–18, первая из которых характеризует осадки Калифорнийского залива, а в последних представлены результаты по отдельным зонам океана.

Как видно из приведенных в таблицах данных, все изученные образцы пирита сильно обогащены изотопом ^{32}S по сравнению с морским сульфатом и особенно по сравнению с сульфатами иловых вод из тех же самых горизонтов иловых отложений. Образцы сульфата, кроме тех, которые отобраны из самых верхних горизонтов восстановленных осадков, имеющих хороший обмен с наддонной водой, в большей или меньшей степени утяжелены по сравнению с морским сульфатом ($\delta^{34}S = 20{,}4^0/_{00}$). Разница в величинах $\delta^{34}S$ остаточных сульфатов и пирита в высокосульфидных осадках (ст. 668, 669, 664, нижние горизонты ст. 663) достигает $54–64^0/_{00}$.

Эти результаты являются бесспорным геохимическим доказательством наличия мощного микробиологического процесса сульфатредукции в изученных илах и однозначно доказывают биогенное происхождение серы пирита за счет восстановления сульфатной серы.

Анализируя распределение утяжеленных сульфатов и облегченных сульфидов по разрезу осадков, мы можем выделить по крайней мере три типичных случая, каждый из которых по-своему интересен. Классическим случаем является закономерное утяжеление сульфата по вертикали, связанное с уменьшением его общего количества за счет избирательного восстановления микроорганизмами изотопно-легких молекул сульфата, как мы это наблюдаем в осадках ст. 665 (табл. 14), где остаточный сульфат утяжелен до $+43{,}2^0/_{00}$. Менее ярко этот же процесс выражен в разрезах большинства других исследованных колонок осадков.

Изотопный состав пирита в разрезах таких осадков закономерно утяжеляется сверху вниз, причем разница в величинах $\delta^{34}S$ в пределах даже 3–4-метровой толщи может достигать $13–18^0/_{00}$ (см. ст. 6160 (табл. 17) и ст. 665 (табл. 14)). Такое изменение изотопного состава пирита в сравнительно однородных по составу осадках объясняется тем, что из-за селективного потребления легких сульфатов в верхних горизонтах микроорганизмы нижних горизонтов осадков вынуждены восстанавливать уже утяжеленный сульфат. Поэтому при равной скорости процесса редукции

Таблица 14

Изотопный состав сульфатов иловых вод и пирита осадков Калифорнийского залива [Леин и др., 1976]

Номер станций, глубина, м	Горизонт, м	$S_{сульфат}$ в иловой воде, %	Интенсивность образования H_2S, (мг/кг)/год	ΣS_{H_2S}, %	$\delta^{34}S$, ‰	
					сульфат	пирит
663, 1760	15–30	0,0969	7,2	0,629	19,4	−26,5
	45–65	0,0886	1,7	0,656	–	−30,7
	245–260	0,0906	–	1,259	23,8	−37,0
664, 1170	55–70	–	19,2	0,953	24,9	−35,0
	120–135	0,0813	1,2	1,152	–	–
	320–340	0,0771	–	1,006	30,7	−34,0
665, 3260	35–50	0,0840	37,2	0,408	25,7	−23,8
	120–135	0,0609	19,2	0,469	35,6	−10,8
	310	0,0362	3,6	0,572	43,2	−5,5
667, 2860	10–18		19,2	0,412	19,6	–
	30–50		9,6	0,536	20,4	−28,0
	95–115	0,0925	8,4	0,701	24,4	–
	190–210	0,0780	–	0,778	25,3	−24,0
	240–250	0,0740	–	0,719	28,0	−24,3

Таблица 15

Изотопный состав серы ($\delta^{34}S$, ‰) различных агрегатов пирита из илов ст. 6162

Горизонт, см	Суммарный пирит	Мелкие фрамбоиды (< 0,063 мм)	Крупные фрамбоиды (> 0,063 мм)
170–190	−21,0	−19,0	−21,6
310–320	−17,6	−16,0	−21,5
415–430	−15,7	−7,0	−16,4
550–560	–	+4,7	+2,4

Таблица 16

Изотопный состав серы в осадках японского (ст. 6159) и мексиканского шельфов (ст. 668)

Горизонт, см	$C_{орг}$, %	S		$\delta^{34}S$, ‰	
		сульфата, % на влагу	пирита, % на сухой осадок	сульфат	пирит
Станция 6159, глубина 264 м					
60–72	0,57	0,103	0,227	+21,0	–
108–132	0,37	0,112	0,234	+20,8	–
262–270	0,59	0,112	0,433	–	−28,1
Станция 668, глубина 140 м					
15–30	3,29	0,088	0,633	–	–
60–80	3,38	0,076	1,013	+28,0	−27,0
215–230	3,00	0,062	0,848	+31,6	−22,0
330–350	2,70	0,056	0,934	+33,0	–

и одинаковом коэффициенте разделения более молодой пирит будет иметь более тяжелый изотопный состав. Иллюстрацией к этому положению могут служить изотопные данные, полученные для агрегатов пирита размером более 0,063 мм и менее 0,063 мм из одних и тех же горизонтов осадков ст. 6162 (табл. 15). Крупные агрегаты фрамбоидов содержат больше легкого изотопа ^{32}S, чем мелкие агрегаты и отдельные фрамбоиды. Это доказывает, во-первых, что агрегаты фрамбоидов пирита растут в осадке, во-вторых, что "старые", крупные фрамбоиды образовывались на первых стадиях процесса сульфатредукции, а мелкие, "молодые" формировались позднее из сероводорода, продуцируемого из уже утяжеленного сульфата иловых вод. Закономерное утяжеление величин $\delta^{34}S$ пирита по разрезу колонок является еще одним независимым доказательством активности сульфатредуцирующей микрофлоры в толще осадков океана.

В ряде случаев (ст. 663, 669, 672) мы наблюдали очень незначительное уменьшение концентрации сульфата. Следствием этого является слабое изменение изотопного состава сульфата и достаточно однообразный и, как правило, очень легкий изотопный состав пиритной серы. Исключение составляют лишь илы ст. 663 и желоба Сан-Диего, в которых сверху вниз происходит закономерное облегчение величины $\delta^{34}S$ пирита более чем на $10‰$ (см. табл. 14 и 18). Заметное облегчение пирита нижних горизонтов может быть объяснено увеличением коэффициента фракционирования изотопов серы при более медленном процессе сульфатредукции, свойственном нижним горизонтам иловых осадков (см. табл. 12, разрез илов ст. 663).

До сих пор речь шла об общих закономерностях распределения стабильных изотопов серы в ее восстановленных и окисленных соединениях в осадках Тихого океана. Представляется интересным проследить характер и особенности изменения изотопов серы в осадках периферической зоны океана в направлении от континента к пелагиали, т.е. в осадках островного и континентального шельфа, различных участков островного и континентального склона, а также в осадках впадин Калифорнийского бордерленда и Японского желоба.

Как видно из данных, приведенных в табл. 16, характер изменения содержания основных форм серы и их изотопный состав в осадках континентального (ст. 668) и островного (ст. 6159) шельфа существенно различаются. В грубозернистых осадках шельфа Японии в условиях хорошей фильтрации иловых вод мы практически не наблюдаем уменьшения содержания сульфат-иона и утяжеления его изотопного состава. Судя по плавному нарастанию содержания пирита вплоть до глубины 270 см, он образуется во всей вскрытой толще осадков, а поскольку этот процесс идет на уровне высокого содержания сульфата, то даже в самом нижнем горизонте пирит, представленный в основном фрамбоидами, выполняющими панцири диатомей (рис. 1), имеет довольно легкий изотопный состав ($\delta^{34}S = -28{,}1‰$).

Иная картина в более тонких и богатых органическим веществом осадках мексиканского шельфа (см. табл. 16). Содержание пирита резко нарастает в поверхностных горизонтах осадка и уже на глубине 60–80 см достигает своего максимума. Пирит в осадках ст. 668 представлен фрамбоидальными формами, псевдоморфно выполняющими внутренние части раковин фораминифер (см. рис. 1). В более глубоких горизонтах наблюдается значительно более вялый процесс сульфатредукции (см. табл. 12), который к тому же происходит в условиях ослабленной диффузии сульфата, о чем свидетельствует заметное снижение его концентрации в нижних горизонтах илов (см. табл. 16). В результате этого остаточный сульфат заметно обогащается изотопом ^{34}S, а новообразованный тяжелый пирит снижает величину $\delta^{34}S$ суммарного пирита нижних горизонтов илов.

Осадки верхней части островного склона Японии (табл. 17), особенно осадки ст. 6160, характеризуются наиболее высокими концентрациями пирита из всех станций западной части профиля. В осадках этой станции уже на глубине 1,5 м содержание пиритной серы приближается к 1%. Интересно отметить, что с глубины 2,6 м начинается заметное снижение концентрации сульфата в иловой воде и с этой же глубины начинается заметное утяжеление изотопного состава пирита: от $-27{,}2‰$ (горизонт 145–155 см) до $-14{,}4‰$ (горизонт 630–646 см).

Таблица 17

Изотопный состав серы в осадках верхней части континентальных склонов Японии (ст. 6158 и 6160) и Америки (ст. 669 и 7131)

Горизонт, см	$C_{орг}$, %	S		$\delta^{34}S$, ‰	
		сульфата, % на влагу	пирита, % на сухой осадок	сульфат	пирит
Станция 6158, глубина 490 м					
10–20	1,90	0,122	0,116	22,0	–
25–47	1,73	0,114	0,346	19,7	–
130–150	1,66	0,093	0,378	27,1	–
250–267	1,42	0,100	0,564	28,7	–
345–360	1,39	0,094	–	–	–19,4
370–380	–	–	0,613	33,0	–
Станция 6160, глубина 1300 м					
5–10	1,60	0,110	0,031	20,6	–
20–50	1,65	0,134	0,767	20,2	–
50–60	1,28	0,123	0,772	–	–21,3
145–155	0,99	0,092	0,914	–	–27,2
180–210	–	–	–	27,0	–
260–272	1,08	0,076	0,988	–	–23,0
370–382	1,06	0,081	0,837	–	–23,1
515–525	1,18	0,067	0,821	–	–19,4
630–646	1,12	0,049	0,898	–	–14,4
Станция 7131, впадина Санта-Барбара*					
0–10	2,20	0,082	0,529	26,9	–26,6
90–100	3,00	0,034	0,586	–	–17,3
260–270	2,80	0,027	0,792	–	–18,6
360–370	2,50	0,030	0,814	–	–19,9
Станция 669, глубина 1000 м					
30–50	4,25	0,099	0,413	20,2	–
80–100	2,70	0,111	0,986	21,8	–39,0
175–195	3,40	0,095	1,116	22,6	–34,0
250–270	3,30	0,091	1,054	23,2	–31,0

* По данным И. Каплана [Kaplan et al., 1963].

Сходная картина наблюдалась И. Капланом с соавторами в осадках впадины Санта-Барбара (ст. 7131, табл. 17), расположенной на Калифорнийском бордерленде. По мере существенного уменьшения содержания сульфата и нарастания пиритной серы происходило заметное утяжеление изотопного состава пирита [Kaplan et al., 1963].

Как видно из данных, приведенных в табл. 17, существенно иное распределение сульфата по колонке иловых отложений на Мексиканском склоне (ст. 669) определило и другой изотопный состав серных соединений. Несмотря на мощный процесс сульфатредукции, приведший к образованию 1–1,2% сульфидной серы, изотопный состав сульфата даже в нижних горизонтах илов утяжелен всего лишь на 3‰ по сравнению с морским сульфатом (табл. 17). Соответственно и сульфиды илов этой зоны мексиканского окончания имеют самый легкий изотопный состав ($\delta^{34}S_{ср} = -34{,}6‰$).

Пирит в илах ст. 669 представлен мелкими фрамбоидами (< 0,0005 мм) и агрегатами этих фрамбоидов. Псевдоморфное замещение пиритом раковин и панцирей морских организмов, столь характерное для осадков западного и восточного шельфов и для осадков островного склона, здесь почти не встречается, и поэтому фракция +3,33 г/см^3 практически мономинеральна.

Таблица 18

Изотопный состав серы осадков нижних частей Мексиканского (ст. 672) и Японского (ст. 6162) склонов, а также Японского желоба (ст. 6163) и впадин Калифорнийского бордерленда (ст. 6248 и 7184)

Горизонт, см	$C_{орг}$, %	S		$\delta^{34}S$, ‰	
		сульфата, % на влагу	пирита, % на сухой осадок	сульфат	пирит
	Станция 6162, глубина 4110 м				
0–10	2,10	0,136	0,032	+20,6	–
90–100	1,51	0,113	0,514	–	–25,7
170–190	1,31	0,099	0,547	–	–23,6
310–320	0,95	0,097	0,551	–	–17,6
550–580	0,91	0,079	0,545	–	–
	Станция 6163, глубина 7430 м				
0–10	–	–	–	21,0	–
20–45	1,70	0,127	0,079	21,2	–
160–185	1,16	0,084	0,181	30,3	–
200–210	0,78	0,086	0,448	–	–18,5
555–560	1,27	0,042	0,225	–	–16,4
	Станция 672, глубина 2900 м				
375–400	1,29	0,090	0,296	20,2	–37,0
490–510	1,41	0,108	0,433	–	–36,1
583–605	1,44	0,117	0,284	–	–
	Станция 6248, глубина 1500 м*				
0–10	–	0,086	0,118	19,0	–29,9
120–125	–	0,116	0,146	21,2	–34,0
	Станция 7184, желоб Сан-Диего*				
90–100	–	0,077	0,530	19,6	–28,8
240–250	–	0,074	0,506	19,2	–34,6

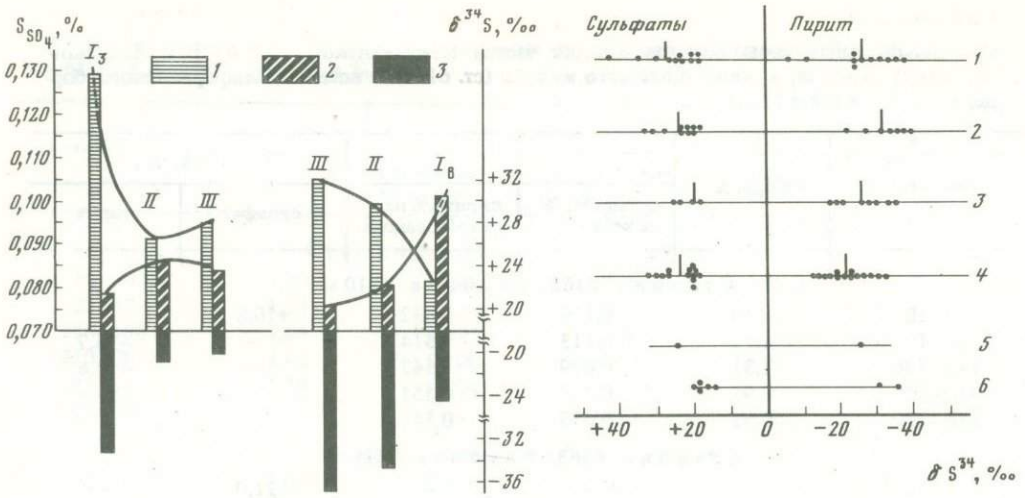
* По данным И. Каплана [Kaplan et al., 1963].

Данные, приведенные в табл. 18 и касающиеся нижних частей материкового (ст. 672) и островного (ст. 6162 и 6163) склонов, подтверждают закономерности, отмеченные для верхних частей этих склонов: в западной части профиля на фоне заметного уменьшения сульфатов в иловом растворе происходит сильное утяжеление как сульфатов, так и сульфидов. В восточной части профиля содержание сульфата в толще осадка не меняется и изотопный состав серы пирита во всей толще практически один и тот же.

В обоих колонках глубоководных впадин Калифорнийского бордерленда наблюдается такое же распределение изотопов серы, как и в изученной нами колонке илов ст. 663 (см. табл. 14). На фоне мало измененных сульфатов, близких по изотопному составу к морскому сульфату, пирит нижних горизонтов имеет более легкий изотопный состав, чем пирит верхних горизонтов. Объяснение таких данных приведено нами выше и основано на закономерном увеличении величины фракционирования при уменьшении скорости процесса сульфатредукции.

На рис. 2 отчетливо видна зависимость изотопного состава сульфатов поровых вод от их среднего содержания в осадках различных зон восточной и западной прибрежных частей трансокеанского профиля.

На станциях мексиканской части разреза достаточно отчетливо выступает и вторая закономерность – абсолютное и относительное (по сравнению с сульфатами поровых вод) облегчение изотопного состава пирита в осадках в направлении уменьшения интенсивности процесса сульфатредукции, т.е. от шельфа к открытому океану (см. табл. 12).



Р и с. 2. Изменение содержания сульфат-иона (*1*), изотопного состава сульфата (*2*) и пирита (*3*) на различных участках трансокеанского профиля

I – шельф; II – верхняя часть континентального склона; III – нижняя часть континентального склона

Р и с. 3. Вариации изотопного состава серы ($\delta^{34}S$, ‰) в сульфатах и пирите тихоокеанских осадков

Осадки: *1* – Калифорнийского залива; *2* – западной части трансокеанского профиля; *3* – восточной части трансокеанского профиля; *4* – Калифорнийского бордерленда [Kaplan et al., 1963]; *5* – средние данные по тихоокеанским осадкам; *6* – осадки ст. 681

Наконец, на рис. 3 воспроизведены все известные данные по изотопному составу серы сульфатов (42 анализа) и пирита (40 анализов) для восстановленных осадков Тихого океана. Эти данные позволили нам рассчитать средние величины $\delta^{34}S$ сульфата (+24,5‰) и $\delta^{34}S$ сульфида (−25,0‰). Значительное облегчение изотопного состава пирита на фоне вполне заметного утяжеления состава сульфата поровых вод по сравнению с морским сульфатом однозначно доказывает микробиологическое происхождение всего сероводорода и его диагенетических производных в илах Тихого океана. На рисунке отдельной строкой вынесены величины $\delta^{34}S$ сульфатов и кислоторастворимых сульфидов из осадков ст. 681 (Гавайский желоб, глубина 4730 м). Как мы уже упоминали выше, легкий изотопный состав сульфидов этих илов ($\delta^{34}S$ = −31,0 и −36,5‰) исключает возможность вулканического генезиса сероводорода даже в этом районе, близко расположенном к центральной части гавайского вулканического пояса.

Однако необычно легкий для морских осадков изотопный состав сульфатов ($\delta^{34}S$ меняется от +14 до +18,6‰) и тот факт, что в толще изученных илов облегчение сульфата происходит сверху вниз на фоне увеличивающейся его концентрации [Леин и др., 1976], позволяют предположить, что в осадках ст. 681 мы имеем дело не только с морским сульфатом. Вполне возможно, что в осадки Гавайского желоба поступают серные соединения и другого, видимо, глубинного генезиса.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В ОСАДКАХ И РОЛЬ АНАЭРОБНОЙ МИКРОФЛОРЫ В ДИАГЕНЕТИЧЕСКОМ КАРБОНАТООБРАЗОВАНИИ

Данные, характеризующие количественную сторону геохимической деятельности сульфатредуцирующих бактерий, имеют значение не только для решения проблемы круговорота серы, но также и для расшифровки важных реакций круговорота углерода в природе [Иванов, 1964, 1975]. Сульфатредуцирующие бактерии являются гетеротрофными организмами, и для восстановления одного атома сульфатной серы им необходимо окислить два атома углерода органического вещества с образованием двух молекул углекислоты.

Таблица 19

Изотопный состав суммарного углерода карбонатов восстановленных осадков и баланс углекислоты, образуемой в процессе бактериальной сульфатредукции [Lein, 1977]

Номер станции	Горизонт, см	Эксперимент			Расчетные данные для CO_2, образующейся при сульфатредукции				
			содержание в сухом осадке, г/кг			остается в осадке		уходит в наддонную воду	
		$\delta^{13}C$ суммарного углерода карбонатов, ‰	ΣCO_2	ΣS_{H_2S}	содержание в сухом осадке, г/кг	г/кг сухого осадка	% от суммарного углерода карбонатов	г/кг сухого осадка	% от образованной при сульфатредукции
662	80	−10,0	25,0	12,0	33,0	41,6	10,4	68	22,6
	205	−9,0	24,6	10,0	27,5	37,4	9,2	66	18,3
663	50	−10,0	20,0	7,0	19,2	41,5	8,3	57	10,9
	165	−7,6	16,0	10,0	27,5	31,7	5,1	81	22,4
	255	−13,4	24,8	13,0	35,7	55,6	13,8	60	21,5
664	150	−7,8	70,0	11,5	31,6	32,3	22,6	28	9,0
	260	−12,0	82,4	15,0	41,2	49,6	40,9	–	0,3
	340	−11,8	60,0	9,8	26,9	48,8	29,3	–	–
665	40	−12,3	10,0	5,5	15,1	51,3	5,1	66	10,0
	95	−13,4	8,8	3,86	10,6	55,9	4,9	63	6,7
667	15	−10,2	5,0	3,0	8,25	43,1	2,1	74	6,1
	40	−11,0	5,0	5,0	13,75	46,4	2,3	83	11,4
	100	−15,1	10,0	7,0	19,2	62,9	6,3	67	12,9
669	37	−8,1	51,0	4,8	13,2	34,1	17,4	–	–
	90	−10,6	32,0	10,4	29,6	43,9	14,1	52	15,5
	185	−12,9	17,8	11,4	31,3	53,6	9,5	70	21,8
	280	−8,1	22,0	11,5	31,6	33,7	7,4	77	24,2
670	180	−5,1	30,0	5,4	14,8	21,2	6,4	57	8,4
672	175	−14,7	30,0	9,0	24,7	61,0	18,3	26	6,4

Примечание. Методы расчета количества CO_2 см. в тексте.

Вопрос об участии углекислоты микробного происхождения в формировании морских и океанских карбонатов обсуждался в процессе длительной и острой дискуссии. Н.М. Страхов в ряде своих публикаций утверждает, что большая часть углекислоты, образующейся в процессах бактериального метаболизма в осадках, диффундирует в виде бикарбонатного иона в наддонную воду [Страхов, 1951, 1972 и др.]. Другие исследователи [Bavendamm, 1932; Berner, 1969] полагают, что продукты сульфатредукции – сероводород и углекислота – подкисляют среду осадконакопления и способствуют растворению и переотложению раковинного карбоната.

В последние годы интерес к диагенетическому карбонатообразованию значительно возрос в связи с находками в породах морского генезиса изотопно-легких карбонатов, цементирующих зерна других минералов [Hathaway, Degens, 1969; Milliman, 1974; Roberts, Whelan, 1975]. Поскольку эти карбонаты имели очень легкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}C = -60‰$), было высказано предположение, что они образуются при окислении изотопно-легкого углерода метана.

В восстановленных осадках морей и океанов часто наблюдается повышенное содержание минеральных форм углерода [Шишкина, 1972 и др.]. Для осадков Калифорнийского залива и шельфа у мыса Масатлан (ст. 668) этот факт подтвержден прямыми анализами во время 9-го рейса НИС "Дмитрий Менделеев" [Шишкина, Павлова, 1976]. По данным М. Гольдхабера, бикарбонаты иловых вод осадков Калифорнийского залива с активной сульфатредукцией характеризуются повы-

Таблица 20

Изотопный состав различных соединений углерода в осадках восточной части Тихого океана

Соединения углерода	Число определений	$\delta^{13}C$, ‰	
		интервал	среднее
Суммарный карбонат осадков (см. табл. 19)	19	$-5{,}1 \div -14{,}7$	$-10{,}5$
Карбонат раковин	8	$+3{,}1 \div -0{,}4$	$+1{,}2$
Органическое вещество осадков	8	$-21{,}2 \div -24{,}5$	$-23{,}0$
Суммарный карбонат конкреций	7	$-13{,}1 \div -38{,}0$	$-20{,}1$
Карбонат диагенетических минералов (протодоломит, магнезиальный кальцит)	5	$-18{,}1 \div -40{,}0$	$-23{,}3$

шенным содержанием легкого изотопа ^{12}C (величины $\delta^{13}C$ варьируют от -5 до $-15‰$ [Claypool, Kaplan, 1974]).

В табл. 19 приведены результаты изотопного анализа углерода карбонатов иловых отложений Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана [Lein, 1977]. Материал для анализа получался путем разложения всех карбонатов осадка соляной кислотой с последующей отгонкой CO_2 в раствор щелочи.

При сравнении величин $\delta^{13}C$ суммарного карбоната илов с данными по изотопному составу других углеродсодержащих соединений (табл. 20) можно видеть, что суммарные карбонаты значительно легче по составу, чем карбонаты раковинного материала, а в ряде случаев по своему составу приближаются к величинам $\delta^{13}C$, характерным для $C_{орг}$ изученных осадков.

В процессе лабораторного изучения нам удалось выделить отдельно карбонатные раковины фораминифер (среднее из 8 определений $\delta^{13}C = +1{,}2‰$), а также ксеноморфные кристаллы диагенетических карбонатов (рис. 4), в составе которых рентгеноструктурным анализом определены кальцит и протодоломит.

Учитывая, что в исследованных нами сильновосстановленных сероводородных осадках нет оснований ожидать образования легкой углекислоты за счет аэробного окисления метана, мы считаем, что изотопно-легкие диагенетические карбонаты осадков сформировались из углекислоты, образующейся при анаэробном окислении органического вещества главным образом за счет жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Если это так, то мы можем рассчитать суммарную продукцию углекислоты в осадке, зная ΣS_{H_2S}, ΣCO_2 в осадке и его изотопный состав ($\delta^{13}C$, см. табл. 19), а также изотопный состав углерода органического вещества и состав углерода раковин ($\delta^{13}C_{орг} = -23{,}0‰$, $\delta C_{рак} = +1{,}2‰$, см. табл. 20); можно по формуле

$$\Sigma CO_2\,(\delta^{13}C) = C_{c/p}\,(\delta^{13}C_{орг}) + (1 - C_{c/p})\,(\delta C_{рак})$$

вычислить $C_{c/p}$, т.е. количество органического углерода, минерализованного в процессе сульфатредукции, а затем определить и реальную долю новообразованной углекислоты, диффундировавшей в водную толщу (табл. 19).

Выполненные таким методом расчеты показывают, что в исследованных нами осадках в среднем около 60% новообразованной углекислоты микробного генезиса уходит в наддонную воду, остальная часть ее фиксируется в виде новообразованных карбонатных минералов поверхностных горизонтов иловых отложений.

Микробиологические и биогеохимические исследования донных отложений трансокеанского профиля и сопоставление полученных результатов с немногочисленными литературными данными по этому же и близким районам океана приводят к следующим основным выводам.

Распространение и геохимическая активность микроорганизмов в тихоокеанских осадках имеет четко выраженную зональность, совпадающую в своих основных

чертах с циркумконтинентальной зональностью, характерной для океанских осадков. По мере удаления от континентов, от крупных и даже сравнительно небольших островов в осадках наблюдается закономерное уменьшение численности микроорганизмов и изменение их качественного состава – в первую очередь замена анаэробных форм аэробными. В этом же направлении весьма существенно падает и интенсивность геохимических процессов, вызываемых микроорганизмами.

Микробиологическими, геохимическими и минералогическими данными, полученными в ходе этих исследований, доказано, что активная жизнедеятельность микроорганизмов и их минералообразующая функция наблюдаются не только на границе раздела вода–осадки. Она продолжается во всей толще иловых отложений океана, доступных изучению с помощью геологических трубок. Таким образом, вопрос о нижней границе биосферы в океанских осадках остается нерешенным и требует дальнейших экспериментальных исследований.

Методы количественного определения геохимической активности сульфатредуцирующих бактерий позволяют рассчитать величины продукции сероводорода и углекислоты в восстановленных осадках шельфа и континентального склона океана. В верхних горизонтах восстановленных осадков шельфа годовая продукция ΣS_{H_2S} и CO_2 составляет 16 и 48 мг/кг сырого ила в год, а в осадках континентального склона эти величины составляют соответственно 5 и 15 мг/кг сырого ила в год

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЕ В ОСАДКАХ. ГЛАУКОНИТЫ

Глауконит в современных осадках на трансокеанском профиле широко распространен. Он встречается в переходной зоне от окисленных илов ложа океана (красная глубоководная глина и глины переходного типа) к восстановленным осадкам приконтинентальной полосы (терригенные, вулкано-терригенные, карбонатно-терригенные и диатомово-терригенные илы). Глауконит обнаружен в осадках следующих станций: 6160, 6161, 6162 (вблизи острова Хонсю), 657, 659, 660 – 662, 668 – 673 (в Калифорнийском заливе и на материковом склоне вблизи берегов Мексики).

Таблица 1

Возраст глауконитов

Номер станции	Горизонт, см	Содержание		Возраст, млн. лет
		K, %	Ar, $(см^3/г) \cdot 10^{-6}$	
6161	0–20	3,70	0,37	2,7
6161	270–280	4,64	0,45	2,8
6161	653–760	3,61	0,37	2,7
662	0–30	2,33	1,82	20,5
670	200–214	5,38	0,37	1,8

Однако значительная часть глауконита в осадках перечисленных станций является не аутигенным и современным образованием, а обломочным компонентом осадков, вымытым из более древних глауконитовых пород. Так, например, на ст. 659 – 662, 6161 глауконит встречается в виде зерен песчаной размерности и более крупных обломков размера дресвы и щебня в отложениях с градационной слоистостью (верхние 20–30 см осадков ст. 659–662 и весь разрез ст. 6161), представляющих собой турбидиты. Хотя осадки этих станций относятся к восстановленным, условия среды здесь нарушены: из-за перемыва и аэрации величины Eh положительны (+120, +320 мв), содержание $C_{орг}$ незначительно (ст. 6161, 0,4%) и большая часть глауконита подверглась окислению (рис. 1, см. вкл.). В осадках ст. 670 глауконит образует прослой песка мощностью 3–14 см среди толщи карбонатно-терригенных и диатомово-терригенных осадков, пески представляют собой отложения донных течений.

Определение абсолютного возраста глауконита из осадков ст. 6161, 662 и 670 показало, что глауконит образовался еще в неогене – абсолютный возраст его от 1,8 до 20,5 млн. лет (табл. 1).

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ И СВОЙСТВА АУТИГЕННОГО ГЛАУКОНИТА

Аутигенный глауконит обнаружен в карбонатно-терригенных, диатомово-терригенных и терригенных алевролитовых илах ст. 657, 668, 669, 671 – 673 и, вероятно, имеется в нижних горизонтах ст. 659–662. Он встречается в виде примазок на плоскостях напластования, тонких миллиметровых прослоек и линзочек, иногда достигающих мощности 1–2 см.

Влажный глауконит имеет темно-зеленый цвет, сухой – светлый серовато-зеленоватый, он мягкий, растирается пальцами. Под микроскопом видно, что глауконит

Таблица 2

Физико-химические характеристики глауконитсодержащих осадков

Номер станции, глубина, м	Горизонт, см	Координаты	Характеристика осадка	Влажность, %
657, 3150	25–365	19°40′ с. ш., 108°01′з.д.	Диатомово-терригенный глинистый ил	70–76
671, 2650	40–433	22°01′с.ш., 108°19′з.д.	То же	57–63
673, 3280	15–315	20°29′с.ш., 110°58′з.д.	Фораминиферо-диатомовый глинистый ил	65–69

Таблица 2 (окончание)

Номер станции, глубина, м	Горизонт, см	Eh, мв	pH	$C_{орг}$, %	$S_{пир}$, %
657, 3150	25–365	+50 ÷ –240	7,8 – 8,1	0,87 – 1,88	0,02 – 0,20
671, 2650	40–433	0 ÷ –180	7,5 – 7,7	0,87 – 1,96	0,11 – 0,59
673, 3280	15–315	+470 ÷ –50	7,3 – 7,5	0,46 – 1,37	0,00 – 0,03

Таблица 3

Характеристика глауконита и его спутники

Номер станции	Горизонт, см	Условия нахождения глауконита	Минерал-спутник	Плотность, г/см³	Коэффициент преломления	Рентгеновская характеристика
657	25–365	Пятна и примазки на плоскостях напластования	Пирит	2,30–2,34	1,558–1,575	Гидрослюда 1Md, смешанослойная фаза гидрослюда-монтмориллонит с 50–60% разбухающих слоев
671	40–433	То же	Пирит и гидротроилит	Не опр.	1,558–1,580	То же
673	15–315	Прослойки и линзочки	Пирит	”	1,560–1,575	”

состоит из мелких глобул-ооидов размером от нескольких до 100–500 мкм. Показатели преломления в пределах 1,550–1,580, двупреломление среднее, наблюдается характерная агрегатная поляризационная окраска. Плотность глауконита невысокая – от 2,30–2,40 до 2,50–2,60 г/см³.

Помимо локализованных и заметных скоплений, описанных выше, аутигенный глауконит встречается местами в виде цемента среди терригенных зерен и органических остатков, иногда выполняет каналы спикул губок, раковины фораминифер, пустоты в вулканическом стекле. Подобные формы глауконита наблюдаются сравнительно редко и не образуют высоких концентраций в осадках.

Химический анализ аутигенного глауконита ст. 659 показал следующие содержания [Лисицына и др., 1976]: SiO_2 46,85%, Al_2O_3 6,67, Fe_2O_3 23,36, FeO 0,33, K_2O 4,27, H_2O 11,41%. По рентгеновским данным, глауконит – гидрослюда политипа 1Md и смешанослойная фаза гидрослюда–монтмориллонит с 50–60% разбухающих слоев. Н.А. Лисицына и др. [1976] указывают наличие монтмориллонитовых пакетов от 10 до 80% в образцах ст. 659 и 662.

Ил, вмещающий глауконит, содержит панцири диатомовых водорослей, раковины фораминифер, радиолярий, спикулы губок и обломочные компоненты от песчаной до пелитовой размерности (кварц, полевые шпаты, вулканическое стекло, глинистые минералы). В панцирях диатомей и в раковинах фораминифер наблюдаются глобулы-фрамбоиды пирита и иногда налеты гидротроилита. Некоторые характеристики вмещающих глауконит осадков приведены в табл. 2, характеристики самих глауконитов и минералы-спутники даны в табл. 3.

В осадках Тихого океана, в районах, расположенных вблизи трансокеанского профиля, аутигенный глауконит найден вблизи Курильских островов [Петелин, 1954]. Рентгеновские данные показывают, что он не имеет нонтронитовой основы. Известен аутигенный глауконит и в заливе Монтерей в Калифорнии [Galliher, 1935; Hein et al., 1974].

ГЛАУКОНИТ В ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКАХ ПРОФИЛЯ

В красной глубоководной глине ст. 611–653 (поверхностный слой до 0,5 м) иногда встречаются единичные зерна глауконита песчаной и алевритовой размерности. В северо-западной части океана между Гавайскими островами и возвышенностью Шатского глауконит обнаружен в осадках плейстоцена–олигоцена в количестве 1–2% во фракции 0,1–0,01 мм в скважинах глубоководного бурения [Fischer et al., 1971]. В восточной и центральной частях Тихого океана по данным глубоководного бурения глауконит практически отсутствует (единичные зерна [McManus et al., 1970; Tracey et al., 1971]).

Глауконит в глубоководных осадках может быть как терригенного (занесен ветром), так и аутигенного происхождения (за счет превращений полевых шпатов и темноцветных минералов в процессе диагенеза глубоководных океанских осадков).

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АУТИГЕННОГО ГЛАУКОНИТА

Имеется ряд гипотез, объясняющих образование глауконита, однако и сейчас этот вопрос является предметом обсуждения. И. Меррей и А. Ренард [Murray, Renard, 1891] предполагали, что образование глауконита происходит с участием организмов (выполнение глауконитом раковин фораминифер). Е. Галлиер [Galliher, 1935], изучавший осадки залива Монтерей, проследил постепенный переход биотита в глауконит. Глауконитизация биотита происходит в присутствии органического вещества в восстановленных илах. Глауконит в заливе Аомори (Японское море) образуется по щелочным полевым шпатам, вулканическому стеклу, комочкам глинистых минералов и копролитам, заполняет раковины фораминифер, каналы спикул губок и т.п. [Takahashi, 1939]. Образование глауконита происходит в восстановительных условиях в морских илах нормальной солености. В.П. Петелин [1954], описавший глауконит в разнозернистых песках с фораминиферами и обломками раковин моллюсков вблизи Курильских островов, пришел к выводу, что глауконит, выполняющий раковины фораминифер и встречающийся в виде микроконкреций колломорфного габитуса, образовался из коллоидных растворов. В. Претт, изучавший глауконит у берегов Калифорнии, также считает, что образование глауконита имеет коллоидно-химическую природу [Pratt, 1963].

Если процесс образования глауконита имеет первоначально коллоидно-химический характер на ранних стадиях диагенеза, то формирование в осадках и осадочных породах слоев, сильно обогащенных глауконитом, невозможно представить без физических процессов перемыва, перемещения и переотложения. В целом этот процесс представляется нам следующим образом [Логвиненко и др., 1975].

В раннем диагенезе вслед за накоплением осадка происходят образование коллоидов кремнезема, глинозема и гидроокиси железа в порах, пустотах и на плоскостях напластования и адсорбция ими из иловых вод щелочных и щелочноземельных металлов. Условия среды щелочные и восстановительные. Материалом для образования коллоидов служат алюмосиликаты и силикаты (обломочные и пирокластические),

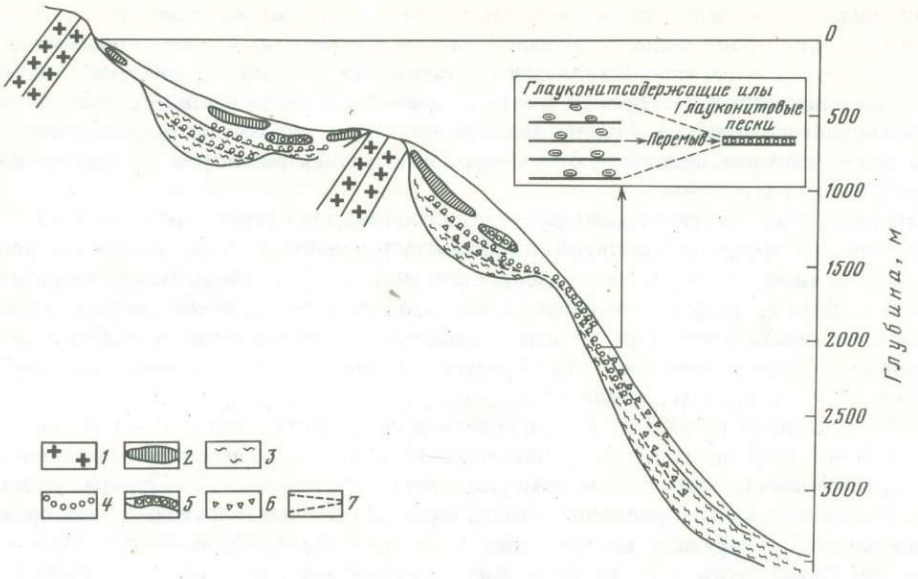
вулканическое стекло, панцири и раковины кремневых организмов, которые в процессе гальмиролиза-диагенеза растворяются и переходят в коллоидные растворы. Возможно, при этом осуществляется взаимодействие золей кремнезема, глинозема и гидроокиси железа, т.е. происходит нейтрализация электрических зарядов коллоидных мицелл кремнезема и глинозема, кремнезема и гидроокиси железа и образование гелей, которые адсорбируют катионы из поровых растворов и создают основу для молекул глауконита.

На последующих этапах диагенеза, когда слой осадка погребен под толщей отложений в первые метры и естественная влажность уменьшается на треть или наполовину первоначальной, начинается постепенное старение гелей и обмен между ними и иловыми водами (сорбция и десорбция катионов): увеличивается содержание катионов, растет плотность и светопреломление, появляются трещины синерезиса, начинаются процессы раскристаллизации. Так образуется глауконит пятен, примазок и прослоев в алевритово-пелитовых и пелитовых илах.

Образующийся глауконит в кристаллическом аспекте представляет собой плохо окристаллизованную гидрослюду политипа 1Md со значительной примесью смешаннослойной фазы гидрослюда–монтмориллонит, содержащей до 50–70% разбухающих слоев и иногда монтмориллонит (нонтронит). На дифрактограммах, как правило, имеются еще диффузные кольца и нет отражений (hkl). По Ж. Милло [1967], это еще не глауконит, а глаукония – смешаннослойный глауконит–монмориллонит; подобные или близкие к ним образования называют протоглауконитами [Porrenga, 1968].

Синтез глауконита в процессе диагенеза происходит в условиях повышенного содержания органического вещества в осадках, что приводит к развитию восстановительных условий. Одновременно с образованием глауконита обилие органического вещества ($C_{орг}$ до 3–4%) создает условия для микробиологического восстановления сульфатов, образования сероводорода и сульфидов железа (гидротроилит, пирит). Это дает возможность представить образование аутигенных форм глауконита и пирита как два конкурирующих процесса, захватывающих реакционноспособные формы железа в осадках. Мы не располагаем данными, которые позволили бы сопоставить скорости процессов аутигенного образования глауконита и пирита, тем не менее есть основания считать, что в случае интенсивной и достаточно емкой сульфатредукции главным процессом превращения реакционноспособного железа будет процесс образования сульфидов железа (главным образом пирита). В случае очаговой, умеренной и слабой сульфатредукции (образование глобул пирита только в панцирях диатомей и раковинах фораминифер) значительная часть реакционноспособного железа идет на образование глауконита. Вероятно, этим и можно объяснить широкое распространение глауконита в осадках переходного типа между окисленными пелагическими и восстановленными прибрежными осадками дна океана.

Дальнейшая история глауконита связана с размывом и переотложением илов, содержащих глауконит в виде прослоев, пятен и примазок. Линзочки, прослойки и примазки глауконита (частично литифицированные) вымываются из содержащих их илов и переносятся мутьевыми потоками и течениями. В процессе переноса они распадаются на мелкие обломки и окатываются, в них образуются трещины синерезиса (по поверхности ооидов). В ходе размыва, перемыва и переотложения частицы глауконита попадают в другие окислительно-восстановительные условия. Окислительно-восстановительный потенциал резко изменяется – становится высокоположительным (до +400÷500 мв). Этот процесс, вероятно, продолжается весьма длительное время. Сначала обломки находятся среди глинистого вещества. Трещины синерезиса частично или полностью заполняются илом. Затем течения постепенно выносят глинистые частицы, перемещают зерна глауконита, сортируют их по размеру. На этом заключительном этапе продолжаются процессы сорбции и десорбции катионов, в глауконите растет содержание щелочей, увеличиваются концентрация окисного железа за счет уменьшения закисного, плотность, твердость, преломление и двупреломление. В кристаллохимическом плане происходит переход гидрослюды политипа 1Md в хорошо окристаллизованную однослойную гидрослюду политипа 1M, но всегда сохраняется некоторая примесь смешанослойной фазы. Эту примесь можно рассмат-



Р и с. 2. Схема образования глауконитовых песков и соотношение различных типов глауконита

1 – древние глауконитовые породы; *2* – глауконитовые осадки, образовавшиеся в результате перемыва древних глауконитовых пород; *3* – глауконитсодержащие глинистые илы; *4* – глауконитовые осадки, образовавшиеся в результате перемыва глауконитсодержащих илов; *5* – глауконитовые осадки, образовавшиеся в результате перемыва древних глауконитовых пород и глауконитсодержащих современных илов; *6* – осадки мутьевых потоков и донных течений с глауконитом; *7* – поверхности размывов, возникшие благодаря деятельности течений и мутьевых потоков

ривать как вещество ила, вмещавшего зерна глауконита и заполнившего трещины синерезиса.

Все перечисленные выше процессы схематически изображены на рис. 2. Как видно из рисунка, из толщи глауконитсодержащих илов мощностью в несколько метров образуются сантиметровые прослойки глауконитовых песков. Эти тонкие слои глауконитовых песков состоят уже из обломочного или аллотигенного глауконита. Следовательно, глауконитовые пески в современных отложениях являются свидетелями размывов и перемывов, индикаторами скрытых литологических несогласий.

Данные о содержании реакционноспособного железа в осадках переходной зоны от восстановленных илов приконтинентальной полосы к окисленной глубоководной красной глине показывают избыток его закисной формы по сравнению с тем, что расходуется на образование сульфидов железа и глауконита. В связи с этим можно предполагать наличие здесь других аутигенных минералов закисного железа – лептохлоритов и карбонатов.

Действительно, при микроскопическом изучении фракций гранулометрического анализа в иммерсии во многих образцах осадков станций, где обнаружен глауконит, встречаются единичные зерна и пелитоморфные агрегаты сидерита и сидероплезита (ст. 661, 662 и др.). Источником карбонат-иона для образования карбонатов железа является метаболическая углекислота, образующаяся при разложении органического вещества в процессе бактериальной сульфатредукции. Следовательно, в этих осадках в восстановительных условиях образуется не только метаболический кальцит (см. предыдущую главу), но и карбонаты закисного железа.

Более интенсивно этот процесс идет в опресненных водах мелководного Финского залива и подобных ему бассейнах, где очень мало сульфат-иона, поэтому возникает мало пирита и значительное количество карбонатов железа [Логвиненко и др., 1978]. Встречается сидерит и в осадках других районов Балтийского моря [Блажчишин, 1977]. Отмечено образование карбонатов закисного железа и в осадках шельфа

и континентального склона Баренцева и Чукотского морей [Логвиненко и др., 1979].

В восстановленных осадках океана возможно присутствие железистых хлоритов, однако в настоящее время мы не располагаем достаточными данными. Основной областью развития железистых хлоритов является приконтинентальная область мелководного шельфа [Николаева, 1977].

Если принять точку зрения геологов французской школы [Odin, Gircsse, 1972; Odin, 1975], что существуют ряды минералов

бертверин → монтмориллонит + каолинит (иллит) → смешанослойная фаза 12,5Å+каолинит →смешанослойная фаза 12,5Å →смешанослойная фаза 10,5Å→глауконит 1Md→глауконит 1M

и

бертверин – каолинит+монтмориллонит → иллит – монтмориллонит 11,5 Å + + иллит + монтмориллонит →смешанослойная фаза 10,5 Å→глауконит 1Md→глауконит 1M,

то в более мелководных условиях имеющийся в осадках избыток реакционноспособного железа, возможно, связывается в бертверине, а в более глубоководных – в бертверине или железистых смектитах и смешанослойных фазах.

ГЛАВА VIII

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДИАГЕНЕЗЕ ОСАДКОВ

Вопрос о влиянии процессов диагенеза на распределение, перераспределение и концентрирование химических элементов в осадках имеет большое значение для геохимии осадочных образований. Отдельные вопросы геохимии диагенеза осадков изучаемого профиля обсуждены выше.

Разложение органического вещества в толще осадков изменяет физико-химические свойства илового раствора в сторону уменьшения окислительно-восстановительного потенциала. Восстановительная среда воздействует на минеральный комплекс твердой фазы осадков, стремясь в новых физико-химических условиях к достижению термодинамического равновесия. В результате совместного действия микробиологических и химических процессов в осадках создается новый аутигенный комплекс минералов, термодинамически равновесный иловой воде. Естественно, что в первую очередь непосредственно изменяются реакционноспособные формы элементов, имеющих переменную валентность. Такими элементами-индикаторами окислительно-восстановительных процессов являются марганец, железо и сера. Обломочные формы железа и марганца в условиях окислительно-восстановительных процессов существенно не изменяются и частично могут участвовать в процессах диагенеза. Следует иметь в виду, что гидроокиси железа и гидратированная двуокись марганца (основные формы поступления реакционноспособных железа и марганца в осадки) являются хорошими соосадителями и сорбентами для целого ряда редких и рассеянных элементов. В результате восстановления с переходом двухвалентных железа и марганца в иловую воду связанные с ними элементы также переходят в иловую воду и включаются в процесс диагенетического перераспределения.

Окислительно-восстановительные процессы в диагенезе донных отложений целиком вызваны разложением захороненного органического вещества. При восстановлении четырехвалентного марганца и трехвалентного железа, а также в ходе микробиологического восстановления сульфатов с образованием сероводорода, органическое вещество расходуется, являясь источником энергии для этих процессов и для перераспределения элементов.

В зависимости от содержания органического вещества и интенсивности восстановительных процессов в осадках профиля выделяются три зоны осадков по мере удаления от берега (см. гл. II).

1. Восстановленные осадки материкового склона и дна Японского желоба на западе (ст. 6159–6163) и осадки шельфа и материкового склона мексиканского побережья на востоке (ст. 668–670), в которых практически отсутствует окисленная пленка на поверхности, а в толще присутствует свободный сероводород.

2. Осадки, переходные по окислительно-восстановительным условиям (ст. 6164–6171), распространенные от Японской впадины до зоны пелагических красных глин океана, а также на ст. 657, 671 – 674 на восточном окончании профиля. Они характеризуются наличием окисленного слоя осадков на поверхности и менее интенсивным течением восстановительных процессов, которые с удалением в пелагиаль постепенно затухают.

3. Полностью окисленные осадки (ст. 6172 и восточнее, ст. 655 и западнее), представленные красными глубоководными глинами, где видимые проявления восстановительных процессов полностью отсутствуют. Проявлением диагенетических процессов в красных глинах являются железо-марганцевые конкреции.

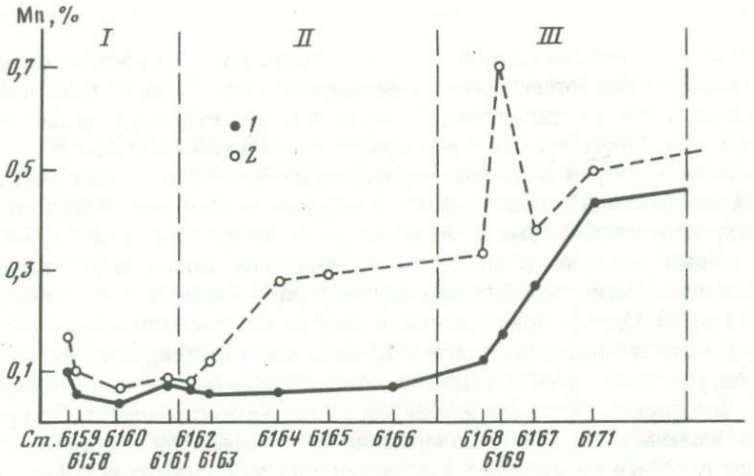
Мы в настоящей главе остановимся только на процессах диагенетического перераспределения элементов в восстановленных и переходных осадках. На трансокеанском профиле распространение восстановленных и переходных осадков совпадает практически с тремя окраинными литолого-фациальными зонами (I – прибрежная терригенная, или биогенно-терригенная, II – гемипелагическая, III – миопелагическая, или глубоководные глины переходного типа). Ближе к берегам располагаются восстановленные осадки, в пределах гемипелагической зоны они сменяются переходными.

Превращения реакционноспособных форм марганца и железа, так же, как и закономерности процесса восстановления сульфатов, описаны ранее. В настоящей главе мы рассмотрим поведение редких и рассеянных элементов при окислительно-восстановительных процессах.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОССТАНОВЛЕННЫХ ОСАДКАХ

В зоне восстановленных осадков процессы перераспределения элементов наиболее ярко проявляются для биогенных элементов. Валовые концентрации C, N, P, J в осадках по вертикали уменьшаются; резко возрастает содержание органических и минеральных соединений этих элементов в иловых водах, что приводит к их перераспределению и создает возможности для возвращения некоторой части этих элементов в наддонную воду. Глубокие изменения претерпевает основной солевой состав иловых вод: интенсивный процесс сульфатредукции приводит к сильному уменьшению содержания сульфатов, увеличивается щелочной резерв и в глубоких горизонтах морской тип вод меняется на хлоридно-щелочной. В твердой фазе осадков накапливаются до высоких содержаний восстановленные формы серы, представленные в основном пиритом, а содержание H_2S в иловой воде поднимается до 100–150 мг/л. Причем свободный сероводород появляется на горизонте 10–50 см под поверхностью осадков.

В табл. 1 сопоставлены содержания элементов в поверхностном слое отложений профиля и средневзвешенные содержания их в колонках осадков. В пределах трех прибрежных зон (тип I–III) японского и мексиканского окончаний профиля выделяются восстановленные и переходные по окислительно-восстановительным условиям осадки. Границей между ними служат ст. 6163 на западе и ст. 670 на востоке, где в толще осадков фиксируется присутствие свободного сероводорода.



Р и с. 1. Распределение Mn в восстановленных осадках японского окончания трансокеанского профиля

1 – средневзвешенное содержание по колонкам; *2* – содержание в поверхностном слое; I–III – литолого-фациальные зоны

Таблица 1

Сравнение содержания элементов в поверхностном слое и среднего в изохроничном слое осадков японского и мексиканского окончаний трансокеанского профиля

Осадки	Окислительно-восстановительная характеристика	Номер станции	Содержание, %			
			$C_{орг}$		P	
			I	II	I	II
Японское окончание						
Прибрежные вулканотерригенные (тип I)	Восстановленные	6159	0,50	0,54	0,090	0,050
		6158	1,68	1,48	0,076	0,059
		6160	1,60	1,29	0,065	0,056
		6161	1,03	0,64	0,062	0,048
Гемипелагические кремнисто-глинистые (тип II)		6162	2,03	1,38	0,068	0,052
		6163	0,92	1,17	0,065	0,052
		Среднее	1,29	1,07	0,071	0,053
Глубоководные глины переходного типа (тип III)	Переходные	6164	0,79	0,69	0,067	0,047
		6168	0,63	0,43	0,062	0,043
		6169	0,36	0,35	0,057	0,049
		6167	0,63	0,21	0,064	0,052
		6171	0,61	0,47	0,064	0,050
		Среднее	0,60	0,43	0,063	0,048
Мексиканское окончание						
Прибрежные биогенно-терригенные (тип I)	Восстановленные	668	3,66	3,47	0,126	0,157
		669	7,78	4,60	0,128	0,074
		670	6,80	3,12	0,131	0,054
		Среднее	6,08	3,73	0,128	0,095
Гемипелагические (тип II)	Переходные	671	2,36	1,36	0,076	0,057
		672	1,44	1,38	–	–
		657	1,37	1,24	–	–
Глубоководные глины переходного типа (тип III)		673	0,58	0,97	–	–
		674	0,37	0,12	–	–
		Среднее	1,22	1,01	–	–

Примечание. I – поверхностный слой осадков; II – среднее в изохроническом слое осадков.

Восстановленные осадки профиля как на западе, так и на востоке отличает отсутствие на поверхности отчетливо выраженного (визуально) окисленного слоя. Поверхностный слой восстановленных осадков имеет явные следы диагенетической переработки. Это касается в первую очередь величины Eh ($< 0{,}2$ в), а также наличия двухвалентного (а порой и следов сульфидного) железа в составе реакционноспособных форм. Марганец в поверхностном слое восстановленных осадков находится только в двухвалентной форме. Исключением являются осадки ст. 6163 в Японском желобе, которые отнесены к восстановленному типу, поскольку в толще осадков фиксируется присутствие свободного сероводорода (правда, в следовых количествах, т.е. $< 0{,}1$ мг/л). Однако поверхностный слой осадков имеет явно окисленный характер. Мощность его невелика – всего 1,5 см, и в нем фиксируется наличие Mn(IV).

Элементы, указанные в табл. 1, по соотношению содержания в поверхностном слое и среднего содержания для всей изученной толщи можно разделить на группы. Первая группа включает $C_{орг}$ и P. Содержание этих элементов в поверхностном слое всегда выше среднего по колонке, что характерно для элементов группы органического вещества [Волков, Ягодинская, 1979]. В процессе минерализации органического вещества в ходе диагенеза продукты его распада превращаются в неорганические производные и частично образуют аутигенные минералы, частично уходят в

Содержание, %						Содержание, $\%\cdot10^{-4}$		
Fe		Ti		Mn		Ni		Co
I	II	I	II	I	II	I	II	I
Японское окончание								
5,57	5,74	0,38	0,40	0,17	0,103	27	56	11
3,70	4,26	0,35	0,37	0,07	0,058	69	70	13
3,39	3,93	0,29	0,34	0,06	0,042	33	55	9
6,63	6,40	0,49	0,38	0,09	0,076	23	32	13
2,89	4,00	0,25	0,33	0,085	0,064	43	43	11
2,83	3,55	0,24	0,28	0,134	0,054	33	41	12
4,17	4,65	0,33	0,35	0,102	0,066	38	50	11,5
4,24	3,92	0,30	0,34	0,31	0,055	47	48	15
4,42	4,58	0,40	0,40	0,33	0,112	77	69	22
4,35	4,47	0,38	0,40	0,72	0,173	112	50	26
4,42	4,52	0,36	0,38	0,40	0,268	95	63	22
4,51	4,71	0,40	0,38	0,52	0,45	102	112	26
4,39	4,44	0,37	0,37	0,46	0,212	87	68	22
Мексиканское окончание								
4,00	3,66	0,44	0,43	0,042	0,030	34	43	17
3,02	3,29	0,36	0,37	0,025	0,030	82	54	18
3,76	–	0,34	0,31	0,038	0,030	86	60	20
3,59	3,48	0,38	0,37	0,035	0,030	67	52	18
5,25	4,48	0,37	0,39	0,14	0,05	110	115	34
5,36	4,88	0,36	0,36	1,55	0,14	156	148	48
5,42	5,66	0,35	0,35	4,99	0,66	301	238	56
5,08	5,11	0,40	0,42	4,04	0,46	607	307	82
5,52	5,39	0,46	0,44	1,72	0,46	311	132	88
5,33	5,10	0,39	0,39	2,49	0,35	297	188	62

наддонную воду, что приводит к обеднению осадков элементами группы органического вещества.

Аналогично поведение марганца. Содержание Mn в поверхностном слое осадков всегда выше, чем в среднем для колонки (табл. 1). В пределах восстановленных осадков разница содержаний существенна, но не очень велика (рис. 1). Максимальной разница содержаний Mn в поверхностных и нижележащих осадках становится в переходном типе осадков, где хорошо выражен верхний окисленный слой, мощность которого увеличивается с удалением в педагиаль. Перераспределение элементов в переходных осадках мы рассматриваем ниже.

В пределах восстановленного типа осадков при отсутствии на поверхности окисленного слоя поведение Mn в ходе восстановительного диагенеза представляется следующим образом. Как и другие элементы, Mn поступает в осадки в двух формах: реакционноспособной и обломочной. Реакционноспособная форма Mn представлена гидратированной двуокисью в составе сгустков гидроокисей и в сорбционном комплексе глин. В окислительно-восстановительных условиях даже поверхностного слоя восстановленных осадков ($Eh < 0{,}2$ в) Mn (IV) существовать не может и сравнительно быстро восстанавливается до Mn (II), растворимость соединений которого велика, поэтому в растворе иловых вод уже в поверхностном слое наблюдается повышение

Таблица 1 (продолжение)

Осадки	Окислительно-восстановительная характеристика	Номер станции	Содержание, % · 10^{-4}				
			Co	Cu		Mo	
			II	I	II	I	
		Японское окончание					
Прибрежные вулкано-терригенные (тип I)	Восстановленные	6159	13	137	151	0,5	
		6158	13,8	34	40	0,6	
		6160	10,7	32	44	3,3	
		6161	15,6	33	43	0,8	
Гемипелагические кремнисто-глинистые (тип II)		6162	9,8	67	61	0,8	
		6163	13,9	73	95	1,2	
		Среднее	12,8	63	72	1,2	
Глубоководные глины переходного типа (тип III)	Переходные	6164	13,7	115	87	6,5	
		6168	19	139	110	2,7	
		6169	19	179	139	13,2	
		6167	30	151	137	5,4	
		6171	20	196	118	2,7	
		Среднее	20	156	118	6,1	
		Мексиканское окончание					
Прибрежные биогенно-терригенные (тип I)	Восстановленные	668	18	24	30	8,9	
		669	18	57	43	4,6	
		670	22	70	59	5,1	
		Среднее	19	50	44	6,2	
Гемипелагические (тип II)	Переходные	671	34	114	123	1,4	
		672	41	132	128	6,6	
		657	52	225	209	8,8	
Глубоководные глины переходного типа (тип III)		673	53	395	332	19,5	
		674	63	327	281	13,2	
		Среднее	49	239	217	9,9	

содержаний Mn (см. гл. IV). Однако содержание Mn в иловой воде прибрежных восстановленных осадков недостаточно велико для количественного перехода в аутигенные минералы, главным из которых в восстановительных условиях является карбонат марганца (родохрозит). В поверхностных слоях восстановленных осадков еще недостаточна концентрация метаболического карбоната для образования аутигенного кальцита, и поэтому маловероятна значительная роль соосаждения Mn в виде манганокальцита. Таким образом, создаются условия (разность концентраций Mn (II) в иловой и придонной воде) для выхода Mn (II) в наддонную воду, где он, попадая в окислительную обстановку, вновь переходит в Mn (IV) . В форме гидратированной двуокиси марганец перемещается придонными течениями и осаждается на дно в местах, благоприятных для его существования в форме Mn (IV) (окисные рубашки на внешней стороне крупных галек, обломков, на выходах коренных пород). Нельзя исключить и некоторого перемещения Mn за счет этих процессов в зону более пелагических (переходных) осадков.

Оценить количество потерь марганца прибрежными восстановленными осадками в результате описанного процесса очень трудно, поскольку нет уверенности, что содержание его в поверхностном слое соответствует исходному, образовавшемуся в процессе седиментогенеза. Вероятно, оно уже уменьшено за счет диагенетической переработки. Если же принять его за исходное, то для осадков японского окончания трансокеанского профиля расчет показывает (без ст. 6163), что в ходе диагенеза

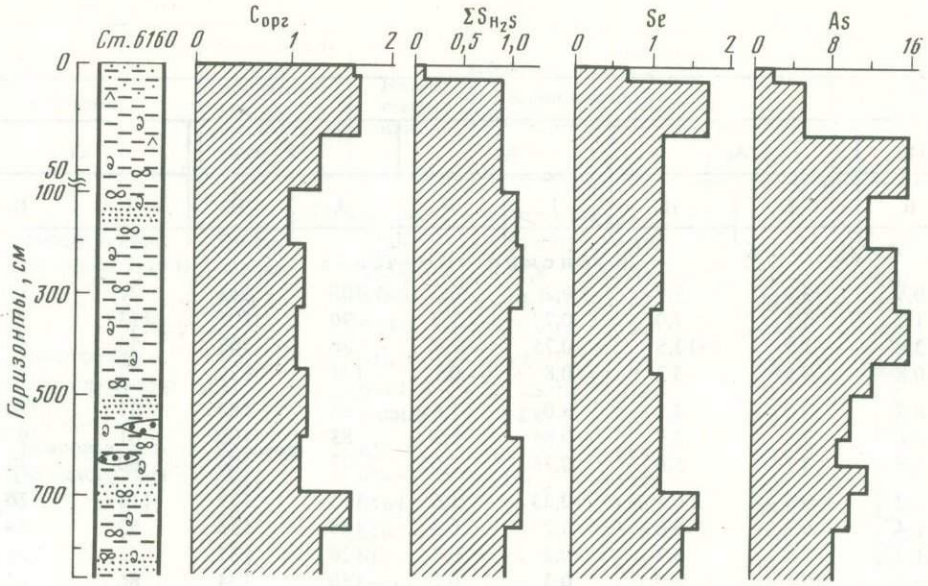
Содержание, % · 10^{-4}								
Mo	As		Se		V		Cr	
II	I	II	I	II	I	II	I	II
Японское окончание								
0,5	3,7	3,9	0,2	0,2	105	111	21	82
1,7	5,1	7,0	0,7	1,0	90	101	112	91
3,6	1,9	12,5	0,75	1,4	86	103	53	63
0,8	3,5	3,2	0,8	0,9	131	120	77	79
0,7	2,0	3,1	2,0	1,6	85	103	37	75
3,6	2,1	3,7	0,85	1,3	85	100	61	97
1,8	3,1	5,6	0,75	1,05	97	106	60	81
4,3	9,8	6,5	0,23	1,6	115	129	115	70
1,4	9,3	5,6	0,2	0,4	128	133	53	49
1,2	7,4	5,7	0,2	0,4	126	137	53	51
6,0	7,8	8,0	0,3	0,2	130	134	86	67
2,9	9,0	6,8	0,2	0,4	130	141	54	67
3,2	8,7	6,5	0,23	0,60	126	135	72	61
Мексиканское окончание								
6,6	11,4	13,9	–	–	53	51	50	53
10,7	5,8	15,6	–	–	37	48	–	52
2,2	5,0	14,9	–	–	72	85	82	146
6,5	7,4	14,8			54	61	66	84
2,2	3,4	22,9	–	–	106	94	59	41
2,2	7,4	7,7	–	–	109	80	50	44
2,4	12,2	8,4	–	–	149	108	40	42
2,4	23,8	7,7	–	–	130	69	42	42
3,6	12,1	7,3	–	–	118	48	32	39
2,6	11,8	10,8			122	82	45	42

осадки теряют в среднем около 30% седиментационного марганца. На мексиканском окончании профиля потери Mn оказываются меньше (не более 20%, см. табл. 1). Однако абсолютные концентрации Mn в поверхностном слое очень малы, что и указывает на возможность потери его даже поверхностным слоем.

Вторая группа элементов в условиях восстановленных осадков ведет себя противоположно группе биогенных элементов и марганцу – для них характерно накопление в восстановленных осадках и заметное обогащение их.

Впервые на повышение содержания микроэлементов (металлов) в восстановленных осадках, содержащих сероводород, по сравнению с окисленными и менее восстановленными осадками обратил внимание Ф. Мангейм [Manheim, 1961] при изучении геохимического профиля осадков Балтийского моря. Им установлено, что содержание Mo, U, Cu, Ag и других элементов резко возрастает в осадках Готландской котловины, где периодически наблюдается выход свободного сероводорода в наддонную воду.

Позже при изучении геохимии Черного моря, имеющего, как известно, в настоящее время стабильное и сильное сероводородное заражение наддонной воды, было установлено значительное обогащение глубоководных осадков U, Mo, As, Se и другими элементами, происходившее параллельно с возрастанием концентраций $C_{орг}$ и $\Sigma S^{''}_{H_2S}$, представленной в основном серой пирита [Батурин и др., 1967; Пилипчук, Волков, 1968; Волков, 1973; Пилипчук, 1975; Волков, Соколова, 1976].



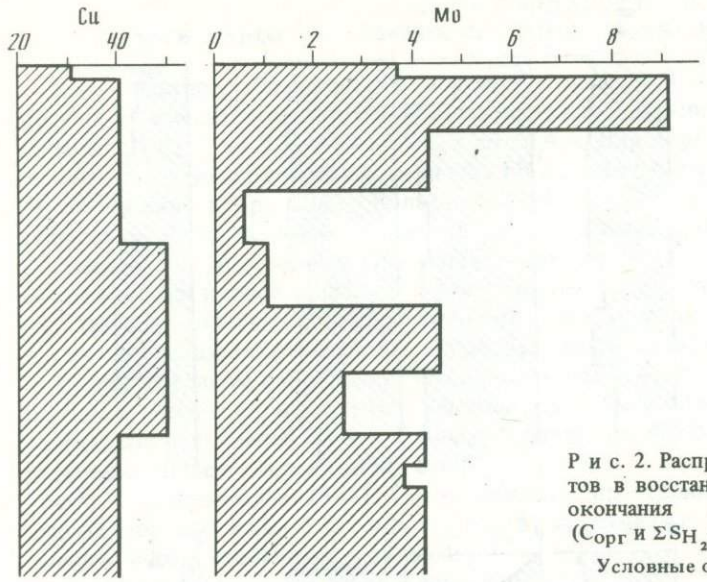
Указанный параллелизм концентрирования микроэлементов, органического вещества и восстановленной серы требовал объяснения механизма обогащения микроэлементами, поскольку существовало мнение, что источником повышенных концентраций названных элементов является органическое вещество, в составе которого они поступают в осадки. Изучение этого вопроса показало, что действительный механизм много сложнее и что обогащение современных глубоководных осадков Черного моря U, Mo, As, Se и другими элементами вызвано совокупными действиями нескольких факторов [Волков, 1973].

Ранее неоднократно отмечалось, что достаточно закономерное увеличение концентраций Se, As, Mo в толще восстановленных отложений профиля скорее всего может быть объяснено их перераспределением в диагенезе [Волков и др., 1974; Глаголева и др., 1976; Глаголева, 1979].

В восстановительной обстановке создаются условия для накопления элементов, обладающих химическим сродством с серой. На рис. 2 показано распределение по колонке ст. 6160 $C_{орг}$, ΣS_{H_2S}, Se, As, Mo и Cu. Из рисунка видно, что Se и As ведут себя сходно с соединениями серы. Менее ярко процесс обогащения выражен у Mo и Cu. Следует заметить, что для накопления As, Mo и Cu в этих условиях большое значение имеет полное отсутствие на поверхности осадков окислительной пленки. В случае ее наличия переход этих элементов из наддонной воды в толщу осадков не происходит. Все указанные элементы в ходе диагенеза обогащают толщу осадков. Формой их нахождения являются сульфиды, как правило ассоциированные с пиритом.

Содержание микроэлементов в пирите из осадков трансокеанского профиля не изучалось. Однако результаты химического анализа пирита и магнитных сульфидов из отложений Черного моря показывают, что сульфиды железа в значительной степени концентрируют Se, As, Mo, Cu, Ni, Co, Pb, Zn и, наверное, ряд других элементов, образующих малорастворимые сульфиды [Бутузова, 1969; Волков, Фомина, 1972; Пилипчук, 1975; Волков, Соколова, 1976].

На рис. 3 представлено распределение по вертикали Mo и As, сопоставленное с изменением величины окислительно-восстановительного потенциала и содержанием $C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} для трех колонок восстановленных осадков мексиканского окончания профиля. На этом рисунке, как и на рис. 2, видно обогащение нижних горизонтов восстановленных осадков молибденом и особенно мышьяком, которое достаточно хорошо согласуется с характером накопления в осадках восстановленной серы.



Р и с. 2. Распределение химических элементов в восстановленных осадках японского окончания трансокеанского профиля ($C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в %, остальное в 10^{-4} %)

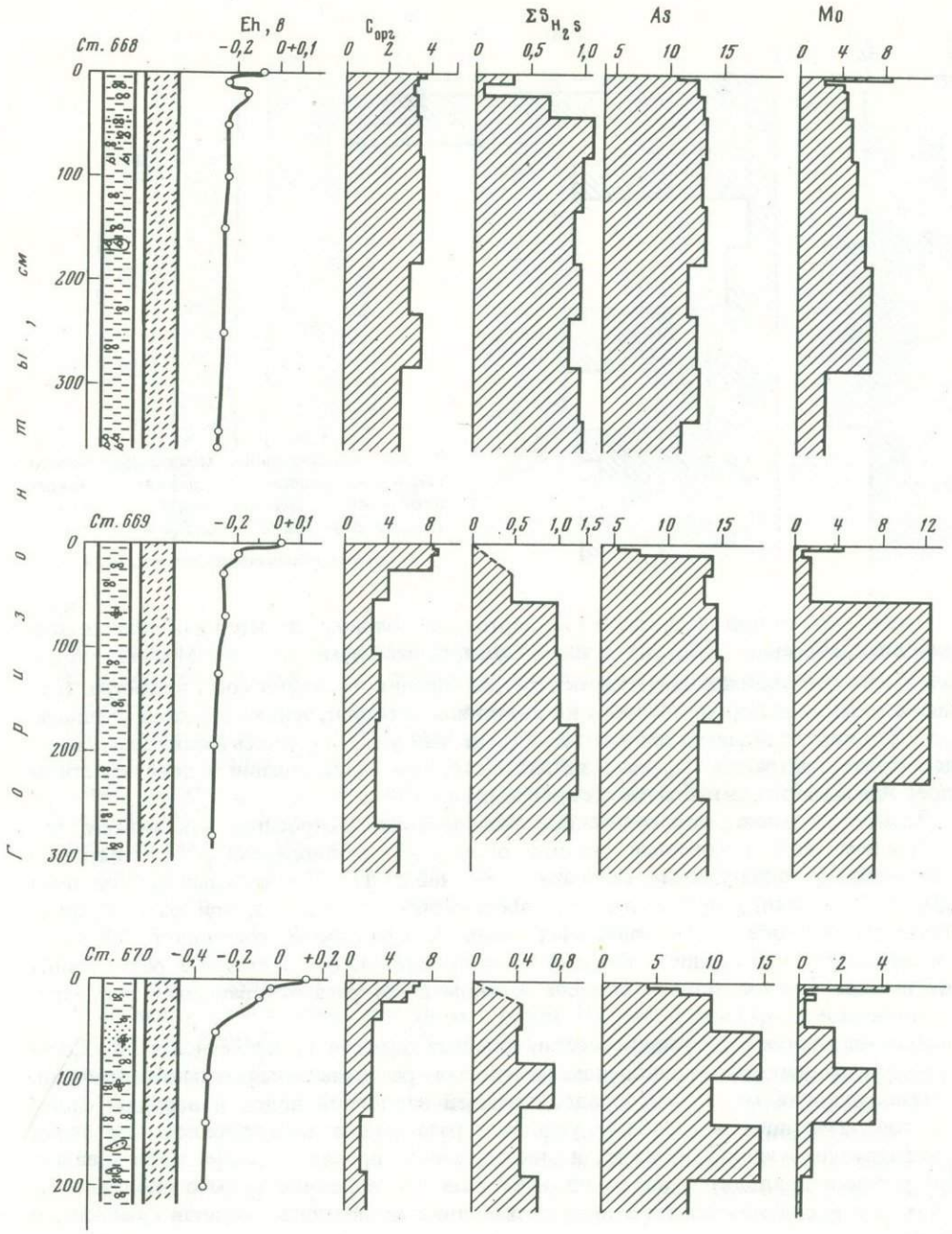
Условные обозначения см. на рис. 4

Особо следует подчеркнуть, что по вертикали колонок характер накопления восстановленной серы (ΣS_{H_2S}) и интересующих нас элементов (Se, Mo, As, иногда Cu) прямо противоположен характеру накопления органического вещества (см. рис. 2 и 3), содержание которого по вертикали восстановленных осадков уменьшается. Это подтверждают и данные табл. 1, где, как уже отмечалось выше, средневзвешенные концентрации $C_{орг}$ и P всегда ниже, чем концентрации в поверхностном слое; для Se, Mo и As наблюдается иная картина.

Данные по японскому окончанию трансокеанского профиля показывают, что в среднем восстановленные осадки обогащены молибденом в 1,5 раза по сравнению с поверхностным слоем (см. табл. 1). По отдельным станциям (см. 6158 и 6163) толща осадков обогащается примерно в три раза. Среднее обогащение толщи восстановленных осадков мышьяком составляет 1,8 раза, максимальное обогащение наблюдается на ст. 6160 и составляет 6,5 раза. Толща восстановленных осадков обогащена селеном в 1,4 раза по сравнению с поверхностным слоем.

Причина обогащения толщи восстановленных осадков трансокеанского профиля селеном, мышьяком и молибденом следующая: различие окислительно-восстановительных условий между кислородсодержащей наддонной водой и верхним слоем осадков, имеющим анаэробные условия; развитый в подповерхностных слоях сульфатредуцирующий процесс и интенсивный процесс сульфидообразования. Эти условия приводят к миграции элементов из наддонной воды в иловую воду осадков и к связыванию их в виде сульфидов с включением в состав аутигенного пирита.

Благодаря диагенетическому процессу химического обмена между аэрированной наддонной водой и восстановленными осадками S и Se распределяются на литолого-фациальном профиле осадков океана аналогично группе органического вещества [Страхов и др., 1973; Волков и др., 1974, 1979]. Для других элементов (Mo, As и др.), принадлежащих к Fe–Mn-группе, нормальное распределение в ходе механической дифференциации и сопутствующих ей процессов, согласно которым происходит возрастание их содержания от прибрежных к пелагическим осадкам океана, благодаря указанным обстоятельствам несколько усложняется, что выражается в повышении их содержания в зоне прибрежных биогенно-терригенных восстановленных осадков [Волков и др., 1974; Глаголева и др., 1976; Глаголева, 1979].



Р и с. 3. Распределение химических элементов и величины Eh по вертикали восстановленных осадков (ст. 668–670) мексиканского окончания трансокеанского профиля ($C_{орг}$ и ΣS_{H_2S} в %, As и Mo в 10^{-4} %)

Условные обозначения см. на рис. 4

Интенсивность и масштабы разнонаправленного обмена между восстановленными осадками и наддонной водой и его диффузионный характер прямо связаны с содержанием органического вещества и обратно пропорциональны скорости осадкообразования.

Механизм процессов, приводящих к обогащению восстановленных осадков группой элементов-халькофилов, заслуживает более подробного рассмотрения.

МЕХАНИЗМ ОБОГАЩЕНИЯ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ОСАДКОВ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ СЕЛЕНОМ, МЫШЬЯКОМ И МОЛИБДЕНОМ

Как известно, наблюдаемые в морской и океанской воде пределы кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий ограничиваются изменениями величины pH от 7 до 8,5, а Eh от –0,2 до +0,4 в. Для нормально аэрированной воды океана независимо от глубины величина Eh достаточно стабильна и близка к +0,4 в [Баас-Беккинг и др., 1963; Волков, 1979]. Изменения окислительно-восстановительных условий в ходе диагенеза осадков океана описаны выше (см. гл. II). Состояние микроэлементов, имеющих переменную степень окисления в растворе океанской или иловой воды, определяется, помимо взаимодействия с другими ионами, также и окислительно-восстановительными условиями в воде. Это относится и к интересующим нас элементам, и в первую очередь к Se и As.

Селен. Механизм накопления Se в прибрежных восстановленных осадках профиля близок к механизму накопления S и объясняется окислительно-восстановительными свойствами соединений селена. Принято считать, что основной формой селена в морской воде является селенит-ион (SeO_3^{2-}), хотя допускается и существование селената (SeO_4^{2-}) [Виноградов, 1967]. Однако расчеты, проведенные для нормально аэрированной морской воды с pH 8 и Eh +0,4 в, показывают, что содержания селенита и селената в этих условиях сопоставимы.

Для равновесной реакции в щелочной среде

$$SeO_3^{2-} + 2OH^- = SeO_4^{2-} + H_2O + 2e,$$

$$Eh = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{SeO_4^{2-}}}{a_{SeO_3^{2-}} \cdot a^2_{OH^-}},$$

где $E^0 = 0{,}05$ в, откуда

$$\lg \frac{a_{SeO_4^{2-}}}{a_{SeO_3^{2-}}} = \frac{Eh - E^0 - 0{,}059\ pOH}{0{,}029} = 0$$

и

$$a_{SeO_4^{2-}}/a_{SeO_3^{2-}} = 1,$$

если

$$Eh = E^0 + 0{,}059\ pOH.$$

При величине pH поверхностных вод океана, равной 8,0 $a_{SeO_4^{2-}}/a_{SeO_3^{2-}} = 1$ при Eh = 0,404 в. Следовательно, в поверхностных водах океана (Eh=+0,4 в) содержания SeO_4^{2-} и SeO_3^{2-} сопоставимы. В глубинных и придонных водах океана pH уменьшается до 7,5 и в связи с этим меняется отношение активностей селенат- и селенит-ионов в растворе – оно несколько уменьшается. Таким образом, в придонных водах селенит-ион имеет концентрации выше, чем селенат-ион. Соотношение между селенитом и селенатом резко изменяется в пользу Se(VI) в иловых водах окисленных осадков океана, для которых характерны величины Eh = +0,5 ÷ 0,6 в. Расчет дает следующие результаты:

pH	7,0	7,5	7,0	7,5
Eh, в	0,5	0,5	0,55	0,55
$a_{SeO_4^{2-}}/a_{SeO_3^{2-}}$	18,6	190,5	1000	10000

Таким образом, окислительно-восстановительные условия иловых вод окисленных осадков благоприятны для сдвига равновесия в системе $SeO_4^{2-} \rightleftarrows SeO_3^{2-}$ в сторону окисления селенита до селената. Основной формой Se в растворе в окисленных условиях будет селенат. По мнению Лакина [Lakin, 1961], при величине pH от 7 и выше с заметной скоростью протекает окисление в растворе Se(IV) до Se(VI) кислородом воздуха, и поэтому основной формой растворенного селена в слабощелочных хорошо аэрированных водах является селенат-ион.

Указанное обстоятельство, а именно преобладание селената в растворах океанской воды, объясняет низкие концентрации селена в окисленных пелагических осадках и железо-марганцевых конкрециях океана. Как известно, селенат при величинах pH > 7 в отличие от селенита практически не образует основных солей с трехвалентным железом и не соосаждается с $Fe(OH)_3$; в то же время селенит осаждается количественно в интервале pH от 6 до 9. По аналогии с основными сульфатами железа основные селенаты, по-видимому, более склонны к образованию в кислой среде при pH 3–4. С повышением pH они гидролитически распадаются, и гидроокись Fe(III) очищается от селенат-ионов. По В.И. Плотникову [1958], соосаждение селенатов с гидроокисью железа происходит до pH 6, а при более высоких величинах pH резко снижается.

Можно предположить, что в условиях осадкообразования и раннего диагенеза в окислительной среде Se в виде селенат-иона слабо ассоциирован с гидроокисью железа и в составе гидроокиси имеется лишь незначительное количество основных селенатов (основных сульфатов еще меньше). Поэтому не наблюдается высоких концентраций селена в красных глубоководных глинах океана и в окисленном слое переходных по окислительно-восстановительным условиям осадков (см. поверхностный слой переходных осадков в табл. 1).

Иная ситуация наблюдается на контакте аэрированной воды и восстановленных осадков. Как отмечалось выше (см. также табл. П. 1), величина Eh поверхностного слоя восстановленных осадков < 0,2 в (на ст. 671 + 0,15 в, на ст. 668–0,08 в). В этих условиях Se(VI) в виде селената практически отсутствует и происходит интенсивное восстановление Se(IV) до элементарного Se^0.

Для реакции

$$Se^0 + 6OH^- = SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e$$

$$Eh = E^0 + \frac{0{,}059}{4} \lg \frac{a_{SeO_3^{2-}}}{a_{Se^0}\, a_{OH^-}^6},$$

где $E^0 = -0{,}366$ в,

и $\lg a_{SeO_3^{2-}} = (Eh - E^0 - 0{,}09\ pOH)/0{,}015$.

При pH 8 и Eh +0,2 в селенит-ион еще может существовать, но уже при Eh =–0,10 в $a_{SeO_3^{2-}} = 10^{-19}$, т.е. селен находится исключительно в элементном состоянии. В этих условиях происходит выделение Se из раствора и уменьшение его концентрации в иловой воде. Данные по содержанию растворенного селена в природных водах [Сидельникова, 1973] показывают, что концентрация его в водах с восстановительными условиями на один-два порядка меньше, чем с окислительными.

Учитывая приведенные данные по окислительно-восстановительным свойствам системы селена и реально наблюдаемые в восстановленных осадках физико-химические условия, можно следующим образом представить механизм накопления селена в восстановленных осадках океана. Селен (как и сера) в осадки прибрежных районов, имеющих сильновосстановленный характер, поступает в результате диффузии из наддонной воды вследствие создающегося градиента концентраций между наддонной и иловой водой. Уже в самых верхних горизонтах восстановленных осадков происходит не только полный переход селената в селенит, но и восстановление последнего до элементного селена, что приводит к уменьшению содержания селена в растворах иловой воды в связи с переходом его в твердую фазу осадков. Именно этот процесс приводит к обогащению восстановленных осадков селеном. Поскольку окислительно-восстановительная система селена "мягче", чем у серы, восстановление и фиксация Se в твердой фазе (возможно, в виде селенита железа) начинается ранее и на первых порах опережает накопление восстановленных форм серы в осадках. С развитием бактериального сульфатредуцирующего процесса, с усилением в осадках процессов сульфидообразования Se включается в состав образующихся сульфидов железа и фиксируется в аутигенном пирите, изоморфно замещая серу.

Этот же механизм продолжает действовать и в переходных осадках, где восстановительный процесс начинается под слоем окисленного ила, мощность которого возрастает по мере удаления в пелагиаль океана (см. ниже). Окислительная среда не приводит к фиксации Se в осадках и не препятствует его миграции. Поэтому связывание Se и его вхождение в твердую фазу осадков происходит на контакте окисленных и восстановленных осадков, где идет восстановление Se(VI) до Se(IV) и связывание селенита гидроокисью железа. Нижележащие восстановленные осадки в этом случае обогащены селеном в небольшой степени. Слабый восстановительный процесс, сравнительно высокая величина Eh и отсутствие свободного сероводорода не обеспечивают полного перехода селенита в элементный селен, и поэтому зоной обогащения селеном в переходных осадках остается зона контакта, богатая соединениями Fe(III), способными связывать селенит-ион.

Таким образом, накопление Se в восстановленных осадках океана, как и накопление серы, – процесс сугубо диагенетический, вызванный окислительно-восстановительными процессами в осадках. Роль органического вещества при этом огромна – именно содержанием органического вещества определяется интенсивность этих процессов.

Молибден и мышьяк. В кислородсодержащих водах морей и океана молибден присутствует в виде хорошо растворимого MoO_4^{2-}. Что касается мышьяка, то в этих условиях он может существовать в виде ортоарсената AsO_4^{3-}, хотя допускается и присутствие арсенит-ионов AsO_2^- [Виноградов, 1967]. Однако если As(IV) и присутствует в аэрированной воде, то в подчиненных количествах в качестве промежуточных форм, потому что окислительно-восстановительная система мышьяка не допускает присутствия высоких концентраций As(IV) при высоких величинах Eh (+0,4 в). Расчет показывает, что равенство активных концентраций AsO_4^{3-} и AsO_2^- достигается только при Eh +0,1 в [Севастьянов, 1967]. В восстановительных условиях происходит переход As(VI) в As(IV), и в этом одна из причин выделения мышьяка из растворов морской и иловой воды в анаэробных условиях. В отношении молибдена данные менее определенны, хотя имеются сведения о возможности восстановления Mo(VI) до Mo(V) при его взаимодействии с гуминовыми кислотами.

Как и для селена, для молибдена и мышьяка наиболее характерной формой присутствия в анаэробных осадках являются сульфиды [Волков, Соколова, 1976]. Ни один из указанных элементов не образует обособленных фаз сульфидов в осадках; они обычно ассоциированы с сульфидами железа – пиритом и магнитными разностями (грейгит), где концентрируются в значительной степени [Бутузова, 1969; Волков, Фомина, 1972; Пилипчук, 1975].

В механизме образования сульфидов молибдена и мышьяка в условиях восстановленных осадков, содержащих свободный сероводород и сульфиды, не все до конца ясно. Во-первых, известно, что в слабощелочной среде при взаимодействии с сульфидным ионом в растворах Mo и As не образуют труднорастворимых сульфидов, а переходят в растворимые тиосоли. Этот вопрос был подробно обсужден на примере молибдена [Пилипчук, Волков, 1968].

При попадании молибдена в воды, содержащие сероводород, изменяется его форма присутствия в растворе и ион молибдата MoO_4^{2-} переходит в тиомолибдат (вернее, в тиооксимолибдат, если учитывать невысокую величину pH морской воды и наблюдаемые содержания H_2S):

$$MoO_4^{2-} + 4S^{4-} \rightarrow MoS_4^{2-},$$

$$MoO_4^{2-} + nS^{2} \rightarrow (MoO_{4-n}S_n)^{2-} \quad n = 1 \div 3.$$

Вхождение молибдена в состав сульфидов железа может быть объяснено взаимодействием тиооксимолибдата и новообразованного коллоидного сульфида железа, если учесть местное повышение концентрации сероводорода вокруг мицеллы $FeS \cdot nH_2S$ и местное же понижение величины pH за счет повышения концентрации H_2S во внешнем слое мицеллы. Соосаждение молибдена в таком случае происходит в виде трисульфида MoS_3:

$$FeS \cdot nH_2S + MoS_4^{2-} \rightarrow FeS \cdot MoS_3 \cdot nH_2S.$$

При исследовании сульфидов железа в осадках сероводородной зоны Черного моря было установлено, что с переходом гидротроилита в пирит молибден не образует молибденита MoS_2, а остается в форме MoS_3, это доказывается его переходом в раствор при обработке пирита раствором NaOH [Волков, Фомина, 1972]. Предложенная схема образования сульфидов молибдена и ассоциации их сульфидами железа в осадках может быть справедлива для мышьяка [Пилипчук, 1975].

Вторым моментом, осложняющим интерпретацию механизма перераспределения Mo и As между наддонной водой и восстановленными сероводородсодержащими осадками, является установленный факт повышения концентрации этих элементов в иловых водах таких осадков. При изучении геохимии молибдена в осадках Черного моря [Пилипчук, Волков, 1968] было установлено, что в толще мелководных восстановленных осадков кислородной зоны моря концентрация Mo изменяется от 6 до 320 мкг/л при нормальном содержании его в наддонной воде Черного моря 3,2 мкг/л. Еще большее содержание Mo было обнаружено в иловых водах толщи глубоководных осадков сероводородной зоны. Здесь в сапропелевых прослоях древнечерноморских отложений максимальная концентрация молибдена достигает 2750 мкг/л. При изучении распределения мышьяка в иловых водах восстановленных осадков Тихого и Атлантического океанов О.В. Шишкиной [1979] было обнаружено от 30 до 250 мкг As/л. Среднее содержание As в воде океанов в настоящее время принимается равным 3 мкг/л [Виноградов, 1967]. Парадокс заключается в том, что по данным изучения твердой фазы осадков, она в этих условиях обогащается и Mo и As в ходе диагенеза, а единственным источником дополнительного количества этих элементов может быть только наддонная вода океана (см. рис. 2 и 3, табл. 1), откуда элементы поступают в осадки в ходе диффузии. Высокие концентрации элементов в иловой воде восстановительных осадков, по-видимому, являются отражением сложных химических равновесий при процессах диагенетического преобразования аутигенных минералов твердой фазы.

Кроме указанных элементов, аналогичный механизм накопления в сильновосстановленных осадках прибрежных частей океана имеет, по-видимому, и уран [Батурин, 1975]. В этом случае источником, питающим восстановленные осадки элементом также является наддонная вода, где U(VI) находится в форме устойчивого трикарбонатного комплекса. Обогащение восстановительных осадков связано с переходом U(VI) → U(IV) и фиксацией последнего в твердой фазе.

Данные табл. 1 указывают, что, помимо Mo, As, Se, в восстановленных осадках накапливаются V и Cr. Впервые на накопление этих элементов, а также урана в восстановленных осадках указал Э. Бонатти [Bonatti et al., 1971]. Причиной обогащения восстановленных осадков хромом и ванадием является, по его мнению, уменьшение растворимости соединений элементов с переменной валентностью (V(V) → → V(IV) и Cr(VI) → Cr(III)), происходящее при окислительно-восстановительных процессах в осадках.

Таким образом, постседиментационное диагенетическое обогащение сильновосстановленных осадков происходит в процессе обмена на границе наддонная вода–осадки. Причиной этого является резкое различие окислительно-восстановительных условий на данном геохимическом барьере и различие свойств окисленных и восстановленных форм элементов, участвующих в перераспределении. Восстановленные формы элементов обладают меньшей растворимостью либо за счет образования труднорастворимых сульфидов (селена, мышьяка), либо труднорастворимых гидроокисей (хрома) или включаются в состав других аутигенных минералов (например, U(IV) в составе аутигенных фосфатов). В то же время в окисленных формах в условиях аэрированной воды эти элементы обладают заметной растворимостью, и основными процессами, выводящими растворимые формы этих элементов из наддонной воды в осадки, являются процессы сорбции на терригенном, биогенном и хемогенном материале.

Диагенетическое накопление элементов в восстановленных осадках изучено пока очень слабо. Требуется продолжение исследований в этом направлении, охватывающих придонные воды, твердую фазу и иловые воды осадков. Исследования должны

сопровождаться детальным изучением окислительно-восстановительных условий, биохимических циклов превращений органического вещества и соединений серы, аутигенного минералообразования в осадках. Безусловно, одним из главных факторов, определяющих интенсивность обмена на границе вода–дно, является абсолютная скорость осадкообразования. Только при необходимой комплексности исследований можно рассчитывать на получение полной картины и геохимического значения этих процессов.

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА ГРАНИЦЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЗОН В ТОЛЩЕ ОСАДКОВ

Явление перераспределения элементов наиболее характерно для осадков переходной зоны океана от прибрежных, восстановленных к пелагическим, полностью окисленным. Перераспределение элементов между восстановленным нижним мощным слоем осадков и поверхностным окисленным слоем разной, но, как правило, небольшой толщины в переходных осадках проявляется очень ярко. Следует, однако, заметить, что окисленный поверхностный слой появляется уже в пелагической части сильновосстановленных осадков океана. Например, осадки ст. 6163 в Японском желобе имеют хорошо выраженный (но тонкий – 1,5 см) окисленный слой на поверхности, а в толще содержат свободный сероводород. Осадки ст. 671 на мексиканском окончании профиля имеют окисленный слой (0,5 см) (не содержат свободного сероводорода в глубине колонки) и отнесены поэтому к переходным осадкам, но интенсивность сульфатредукции здесь велика и по величине ΣS_{H_2S} они не отличаются от осадков соседней ст. 670 и превышают ΣS_{H_2S} ст. 6163. Все это указывает, что переход от восстановленных к переходным осадкам на профиле от берега в пелагиаль происходит постепенно. Осадки станций, расположенных на границе между восстановленными и переходными осадками на трансокеанском профиле, несут черты, свойственные в какой-то степени обоим этим типам.

По мере удаления от берегов в переходных осадках мощность окисленного верхнего слоя увеличивается от 0,5 – 1,5 см (ст. 671, 6163) до 20, 65 и даже 100 см (ст. 657, 673, 6171). Далее в сторону пелагиали переход от слабовосстановленных переходных осадков к пелагическим красным глинам также происходит не внезапно, а через промежуточные условия. В осадках западной части профиля такой промежуточной станцией являются осадки ст. 6172, в восточной части – ст. 674. Как можно видеть из табл. П.I, в осадках этих станций соединения Mn (IV) присутствуют по всей длине колонки, величина Eh в осадках ст. 674 не опускается ниже +0,4 в. Другими словами, в толще осадков по всей длине колонок сохраняются окислительные условия. В отличие от типичных окисленных красных глубоководных глин в осадках указанных станций наблюдаются неоднородности, выражающиеся в неравномерном распределении Mn (IV) и $Mn_{вал}$; неоднородности сопровождаются высокими концентрациями Mn в иловых водах (см. гл. II и IV). Это указывает, что здесь в отдельных слоях осадков протекают очень слабые восстановительные процессы, которые отчасти затрагивают только соединения Mn (IV), но не касаются совершенно Fe (III), распределение которого по вертикали осадков сравнительно равномерно. Причина таких слабых восстановительных процессов – недостаток органического вещества и его значительная метаморфизация в ходе седиментации.

Работы, выполненные ранее, по изучению перераспределения элементов между восстановленными и окисленными слоями осадков были посвящены в большинстве своем марганцу. Предположение о возможности перераспределения марганца и железа между восстановленными и окисленными зонами донных отложений выдвинуто давно [Murray, Irvine, 1894; Самойлов, Титов, 1922; Буткевич, 1928]. Наиболее полно это предположение обосновано Н.М. Страховым [1948, 1953, 1962]. По Н.М. Страхову, концентрирование железа и марганца в верхнем окисленном слое происходит вследствие перераспределения этих элементов при диагенезе. В среде восстановленного слоя железо и марганец переходят в двухвалентные формы

Таблица 2

Распределение химических элементов по вертикали колонок переходных осадков северо-западной части Тихого океана

Номер станции	Тип осадков	Мощность окисленного слоя, см	Содержание в осадках	Fe	Mn	Ti	P
				%			
6163	II	1,5	а. В поверхностном слое, 0 – 0,5 см	2,83	0,134	0,29	0,065
			б. Средневзвешенное по всей колонке	3,55	0,054	0,34	0,052
			в. Средневзвешенное в окисленном слое	2,74	0,232	0,28	0,065
			г. Максимальное в окисленном слое	2,83	0,273	0,29	0,065
			д. Средневзвешенное в восстановленном слое	3,55	0,054	0,34	0,052
6164	II	7,0	а. В поверхностном слое, 0 – 3 см	4,24	0,31	0,35	0,067
			б. Средневзвешенное по всей колонке	3,92	0,055	0,37	0,047
			в. Средневзвешенное в окисленном слое	4,19	0,21	0,35	0,062
			г. Максимальное в окисленном слое	4,24	0,31	0,35	0,067
			д. Средневзвешенное в восстановленном слое	3,92	0,054	0,37	0,047
6168	III	14,0	а. В поверхностном слое, 0 – 2 см	4,42	0,33	0,43	0,047
			б. Средневзвешенное по всей колонке	4,58	0,112	0,43	0,043
			в. Средневзвешенное в окисленном слое	4,68	0,53	0,43	0,063
			г. Максимальное в окисленном слое	7,39	0,68	0,43	0,070
			д. Средневзвешенное в восстановленном слое	4,58	0,085	0,43	0,041
6169	III	13,0	а. В поверхностном слое, 0 – 5 см	4,37	0,72	0,40	0,057
			б. Средневзвешенное по всей колонке	4,47	0,17	0,42	0,049
			в. Средневзвешенное в окисленном слое	4,44	0,80	0,40	0,058
			г. Максимальное в окисленном слое	4,50	0,85	0,40	0,059
			д. Средневзвешенное в восстановленном слое	4,47	0,106	0,42	0,049

Ni	Co	Cu	Mo	As	Se	V	Cr	Ge
$10^{-4} \cdot \%$								
33	12	73	1,2	2,1	0,97	85	61	1,7
41	14	95	3,6	3,7	1,3	100	97	1,8
28	13	73	1,4	2,3	0,93	81	61	1,7
33	14	73	1,5	2,4	0,97	85	61	1,7
41	14	95	3,6	3,7	1,3	100	97	1,8
47	15	115	6,5	9,8	0,4	115	115	1,7
48	14	88	4,3	6,5	1,6	129	70	1,6
41	15,5	95	4,5	9,8	0,45	121	76	–
47	16	115	6,5	9,8	0,5	126	115	–
48	14	88	4,3	6,4	1,7	129	70	–
77	22	139	2,7	9,3	0,2	127	53	1,6
69	19	110	1,4	5,6	0,4	133	49	1,6
90	24	144	9,5	9,5	0,2	127	64	–
115	25	148	14,5	10,3	0,2	127	85	–
68	19	106	0,95	5,4	0,4	133	48	–
112	26	179	13,2	7,4	0,2	127	53	1,8
50	19	139	1,2	5,7	0,4	137	51	1,8
102	27	147	15,7	8,4	0,25	138	53	–
112	28	179	17,1	9,0	0,26	148	53	–
48	18	139	0,64	5,5	0,4	137	51	–

Таблица 2 (окончание)

Номер станции	Тип осадков	Мощность окисленного слоя, см	Содержание в осадках	Fe	Mn	Ti	P
				%			
6171	III	65,0	а. В поверхностном слое, 0 – 2 см.	4,41	0,51	0,43	0,063
			б. Средневзвешенное по всей колонке	4,71	0,45	0,42	0,050
			в. Средневзвешенное в окисленном слое	5,48	1,63	0,40	0,066
			г. Максимальное в окисленном слое	6,59	11,75	0,43	0,071
			д. Средневзвешенное в восстановленном слое	4,62	0,128	0,43	0,045

(более подвижные соединения, мигрируют вверх к контакту с окисленной зоной осадков, окисляются здесь, вновь теряя подвижность, и обогащают поверхностный окисленный слой. Такая теоретическая схема в настоящее время общепризнана, но фактический материал, подтверждающий реальность этих процессов и позволяющий оценить их интенсивность появился значительно позже.

В работе, описывающей закономерности распределения Mn в осадках Охотского моря, Э.А. Остроумов [1955] приводит данные, показывающие очень высокую геохимическую подвижность Mn в окислительно-восстановительных процессах. В верхнем окисленном слое содержание Mn в 20–30 раз выше, чем в нижележащих восстановленных осадках. Количество работ по перераспределению Mn в осадках значительно возросло в 60-х годах [Севастьянов, Волков, 1965; Волков, Севастьянов, 1968; Севастьянов, 1968; Lynn, Bonatti, 1965; Manheim, 1965; Li et al., 1969; Bonatti et al., 1971]. В результате этих работ было установлено, что в перераспределении на контакте восстановленной и окисленной зон, помимо марганца принимают участие и другие геохимически подвижные элементы [Волков, Севастьянов, 1968; Севастьянов, 1968; Bonatti et al., 1971].

Нужно отметить, что результаты получены нами на типично-терригенных прибрежных осадках кислородной зоны Черного моря. Для этих осадков характерна невысокая доля гидрогенных реакционноспособных форм элементов в валовом содержании. В то же время Э. Бонатти с соавторами [Bonatti et al., 1971] изучали перераспределение элементов переходных осадков Тихого океана, для которых характерно повышенное валовое содержание большинства элементов и велика доля реакционноспособных форм этих элементов, что типично для осадков океана [Глаголева, 1979; см. также гл. I].

Материал трансокеанского профиля дает возможность проследить диагенетический процесс перераспределения элементов в различных литолого-фациальных типах осадков по мере перехода от преимущественно терригенных отложений со свойственными им фоновыми (как правило, невысокими) концентрациями элементов к краевой части глубоководных глин переходного типа с повышенными исходными концентрациями элементов, приближающимися к концентрациям в пелагических красных глинах океана.

В этом плане наиболее удобен материал японского окончания профиля, поскольку здесь гемипелагические осадки и глины переходного типа имеют значительно бóльшую протяженность и представлены бóльшим числом колонок, чем на восточном окончании [Лисицина, Дворецкая, 1976].

Ni	Co	Cu	Mo	As	Se	V	Cr	Ge
10^{-4} %								
100	26	192	2,7	8,8	0,2	128	53	1,7
112	20	118	2,9	6,8	0,4	141	67	1,8
138	20	148	11,1	11,1	0,45	129	59	1,7
394	26	202	66,5	21,2	0,85	170	64	1,8
104	20	109	0,21	6,0	0,4	147	71	1,8

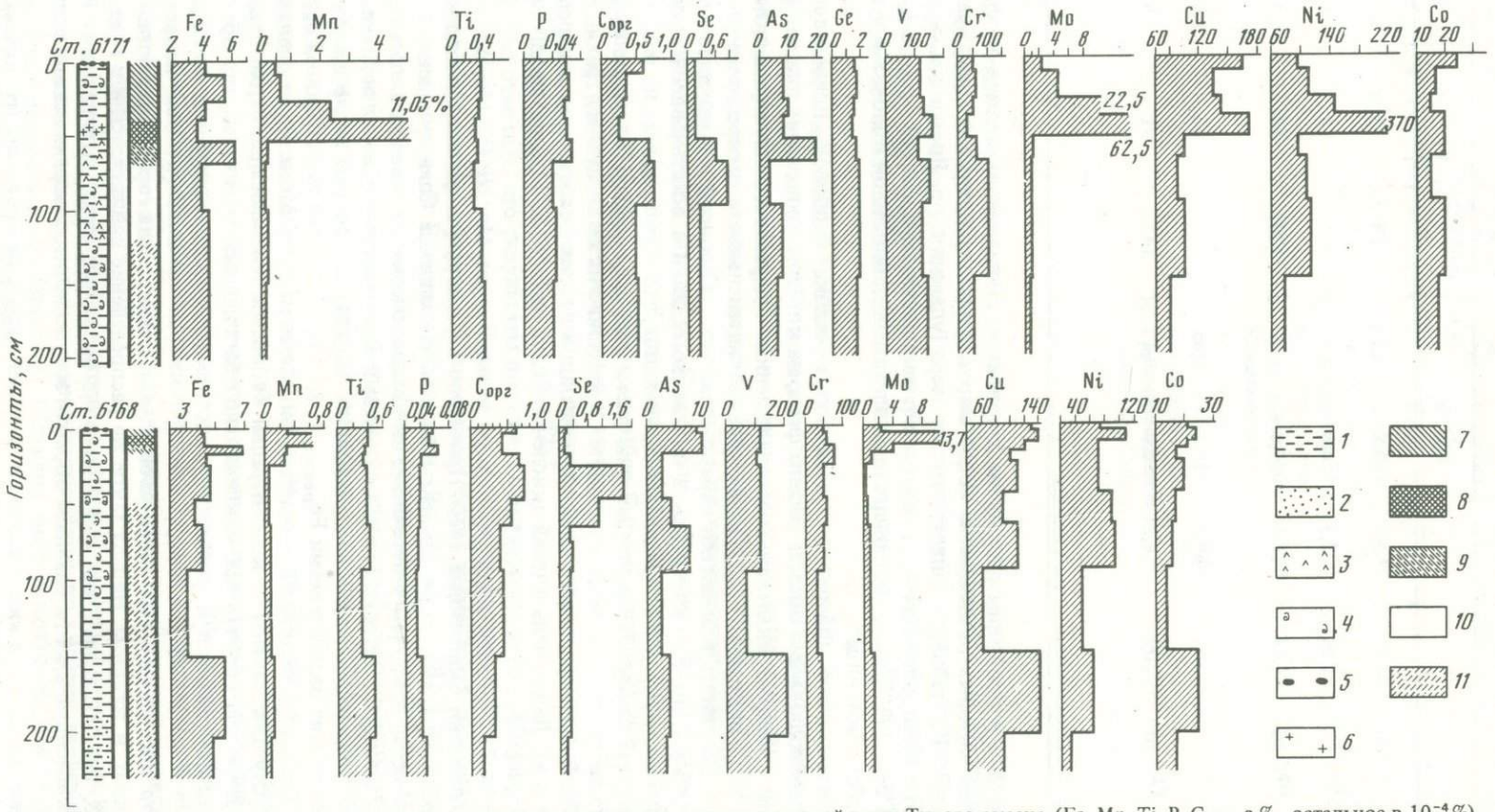
В табл. 2 сгруппированы данные по 5 колонкам японского окончания профиля, по разрезам которых наблюдаются четко выраженные окисленные и восстановленные осадки. Из таблицы видно, что по мере удаления от Японского желоба (ст. 6163) в пелагиаль постепенно возрастает мощность окисленного слоя от 1,5 до 65 см на ст. 6171. Данные по содержанию элементов для каждой колонки приведены в обработанном виде*.

Средневзвешенное содержание элементов в осадках колонок, приведенное в табл. 2, необходимо для оценки общего фона, на котором происходит диагенетический процесс перераспределения. Средневзвешенные содержания отдельно в окисленном и восстановленном слоях характеризуют интенсивность перераспределения и позволяют рассчитать показатели перераспределения. Они необходимы еще и потому, что содержания элементов как в окисленном, так и в восстановленном слоях по отдельным горизонтам значительно изменяются, что можно видеть на рис. 4 и 5, где приведены данные по распределению элементов в типичных колонках переходных осадков западной и восточной частей профиля. Это же следует из трех показателей табл. 2 для окисленного слоя. Содержания в поверхностном слое различны на всех станциях. Даже очень тонкий окисленный слой на ст. 6163 (1,5 см) неоднороден в отношении содержания Mn, Ni, Mo.

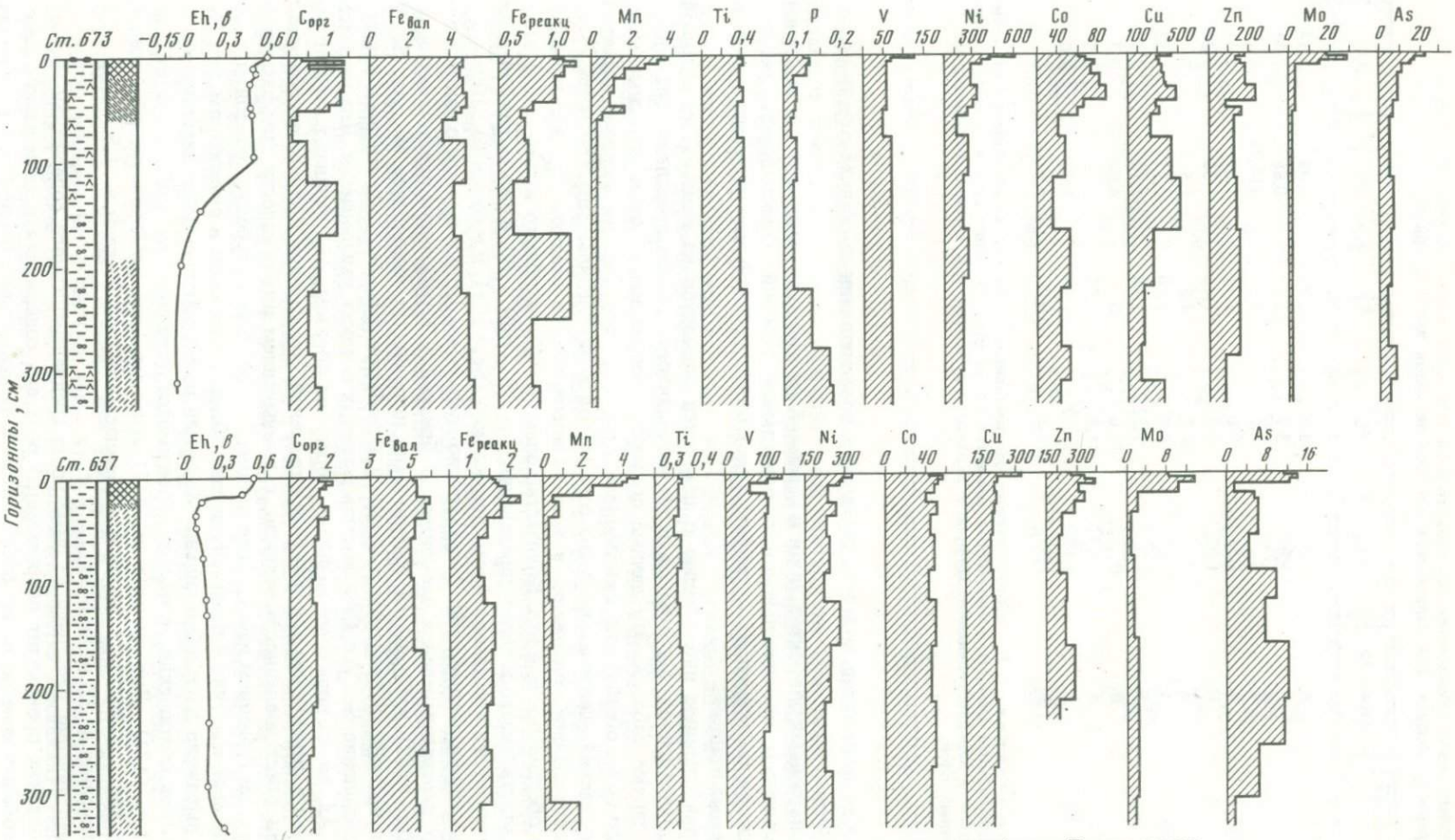
На рис. 4 и 5 отчетливо видно, что такие элементы, как Mn, Ni, Cu, Mo, As, значительно обогащают окисленный слой. Причем по характеру распределения в пределах окисленного слоя указанные элементы близки. Накопление Co в окисленном слое выражено менее ярко, чем у перечисленных выше элементов и неодинаково на приведенных станциях. Перераспределение железа и накопление его в окисленном слое выражено значительно слабее и проявляется заметно не столько на распределении $Fe_{вал}$, сколько на распределении $Fe_{реакц}$ (рис. 5), что вполне естественно. Горизонты максимального обогащения осадков окисленного слоя Mn и Fe не совпадают. Во всех случаях максимум концентраций Fe, обеспечиваемый приростом $Fe_{реакц}$, располагается под горизонтом, максимально обогащенным марганцем, что объясняется различием величин нормального окислительно-восстановительного потенциала Mn и Fe.

Фосфор обогащает окисленный слой в целом, захватывая горизонты обогащения и марганцем, и железом. Иногда такое же распределение наблюдается и у мышьяка (ст. 6168, рис. 4). Селен, как уже отмечалось выше, обогащает в переходных осадках не окисленный слой, а главным образом зону контакта и верх восстановленного

* Исходные данные см. в кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979, с. 238–259.



Р и с. 4. Распределение химических элементов в переходных осадках северо-западной части Тихого океана (Fe, Mn, Ti, P, $C_{орг}$ в %, остальное в 10^{-4} %)
1 – глинистый ил; *2* – алеврит; *3* – пепловый материал; *4* – диатомовые; *5* – железо-марганцевые конкреции; *6* – микростяжения Fe и Mn; *7* – окисленный осадок; *8* – то же с обогащениями Mn; *9* – то же с обогащениями Fe; *10* – восстановленные осадки; *11* – то же с сульфидами



Р и с. 5. Распределение химических элементов и величины Eh в переходных осадках восточной части Тихого океана

Условные обозначения см. на рис. 4

Таблица 3

Коэффициенты обогащения окисленного слоя и процент элемента, участвующего в перераспределении для переходных осадков западной части профиля

Номер станции	Параметр	Fe	Mn	P	Ni	Co
6164	А	1,08	5,8	1,43	0,98	1,14
	Б	1,07	3,9	1,32	0,86	1,11
	В	0	1,8	0	(18,7)	0
6168	А	1,61	8,0	1,71	1,69	1,31
	Б	1,02	6,3	1,46	1,32	1,26
	В	0	24,1	4,8	1,5	0
6169	А	1,0	8,0	1,20	2,33	1,55
	Б	1,0	7,52	1,18	2,12	1,50
	В	0	37,6	0	4,00	5,3
6171	А	1,43	91,8	1,58	3,79	1,3
	Б	1,18	12,7	1,46	1,32	1,0
	В	1,9	71,5	10,0	6,6	0

Примечание. А, Б – соответственно максимальный и средний коэффициенты обогащения окисленного слоя. В – количество элемента (% от общего количества в осадках), участвующего в перераспределении. Цифры в скобках указывают, что элемент обогащает восстановленный слой.

слоя. Средневзвешенное его содержание в восстановленных осадках всегда выше, чем в окисленных.

Из изученных элементов титан и германий не изменяют концентрации по слоям с изменением окислительно-восстановительных условий. Однородность их распределения по колонкам – свидетельство литологической однородности колонок изучаемых осадков.

Количественную информацию о поведении элементов на контакте окисленной и восстановленной зон осадков и об интенсивности перераспределения элементов дают данные табл. 3. Эти данные получены следующим образом. Максимальный коэффициент обогащения окисленного слоя (А) получен для каждого элемента путем деления максимального его содержания в окисленном слое (см. табл. 2) на средневзвешенное содержание в восстановленном слое осадков. Средний коэффициент обогащения Б = в/д. Количество элемента (% от общего количества в осадках), участвующего в перераспределении, В = (б – д/б) · 100. В случае, если элемент накапливается в восстановленном слое осадков (Se, V, Cr), В = (б – в/б) · 100.

Анализируя данные табл. 2 и 3, можно сделать некоторые выводы о закономерностях перераспределения элементов. В близкой к берегу части переходных осадков (ст. 6163) наблюдается сравнительно интенсивное накопление Mo, As, Se, V и Cr в восстановленной толще – случай, разобранный выше. С удалением в пелагиаль накопление Se, V и Cr в восстановленных осадках уменьшается. Что касается Mo и As, то их поведение меняется коренным образом: они начинают концентрироваться в окисленном верхнем слое отложений. Это связано с общим ослаблением степени восстановленности осадков, с уменьшением интенсивности сульфатредукции и с заглублением начала этого процесса во все более глубокие горизонты осадков по мере удаления в пелагиаль океана. Концентрирование в окисленном слое Mo и As выражено достаточно сильно. Молибден имеет максимальные значения коэффициентов обогащения, которые изменяются (средние) от 1,05 (ст. 6164) до 52,9 (ст. 6171). Для осадков ст. 6171 максимальный коэффициент обогащения молибденом равен 316,5. Мышьяк обогащает окисленный слой в 1,5 – 1,85 раза (максимально до 3,5 на ст. 6171).

В направлении пелагиали на фоне роста средневзвешенного содержания марганца в осадках происходит опережающий рост его содержания в окисленном слое. Это особенно заметно на ст. 6163 – 6169. В максимально обогащенных горизонтах

Cu	Mo	As	Se	V	Cr
1,31	1,51	1,53	0,29	0,98	1,64
1,08	1,05	1,53	0,26	0,94	1,09
0	0	1,5	(71,9)	(6,2)	0
1,40	15,3	1,90	0,50	0,96	1,77
1,36	10,0	1,76	0,50	0,96	1,33
3,6	32,1	3,6	(50,0)	(4,5)	2,0
1,29	26,7	1,63	0,65	1,08	1,04
1,14	24,5	1,52	0,62	1,00	1,04
0	46,7	3,5	(37,5)	0	0
1,85	316,5	3,54	2,1	1,15	0,90
1,36	52,9	1,85	1,1	0,88	0,83
6,10	92,8	11,8	0	(8,5)	(11,9)

окисленной зоны содержание Mn поднимается до 11% (ст. 6171). В направлении пелагиали происходит и рост коэффициентов обогащения окисленного слоя марганцем с 3,9 до 12,7 (табл. 3). Максимальный коэффициент обогащения может достигать 92.

В направлении пелагиали происходит некоторое возрастание концентраций марганца и в восстановленной зоне осадков. Это связано с усиливающимися процессами аутигенного минералообразования в восстановительной зоне, и в первую очередь с образованием рассеянного родохрозита. Конкреции родохрозита и рассеянный родохрозит обнаружены в осадках этой зоны океана [Логвиненко и др., 1971].

Коэффициенты обогащения окисленного слоя у элементов подгруппы марганца (Ni и Co, а также Cu) не так велики, обычно они менее 2. Примерно такие же они и у фосфора.

Самые низкие максимальные коэффициенты обогащения окисленного слоя имеет Fe (максимально до 1,43 и 1,61). В расчете на реакционноспособные формы коэффициенты обогащения у железа, естественно, выше.

Зная абсолютные скорости осадкообразования и применяя метод абсолютных масс, можно рассчитать абсолютные скорости перераспределения элементов через границу окисленной и восстановленной зон осадков (табл. 4). При рассмотрении данных таблицы видно, что максимальные скорости наблюдаются у Mn и Fe. Скорости перераспределения у марганца и железа близки, однако эффект от процесса перераспределения у этих элементов, как мы видели, разный. Это объясняется разным содержанием их в осадках; имея одинаковый прирост за счет диагенетического процесса при разнице содержаний примерно на порядок там, где содержание марганца возрастает в два раза, концентрация железа увеличивается только на 10%.

В перераспределении принимает участие только геохимически подвижная (реакционноспособная) часть каждого элемента. Содержание этой части (см. гл. I) растет в направлении пелагиали. Поэтому мы наблюдаем рост доли, участвующей в перераспределении, при удалении в пелагиаль, что особенно ярко видно на примере Mn и Mo (см. табл. 3). В значительно меньшей степени, но также возрастает количество элемента (% от общего количества в осадках), участвующего в перераспределении и для других металлов.

Таблица 4

Абсолютные скорости перераспределения элементов в диагенезе между восстановленным и окисленным слоями осадков (в (мкг/см²)/1000 лет)

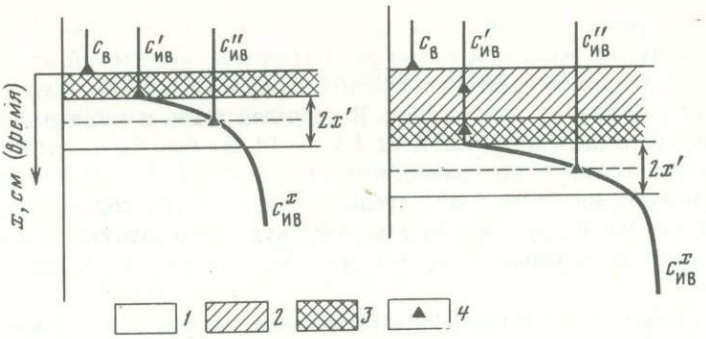
Номер станции	Скорость осадкообразования мм/1000 лет	Fe	Mn	P	Ni	Cu	Mo	As
6164	25	2200	1250	120	–	5,7	0,2	2,7
6168	20	900	3700	150	19,0	30,0	7,1	3,4
6169	15	–	4200	60	35,0	5,2	9,5	1,8
6171	10	3800	5800	80	13,0	14,8	4,0	2,2

Таким образом, верхний окисленный слой в переходных осадках океана по содержанию Mn, Ni, Co, Cu, Mo, As, P и других элементов не отражает состава материала, поступающего на дно в ходе осадконакопления. Содержание этих элементов в верхнем слое повышено за счет диагенетического перераспределения и поступления их из залегающих ниже восстановленных осадков. В расположенной ближе к берегам части переходных осадков, где окисленный слой по мощности не превышает 10–15 см, наблюдается резкое обогащение всего окисленного слоя. В пелагической части переходной зоны океана поверхностный слой в некоторых случаях может быть лишь слабо обогащен за счет диагенетических процессов (ст. 6171): здесь горизонты максимального обогащения заглублены в подповерхностные слои (см. табл. 2 и рис. 4). Однако в других случаях и в пелагической части переходных осадков максимальное обогащение наблюдается в поверхностных горизонтах (см. рис. 5). Положение горизонтов максимального обогащения по вертикали в окисленном слое зависит, видимо, от содержания органического вещества и интенсивности восстановительного процесса в толще восстановленного слоя осадков.

Механизм перераспределения, приводящий к накоплению элементов в поверхностном окисленном слое, имеет диффузионную природу. Наблюдаемые закономерности распределения элементов в окисленном и восстановленном слоях отложений должны найти объяснения исходя из модели диффузионных процессов.

Как показано выше (гл. II), вне зависимости от мощности окисленного слоя смена окислительных условий в осадках на восстановительные происходит в очень коротком интервале длины колонок и ограничена несколькими сантиметрами. Переходный слой осадков (зона редокс-клина) максимально достигает мощности 20 – 25 см. Именно в этом слое отложений, располагающемся только в нескольких сантиметрах от окисленной зоны, происходит интенсивное восстановление окисных форм Mn и Fe и быстрый, практически мгновенный, рост содержаний этих элементов в иловых водах (рис. 6). Микроэлементы-металлы, находившиеся в составе гидроокисей Mn и Fe в окисленном слое, по мере уничтожения гидроокисей также освобождаются от связи с элементами-носителями и обогащают иловый раствор. Расположенные ниже горизонты восстановленных осадков имеют такие же или только немного большие концентрации Mn, Fe и микроэлементов в иловых водах. Как видно из рис. 6, наибольший градиент концентрации в растворе иловой воды наблюдается между слоями редокс-клина и окисленным вышележащим слоем. Именно в этом небольшом по мощности слое и совершается экскалация элементов в иловых водах в поверхностный окисленный слой. Если воспользоваться уравнением потока диффузии, то становится понятным, что даже более высокие концентрации элементов в иловых водах, расположенных ниже восстановленных осадков, не могут обеспечить более высокого потока из-за значительного увеличения пути диффузии при небольшом увеличении градиента концентрации.

Увеличение мощности окисленного слоя отложений с удалением от прибрежных к пелагическим осадкам океана находит объяснение в уменьшении содержания



Р и с. 6. Схема диффузионного перераспределения элементов между восстановленными и окисленными слоями осадков

1 – восстановленный слой; *2* – окисленный слой; *3* – слой окислительно-восстановительного барьера; *4* – положение слоя отсчета; $c_в$ и $c_{ив}$ – концентрации элементов в наддонной и иловой воде

органического вещества и увеличении степени его преобразований с удалением от прибрежной полосы повышенной биопродуктивности, увеличении глубины океана и уменьшении абсолютных скоростей осадкообразования. Под влиянием указанных факторов в направлении пелагиали все бóльшая часть органического вещества подвергается аэробному распаду, "сгорает" до конечных продуктов минерализации (CO_2, NO_3^-, PO_4^{3-}) еще в водной толще и на поверхности дна. В направлении пелагиали в пределах геми- и миопелагических осадков происходит непрерывное увеличение содержания марганца, осаждающегося на дно в форме гидратированной двуокиси, несущей в своем составе значительный запас "активного" кислорода. Кроме того, увеличивается и содержание железа в гидроокисной форме.

При совокупном действии указанных закономерностей океанской седиментации с удалением в пелагиаль океана требуется увеличение расхода органического вещества (восстановителя) для перевода окисных соединений марганца и железа в восстановленные формы, в то время как действительное количество способного к минерализации органического вещества в осадках уменьшается. Следствием всех этих процессов является постепенное увеличение мощности окисленного слоя с удалением от берегов и полное выклинивание (уничтожение) его на границе мио- и эвпелагических осадков океана.

По-видимому, нельзя полностью исключить наличие слабовыраженных микроочаговых процессов восстановления окисных форм марганца и железа на поверхности глубоководных пелагических глин океана. Наличие таких процессов предполагают, например, М. Хартман и П. Мюллер [Hartmann, Müller, 1979] в верхнем (5 см) слое глубоководных глин. Однако такой слабый процесс восстановления трудно зафиксировать на фоне общей сильноокислительной обстановки в этих осадках. Кроме того, при ничтожных скоростях осадконакопления и при продолжительном контакте вследствие этого с кислородсодержащей наддонной водой образующиеся на поверхности дна закисные формы Mn и Fe вновь превращаются в окисные еще до захоронения в толщу отложений.

Перераспределение Mn, Fe и других элементов между восстановленными отложениями и поверхностным окисленным слоем в морских и окраинных океанских осадках, помимо обогащения верхнего слоя указанными элементами, вызывает также и железо-марганцевое рудообразование в таких осадках. Гипотеза чисто диагенетического механизма образования железо-марганцевых конкреций в отложениях мелководных морей и в пределах океанских прибрежных геми- и миопелагических осадков в настоящее время общепризнана. Подробно этот вопрос обсуждается в следующей главе. Здесь мы отметим только пределы действия этого механизма в пелагической части переходных осадков океана.

Наиболее интересным вопросом является определение максимальной мощности окисленного слоя осадков, при котором образование конкреций еще находится в зависимости от процессов диагенетического перераспределения. Данные табл. 2 в какой-то мере разъясняют этот вопрос. В пределах геми- и миопелагических осадков при толщине окисленного слоя от 1,5 до 14 см (ст. 6163–6169) содержание Mn и других элементов в поверхностном слое (0–1, 0–5 см), где формируются конкреции, значительно превышает средневзвешенное его содержание в осадках. Это означает, что Mn и другие элементы, участвующие в диагенетическом перераспределении хотя и неравномерно, но обогащают окисленный слой осадков в целом.

При дальнейшем увеличении мощности окисленного слоя (до 65 см на ст. 6171) содержание Mn в поверхностном слое практически совпадает со средневзвешенным содержанием (0,51 и 0,45% соответственно). Этот факт указывает, что на поверхности таких осадков находятся элементы, попавшие туда главным образом в ходе седиментации. Диагенетически обогащенные слои располагаются в горизонтах, расположенных ниже. Другими словами, в крайней пелагической части глин переходного типа образование конкреций происходит уже по механизму пелагического океанского рудообразования.

ГЛАВА IX

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ

Железо-марганцевые конкреции и корки – аутигенные минеральные новообразования осадков морей и океанов. Исследование строения, состава, распределения и генезиса железо-марганцевых образований имеет большое теоретическое значение для выявления особенностей процессов океанского седиментогенеза и разработки общих вопросов осадочного рудообразования. В настоящее время большое количество литературы, освещает указанные вопросы [Страхов и др., 1968; Скорнякова, Андрущенко, 1970; Страхов, 1974б; Безруков, Скорнякова и др., 1976; Murray, Renard, 1891; Goldberg, Arrhenius, 1958; Bonatti, Nayudu, 1965; Mero, 1965].

Задача нашей работы – выявить закономерности изменения состава железо-марганцевых конкреций от периферии к пелагическим районам океана и влияние особенностей осадкообразования на различных участках профиля на изменчивость химического состава конкреций, а также обсудить вопросы механизма формирования этих образований. Так как литологическое и геохимическое описание профиля уже дано в предыдущих главах*, мы коснемся этого вопроса в связи с конкрециеобразованием в осадках профиля.

На западе от ст. 6165, где встретились первые зародышевые конкреции, разрез проходил по ложу океана на глубинах 5400–6000 м (ст. 6165–6177). Несколько в стороне от главного разреза на возвышенности Шатского на глубине 4300 и 3850 м находятся ст. 6190 и 6191. Далее на восток от атолла Уэйк к Гавайскому архипелагу профиль пересекает участок дна, где рельеф осложнен подводными горами Маркус-Неккер (ст. 611–612). На аккумулятивной равнине, расположенной на структурном продолжении гряды Маркус-Неккер, был обследован полигон площадью примерно 4600 км^2 (ст. 617–623). К востоку от Гавайских островов разрез проходит через Северо-Восточную котловину с глубинами 4000–5000 м и мелкохолмистым рельефом (ст. 643–653), затем пересекает поднятие Альбатрос (ст. 675, 655). Ближе к берегу расположены ст. 673, 674, в осадках которых появляются зародышевые железо-марганцевые конкреции.

В направлении от берегов Японии литолого-фациальные типы, несущие в осадках конкреции, сменяются в следующем порядке: гемипелагические кремнисто-глинистые осадки (тип II) ст. 6165, глубоководные глины переходного типа (тип III) ст. 6167, 6168, 6171, 6191. Глубоководные пелагические красные глины (тип IV) представлены на профиле двумя подтипами: красные глины с включениями вулканического пепла (тип IVA) ст. 6190, 6172, 6180, 6174 и с включениями цеолитов (тип IVБ) ст. 6175, 6177. Осадки ст. 611, 612 (тип V) несут на себе следы вулканической деятельности и процессов, могущих проходить в районах расчлененного рельефа: оползней, обвалов, мутьевых потоков. Глубоководные пелагические глины утрачивают здесь под влиянием местных условий специфические особенности: монотонность и однородность [Логвиненко, Сузюмов, 1975].

Осадки полигона (ст. 617–623) – красные глины, в которых пепел и цеолиты, присутствуют в ограниченном количестве (тип IVБ), на отдельных участках полигона имеются выходы древних пород и базальтовый материал.

Осадки профиля, прилегающие к Гавайскому архипелагу, обогащены пепловым и вулкано-терригенным материалом, причем часть осадков образуется за счет переотложения как свежих базальтов, так и глубоко измененных продуктов их выветри-

---

* См. также кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979. 264 с.

вания. Поступающий материал вулканического происхождения накладывается на пелагический фон красных глин (тип VI); железо-марганцевые конкреции отсутствуют [Лисицына, Бутузова и др., 1975].

К востоку от Гавайских островов осадки сменяются в следующем порядке: глубоководные красные глины с включения цеолитов (тип IVБ) ст. 643–651, красные глины с вулканическим пеплом (тип IVA) ст. 653, 675. Ближе к берегу красные глины сменяются осадками переходного типа (тип III) ст. 655, 674, 673. Осадки ст. 655, которые литологи относят к глинам переходного типа, характеризуются широким распространением аутигенного барита, гипса, железо-марганцевых стяжений, высоким содержанием железа, марганца и ряда микроэлементов, что, возможно, указывает на воздействие эндогенного источника [Бутузова и др., 1975]. Низкая скорость осадкообразования (на ст. 655 1–3 мм/1000 лет) способствует широкому развитию процесса конкрециеобразования, существенно отличающегося от зародышевого конкрециеобразования на других станциях переходного типа (ст. 673, 674). По геохимическим данным и скоростям осадкообразования осадки ст. 655 скорее можно отнести к осадкам типа IV, на фон которых накладывается материал эндогенного источника и терригенный пирокластический материал о-вов Ревилья-Хихедо.

Таким образом, на трансокеанском разрезе железо-марганцевые конкреции встречаются в разных фациальных типах осадков. Зародышевые конкреции появляются в гемипелагических осадках на западе и в переходных осадках на востоке разреза. В эвпелагических глинах с низкими скоростями осадкообразования рудообразующий процесс широко развит и отличается высокой продуктивностью на отдельных участках профиля.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Конкреции изучаемого профиля неодинаковы по внешнему виду и степени оруденения. В гемипелагических и переходных илах это зародышевые конкреции, представляющие собой разной формы и величины частицы пемзы и гальки, обросшие тонкой корочкой гидроокислов железа и марганца, а также единичные мелкие конкреции неправильной формы. Зародышевые конкреции – рыхлые образования,

Таблица 1

Общая характеристика конкреций трансокеанского профиля

Номер станции	Осадки	Скорость осадкообразования, мм/1000 лет	Характеристика конкреции	Продуктивность, кг/м^2	Анализированный образец
1	2	3	4	5	6
6165	Гемипелагические кремнисто-глинистые (зона II)	10–30, местами > 30	Инкрустации по пемзе и мелкие различной формы конкреции	2,0	Верхняя корочка конкреций
6168	Пелагические глины переходного типа (зона III)	10–30, местами > 30	Инкрустации по пемзе	< 0,5	Железо-марганцевая корочка
6167	То же	3–10	Инкрустации по мелким обломкам пемзы	< 0,5	То же
6171	”	3–10	То же	< 0,5	”
6191	”	3–10	Инкрустации по пемзе	< 0,5	”
6190	Пелагические красные глины с вулканическим пеплом (зона IVA)	3–10	Конкреции различной формы и размеров	13,6	Вся масса отдельных конкреций

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
6172	То же	3–10	Единичные мелкие конкреции	0,5	То же
6180	”	3–10	То же	0,5	”
6175	Пелагические красные глины с цеолитами (зона IVБ)	1	Единичные конкреции размером 2–3 см	0,5	”
6177	То же	< 1	Конкреции разной формы и размеров от 1 до 5 см	18,0	”
611	Осадки района Маркус-Неккер (зона V) имеется примесь вулканического материала	1–3	Железо-марганцевые корки, толщиной 1–3 мм на обломках кремнистых пород и базальтов	0,5	Железо-марганцевая корка
612	То же	1–3	Мелкие железо-марганцевые конкреции	1,09	Вся масса отдельных конкреций
617	Полигон. Пелагические красные глины с цеолитами (зона IVБ)	< 1, 1–3	На литифицированной глине, железо-марганцевая корка с бугристой поверхностью толщиной 2–8 мм	13,75	Железо-марганцевая корка
619	То же	< 1, 1–3	Мелкие железо-марганцевые конкреции, внутренняя часть которых – глина, пропитанная окислами Fe и Mn	0,23	Наружный марганцевый слой
620	”	< 1, 1–3	На поверхности осадка железо-марганцевые корка и лепешковидная конкреция, внутри конкреции глинистое вещество	14,30	Железо-марганцевая корка
621	”	< 1, 1–3	Железо-марганцевая корка, подстилающий слой глины (трубка опускалась дважды)	9,2	Железо-марганцевые корки двух спусков
622	То же, имеется примесь вулканического материала	< 1, 1–3	Железо-марганцевая корка на древней глине-кирпичиках и лепешковидные конкреции, внутренняя часть которых – глина, пропитанная окислами Fe и Mn	1,8	Железо-марганцевая корка (I) железо-марганцевый слой лепешковидной конкреции (II)
623	То же	< 1, 1–3	Конкреции разного вида и размера: крупные – 3–4 см, средние – 1–2 см, мелкие – до 1 см, в крупных конкрециях внутренняя	6,4 (общая) 4,65 (крупных)	Наружный слой крупных конкреций (I), внутренняя часть крупных конкре-

Таблица 1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
			часть – глина, пропитанная окислами Fe и Mn; марганцевая корка крупных конкреций 3–4 мм, внутренняя часть средних и мелких конкреций полностью замещена	1,3 (средних) 0,4 (мелких)	ций (II); вся масса отдельных средних и мелких конкреций
623 горизонт 170–180 см	”	< 1, 1–3	Сросток из нескольких конкреций, ядро очень маленькое, почти полностью состоит из рудной части	1,64	Вся масса конкреции
623, горизонт 242–244 см	”	< 1, 1–3	Единичная конкреция, полностью оруденевшая	0,75	То же
623, горизонт 265 см	”	< 1, 1–3	Единичная конкреция, полностью оруденевшая, сросшаяся из нескольких конкреций	3,8	”
643	Пелагические красные глины с цеолитами (зона IVБ)	< 1	Плоские крупные конкреции от 2 до 6 см и мелкие до 2 см, ядра полностью замещены	2,4 (крупных) 1,6 (мелких)	Вся масса отдельных крупных конкреций (I); вся масса отдельных мелких конкреций (II)
645	То же	< 1	Конкреции разнообразной формы: крупные – от 2 до 5 см, мелкие – до 2 см; внутренняя часть полностью замещена	0,97 (крупных) 1,03 (мелких)	Вся масса отдельных конкреций (I); вся масса отдельных мелких конкреций (II)
647	”	< 1	Лепешковидные конкреции размером 2–5 см, толщиной 1,5 см, внутренняя часть полностью замещена	1,0	Вся масса отдельных конкреций
649	”	< 1	Конкреции разных размеров: крупные – 6–7 см, мелкие – 2–3 см, внутренняя часть полностью замещена гидроокислами Fe и Mn	0,93	То же
651	”	< 1	Конкреции различной формы: округлые, овальные, угловатые, ядра полностью замещены	4,56	”

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
653	Пелагические красные глины с вулканическим пеплом (зона IVA)	1–3	Конкреции разных размеров от 1 до 10 см. Преобладают мелкие, форма неправильная; внутренняя часть крупных конкреций – глина и пепел; в мелких конкрециях ядро рудное	8,6	Общая проба мелких конкреций
675	То же	1–3	Конкреции различной формы, многие имеют форму патиссонов, внутри конкреций вулканический пепел и глина, пропитанные Fe и Mn, наружный слой от 3 мм до 5–7 мм; внутренняя часть патиссоновых конкреций почти полностью замещена	5,4	Общая проба патиссоновых конкреций
655	Пелагические глины переходного типа (зона III)	3–10	Конкреции разных размеров – от 1 см и меньше до 10–12 см, неправильной формы; марганцевый слой части конкреций очень тонкий (до 1–2 мм); внутренняя часть конкреций – глина со слабым замещением Fe и Mn; часть конкреций оруденевшая, с почти полностью замещенным ядром	12,0	Наружный марганцевый слой
674	То же	3–10	Конкреция, внутренняя часть которой – глина	Ничтожно мало	Анализу не подвергалась
673	"	3–10	Кусочек пемзы, пропитанный гидроокислами Fe и Mn	То же	

похожие на мелководные морские конкреции, с большим минеральным нерастворимым остатком и малым количеством рудного вещества (в среднем 12,4% в расчете на металлы). Конкреции глубоководных красных глин представляют собой плотные оруденевшие образования, типичные для пелагических осадков океана с малым нерастворимым остатком и большим количеством рудного вещества (в среднем 36,3% в расчете на металлы).

Материалом исследования послужили 37 проб конкреций и корок с 27 станций разреза. Анализ железо-марганцевых конкреций проводился известными химичес-

кими методами [Фомина, 1975], определение никеля, кобальта и меди контролировалось атомно-абсорбционным методом. Описание конкреций, подвергавшихся анализу, их продуктивность в осадках профиля в направлении от берегов Японии к Мексиканскому побережью приведены в табл. 1. Результаты анализа железо-марганцевых конкреций и вмещающих илов даны в табл. П.V.

ПРОДУКТИВНОСТЬ КОНКРЕЦИЙ

Продуктивность железо-марганцевых конкреций на площади дна океана давно привлекает внимание исследователей [Mero, 1962; Скорнякова, Андрущенко, 1970; Страхов и др., 1968; Страхов и др., 1973; Страхов, 1974б; Безруков и др., 1976].

Как установлено Н.М. Страховым, критической скоростью осадкообразования, выше которой железо-марганцевые конкреции рудных скоплений* не образуют, является скорость >3 мм/1000 лет. При скорости осадкообразования выше указанной рудные железо-марганцевые скопления исчезают, сменяясь разрозненными конкрециями, которые местами встречаются часто, местами единично [Страхов, 1974б]. Как видно (табл. 1, рис. 1), продуктивность конкреций на профиле колеблется в широких пределах – от ничтожно малой в переходных осадках до 18 кг/м^2 в красных глинах.

Конкреции переходных осадков – это налеты и корочки, инкрустации по пемзе (ст. 6168, 6167, 6171, 6191, 673, 674). Скорость осадкообразования на ст. 6165 и 6168 10–30, >30 мм/1000 лет [Лисицына, Дворецкая, 1972], на ст. 6167, 6171, 6172, 673, 674 3–10 мм/1000 лет, т.е. скорости осадкообразования очень высоки, чтобы марганцево-рудный процесс был широко развит. Конкреции этих станций – рыхлые образования, имеющие низкие значения рудной части, сумма рудных компонентов в них колеблется от 7,1 до 12,7%.

Довольно высокая продуктивность конкреций (2 кг/м^2, что соответствует рудным их концентрациям) свойственна осадкам ст. 6165, скорость образования которых, согласно карте скоростей, приведенной в работе Лисицыной и Дворецкой [1972], для этого района >30 мм/1000 лет. Конкреции этой станции имеют повышенные содержания Mn сравнительно с конкрециями других станций переходных осадков. Станция расположена на участке дна, ограниченном двумя хребтами; возможно, осадкообразование на этой станции имеет замедленные скорости. Н.М. Страхов [1974б] не исключает локальных участков дна с замедленной седиментацией, что приводит к возникновению железо-марганцевых стяжений повышенной продуктивности.

Высокая продуктивность свойственна и ст. 6190, лежащей у подножия возвышенности Шатского, продуктивность здесь достигает 13,6 кг/м^2, содержание рудной части 42,8% при скоростях осадкообразования 3–10 мм/1000 лет. Вероятно, на ст. 6165 и 6190 отчетливо выражена вертикальная микрозональность в осадконакоплении, свойственная районам с расчлененным рельефом. Уменьшение движения вод в котловинах может приводить к резким изменениям состава осадков и их мощностей иногда на совсем небольших расстояниях [Безруков, 1970].

В осадках разреза, имеющих скорость осадкообразования 1–3 мм/1000 лет (ст. 6174, 655, 675), марганцево-рудный процесс широко развит. Встречаются конкреции различной формы и величины, внутренняя часть конкреций почти полностью замещена гидроокислами Fe и Mn, конкреции имеют большую рудную часть (от 36,2% на ст. 655 до 43,5% на ст. 675).

Конкреции осадков, лежащих в районах с минимальными скоростями осадконакопления (1 и <1 мм/1000 лет, ст. 6177, 6175, 617–623, 647, 649, 651), – это конкреции оруденевшие, с полностью замещенным ядром, с высокими значениями рудной части. Продуктивность конкреций в этих областях колеблется от 0,93 до

---

* Рудными называются скопления железо-марганцевых стяжений, обладающие продуктивностью ≥ 1 кг/м^2.

Таблица 2

Абсолютные массы и продуктивность микроконкреций в осадках

Номер станции	Горизонт, см	Навеска, осадка, г	Вес микроконкреций, мг	Абсолютная масса микроконкреций по отношению к осадку в целом, %	Продуктивность в слое мощностью 1 см, г/м^2
613	0–5	48	0,5	0,001	0,156
	30–80	41	0,8	0,002	0,293
623	0–5*	85	1051,6	1,237	185,6
	30–40	53	13,6	0,026	3,8
	70–80	46	2,5	0,005	0,815
	125–130	45	0,4	0,001	0,133
	170–180*	41	3,0	0,007	1,10
	285–330	32	0,1	0,001	0,047
625	5–20	24	Не обн.	0	0
629	0–5	17	"	0	0
641	0–10	25	1,8	0,007	1,08
	430–460	27	0,7	0,003	0,389
651	0–5*	44	1,5	0,003	0,511
	410–435	35	1,2	0,005	0,720
653	0–10*	25	3,0	0,012	1,80
	215–250	26	0,8	0,003	0,461
655	0–5*	65	5013,6	7,713	1156,98
689	0–5	20	32,3	0,162	24,23
706	0–5	21	1,9	0,009	1,36
712	0–5	23	0,3	0,001	0,196
	5–20	26	0,2	0,001	0,115
	40–60	24	2,6	0,011	1,63
	125–135	24	0,4	0,002	0,250
	190–205	26	0,5	0,002	0,288

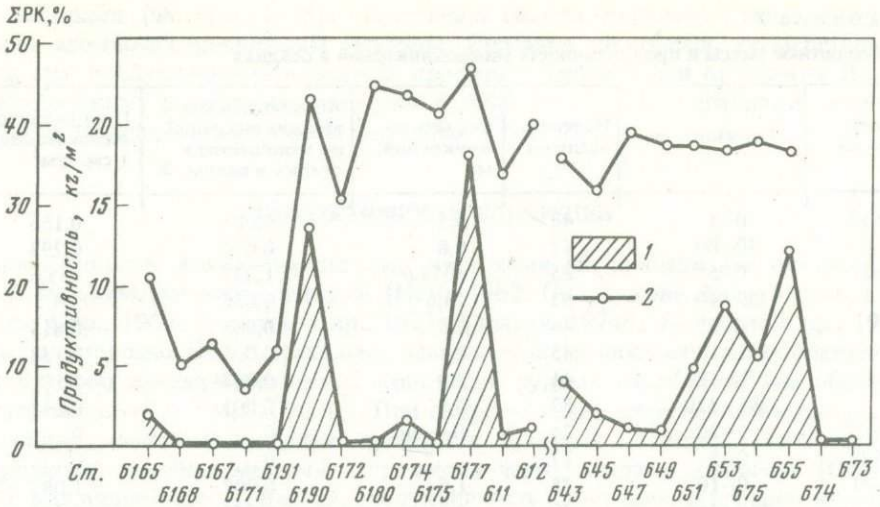
* Горизонты, содержащие макроконкреции.

18 кг/м^2. Станция 6177, имеющая самую высокую продуктивность и наивысшую концентрацию рудного вещества (46,9%), лежит у южного подножия Маркус-Некер и, вероятно, имеет минимальные скорости осадконакопления.

Согласно данным по абсолютному возрасту осадков [Лисицын, 1971, 1974], минимальные скорости осадконакопления сдвинуты по профилю и придвинуты к побережью гораздо ближе на востоке, чем на западе, что связано с влиянием Калифорнийского течения. Высокие концентрации элементов в осадках на востоке [Глаголева и др., 1976] и низкие скорости осадкообразования делают конкреции этой части профиля более продуктивными и рудными (см. рис. 1) при равных или более низких коэффициентах обогащения элементами марганцевой группы сравнительно с западом. Это сказывается на продуктивности конкреций на ст. 655, 675, где она достигает соответственно 5, 4 и 12 и кг/м^2 при довольно высокой скорости осадконакопления 1–3 мм/1000 лет.

Помимо макроконкреций в осадках, особенно в пределах рудных полей в пелагических областях океана, всегда содержатся микроконкреции. Количество их обычно не учитывается. В глубоководных пелагических глинах в отличие от макроконкреций, которые, как правило, встречаются в поверхностных слоях осадков и реже на отдельных горизонтах в толще, микроконкреции в тех или иных количествах наблюдаются по всей толще отложений.

Нами была проведена специальная работа по определению количества микроконкреций в исследуемых осадках. Для этого навеска ила помещалась в мешочек из капроновой сетки с размером ячеек ~0,1 мм и промывалась струей воды. После промывки материал, оставшийся в мешочке, просматривался под бинокуляром и отбирались железо-марганцевые микроконкреции, которые затем высушивались



Р и с. 1. Продуктивность конкреций (*1*) и содержание суммы рудных компонентов (*2*) в конкрециях

и взвешивались. Результаты исследования приведены в табл. 2. Изучались горизонты осадков как содержащие, так и не содержащие макроконкреций.

Данные табл. 2 показывают, что, как правило, продуктивность микроконкреций в осадках ничтожна по сравнению с макроконкрециями. Исключением являются осадки ст. 655, где продуктивность микроконкреций (~1,16 кг/м^2) составляет ~10% от продуктивности макроконкреций. Действительная продуктивность микроконкреций здесь, возможно, даже больше, так как она должна считаться для слоя больше чем 1 см, учитывая скорости осадкообразования и размеры макроконкреций на этой станции. За исключением ст. 623 и 655 (горизонт 0–5 см), мизерны и абсолютные массы микроконкреций по сравнению с массой осадка в целом.

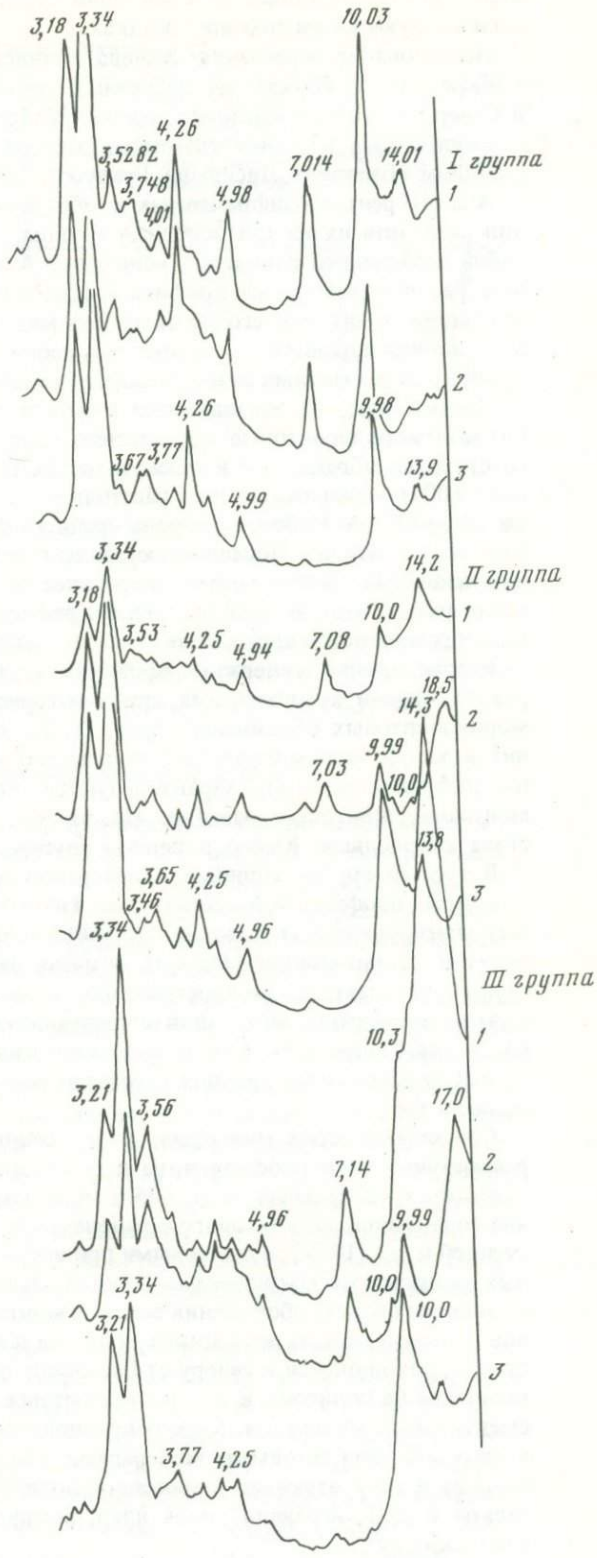
Следует заметить, что по появившимся в последнее время данным, химические составы микро- и макроконкреций в пределах одной пробы осадка очень близки [Addy, 1978].

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ КОНКРЕЦИЙ

В минеральном составе конкреций выделяются рудное вещество и нерудная часть. Нерудная часть конкреций представлена веществом кластогенного, аутигенного и биогенного происхождения. Среди кластогенных материалов наиболее развиты кварц размерности мелкого (реже крупного) алеврита, зерна полевых шпатов иногда хорошей сохранности, кислые и основные вулканические стекла. Основные стекла обычно сильно изменены и палагонитизированы. В конкрециях обнаруживаются глинистые минералы: монтмориллонит, слюды, хлорит, смешанослойные фазы типа слюда–монтмориллонит, каолинит. Аутигенные минералы чаще всего представлены цеолитами (главным образом филлипситом), новообразованным монтмориллонитом и его производными (смешанослойные минералы). В группе биогенных компонентов чаще всего присутствуют зубы акул, спикулы губок, диатомеи, фораминиферы. Другими словами, нерудная часть конкреций содержит все то, что содержится и в илах, вмещающих конкреции и корки, но в заметно меньших количествах.

Глинистые минералы в конкрециях

Специальному изучению были подвергнуты глинистые минералы, поскольку раньше систематического исследования глинистых минералов в железо-марганцевых конкрециях океана никем не проводилось. Исследование глинистых минералов конкреций должно было дать ответ на несколько вопросов: идентичны ли минералы глин в ядре



Р и с. 2. Рентгенодифрактометрические кривые фракций < 0,001 мм основных ассоциаций глинистых минералов

Препараты: *1* – воздушно-сухие; *2* – насыщенные глицерином; *3* – прокаленные при 550 °С; I–III – группы однотипных глинистых минералов

и во внешней части конкреций? сходны или отличны минералы глин в железо-марганцевых конкрециях и корках и во вмещающих их осадках? изменяется ли состав глинистых минералов в конкрециях на протяжении профиля и как это соотносится с вмещающими осадками?

До выделения пелитовой фракции из океанских руд вначале с помощью растворителя (в 1 л дистиллированной воды растворено 10 г солянокислого гидроксиламина, 10 мл 30%-ной H_2SO_4, 3 г аскорбиновой кислоты) производилось удаление марганца. После отмучивания фракция < 0,001 мм обрабатывалась по несколько измененной методике Мира и Джексона [Штеренберг и др., 1976] с последующим насыщением Mg из 1*N* раствора $MgCl_2$. Рентгенодифрактограммы получены из ориентированных препаратов: воздушно-сухих, насыщенных глицерином и прокаленных при 550°С.

Изучением состава глинистых минералов 13 образцов конкреций и их ядер, железо-марганцевых корок и верхней части подстилающих осадков было установлено [Штеренберг, Шурина, 1974], что глинистые минералы верхней (наружной) части конкреций и ядра практически тождественны. Состав глинистых минералов в железо-марганцевых корках в основном отличен от состава их в подстилающих породах. Во всех случаях основным минералом сильно измененных пород является монтмориллонит. Состав глинистых минералов корок и верхней части породы совпадает только в тех случаях, когда в окружающих осадках также преобладает монтмориллонит.

Сравнение глинистых минералов конкреций, корок и вмещающих рыхлых осадков показало, что они почти во всех случаях содержат одни и те же глинистые минералы. Иначе го-

воря, железо-марганцевые конкреции содержат те глинистые минералы, которые господствуют во вмещающих осадках.

Исследование изменения состава глинистых минералов в железо-марганцевых конкрециях и корках из различных литолого-фациальных зон Северо-Западной и Северо-Восточной котловин океана [Штеренберг и др., 1977] было сопоставлено с результатами изучения глинистых минералов в отложениях профиля по тем же станциям [Бутузова, Лисицына, Градусов, 1977].

Анализ рентгенодифрактограмм образцов, полученных по 14 станциям, позволил разделить их на три основные группы, достаточно четко различающиеся между собой ассоциацией глинистых минералов в железо-марганцевых конкрециях. Большое распространение на профиле имеют ассоциации, в которых почти отсутствует монтмориллонит или его чрезвычайно мало. Смешанослойные компоненты слюда-монтмориллонитового и хлорит-монтмориллонитового состава являются основными представителями разбухающих минералов (рис. 2).

Присутствующие эпизодически в небольших количествах смешанослойные хлорит-монтмориллонитовые образования идентифицируются по асимметрии пика 7 Å со стороны, обращенной в область малых углов, и некоторому уменьшению основного (001) межплоскостного расстояния хлорита, после прокаливания доходящего до 13,6–13,9 Å. Небольшую роль среди глинистых минералов этой группы играют каолинит и хлорит. Последние, судя по тому, что четные рефлексы являются более интенсивными, чем нечетные, вероятнее всего представлены железисто-марганцевыми разностями. В ряде случаев их рефлексы не фиксируются на дифрактограммах образцов после прокаливания.

Вторая группа минералов (фракция $< 0{,}001$ мм) несколько более обогащена разбухающими компонентами, среди которых увеличивается доля собственно монтмориллонитовых образований (рис. 2). Даже смешанослойные слюда-монтмориллонит и хлорит-монтмориллонит, количество которых вообще здесь понижено, судя по дифрактограммам, характеризуются относительно высокими содержаниями монтмориллонитовых пакетов. На втором месте после смектитовых минералов стоит гидрослюда. Как и в первой группе, хлорита и каолинита мало.

В третьей группе глинистых минералов железо-марганцевых конкреций восточной части профиля через акваторию Тихого океана наибольшее развитие приобретает монтмориллонит (рис. 2). Смешанослойных образований – слюда-монтмориллонит и хлорит-монтмориллонит – очень немного. Гидрослюда, как и во второй, группе, уступает по распространенности монтмориллониту. Несколько увеличено в этой ассоциации минералов содержание каолинита, явно преобладающего над хлоритом. Состав пелитовой фракции изученных конкреций и корок после удаления из них рудных составляющих рассчитан по методу П. Бискае [Biscaye, 1965] и помещен в табл. 3.

Состав глинистых минералов в конкрециях не остается постоянным в пределах рассматриваемого профиля и, на наш взгляд, закономерно изменяется. В направлении с востока на запад от ст. 675 к ст. 651 можно наблюдать постепенное уменьшение содержания смектитового компонента, что хорошо совпадает с данными Г.Ю. Бутузовой и др. [1977], полученными при изучении глинистых минералов в поверхностных осадках рассматриваемых станций. Этими же авторами отмечается небольшая по ширине область обогащения осадков монтмориллонитом вокруг Гавайских островов. По существу, та же картина получена и нами. Как видим из табл. 3, конкреции ст. 634, находящейся к северу от Гавайских островов, а также ряда станций, располагающихся на полигоне, к юго-востоку от них тоже содержат повышенные количества смектитовых минералов. Можно предполагать, что обогащение железо-марганцевых конкреций смектитовыми минералами вблизи поднятий (атолл Уэйк, Гавайские острова и т.п.) отражает терригенное поступление переработанных вулканитов (базальты и др.), играющих роль ядер, вокруг которых и происходило образование океанских руд.

Вероятнее всего, только этим и можно объяснить имеющее место некоторое расхождение составов фракций $< 0{,}001$ мм конкреций и окружающих их осадков, выражающихся в обогащении глинистого вещества первых смектитом.

Таблица 3

Состав глинистых минералов железо-марганцевых конкреций (%)

Номер станции	Смешанослойные образования и минералы монтмориллонитовой группы (смектит)	Гидрослюда	Хлориты и каолинит	Номер станции	Смешанослойные образования и минералы монтмориллонитовой группы (смектит)	Гидрослюда	Хлориты и каолинит
612	55	30	15	645	40	40	20
620	50	30	20	647	30	60	10
619	55	25	20	649	35	50	15
622	60	25	15	651	25	50	25
623	45	35	20	653	45	30	25
634	85	10	5	675	60	25	15
643	40	50	10	655	75	15	10

На остальной части профиля, а именно на участке между Гавайскими островами и ст. 653, железо-марганцевые конкреции, характеризующиеся несколько пониженными содержаниями смектитов, близки по составу к конкрециям со ст. 651 и отнесены к первой группе ассоциаций минералов фракции $< 0{,}001$ мм.

Изложенный выше материал, как видим, подтверждает сделанный ранее вывод, что железо-марганцевое рудообразование в океанах протекает на таком же фоне глинистых минералов, который господствует в осадке [Штеренберг, Щурина, 1974].

Основные марганцевые минералы конкреций

Вопрос об основных минеральных фазах, принимающих участие в сложении железо-марганцевых концентраций до настоящего времени не решен. Э.Гольдберг [Goldberg, 1954], проводивший химическое изучение тихоокеанских осадков и руд, выполнил несколько рентгеновских анализов. По его мнению, дебаеграммы железо-марганцевых конкреций показывают лишь диффузные линии, возможно отвечающие гидроокисным соединениям. Линия кварца является единственной четкой.

Резко отличные данные получены В. Бузером и А. Груттером [Buser, Grutter, 1956]. Сравнение дебаеграмм железо-марганцевых конкреций, остатков их после растворения в соляной кислоте и гидроксиламине с искусственно полученными в лаборатории соединениями позволило этим исследователям прийти к выводу, что в изученных ими природных образованиях находятся три существенно различных кристаллических минерала марганца: δ-MnO_2, 7 Å-манганит и 10 Å-манганит. По степени окисленности они, согласно В. Бузеру [Buser, 1959], могут быть выстроены в следующий ряд: 10 Å-манганит–7 Å-манганит–δ-MnO_2. Исследования В. Бузера и А. Груттера оказали большое влияние на дальнейший ход развития изучения минералогического состава железо-марганцевых конкреций морей и океанов. Полученные данные были признаны многими, однако, не все выдвинутые ими положения были приняты полностью.

Так, например, спорным остается вопрос о самостоятельности минеральных фаз типа δ-MnO_2 и 7 Å-манганита (марганцовистого манганита), а также о том, что δ-MnO_2, 7 Å-манганит и 10 Å-манганит образуют естественный ряд по степени окисленности марганца. На однотипность δ-MnO_2 и марганцовистого манганита указывается в работах Ю.Д. Кондрашова и А.И. Заславского [1951], Ю.Д. Кондрашова [1957], О. Брикера [Bricer, 1965], Ф.Т. Мангейма [Mancheim, 1965], Е.С. Базилевской [1976], П.Ф. Андрущенко [1976] и др. Однако П. Лунгрен [Ljungren, 1955], выполнивший термические и рентгеновские анализы (Fe-катод) шведских ископаемых болотных и озерных руд, приходит к выводу о самостоятельности существования в природе как δ-MnO_2, так и марганцовистого манганита. То же самое считают и другие исследователи, занимавшиеся изучением минералогии марганцевых

образований океанов [Barnes, 1967; Price, 1967; Price and Calvert, 1970; Glasby, 1972; и др.].

Противоречивые данные получены рядом исследователей, решавших вопрос и о степени окисления выделенных В. Бузером и А. Груттером соединений: δ-MnO_2, 7 Å-манганита, 10 Å-манганита [Безруков, Андрущенко, 1972; Barnes, 1967; Cronan, Tooms, 1969; Glasby, 1972; и др.].

Работа Ф.Т. Мангейма [Manheim, 1965] также оказала большое влияние на методическую сторону изучения состава железо-марганцевых конкреций океанов и морей, так как он, пожалуй, одним из первых применил для идентификации марганцевых минералов дифрактометрический метод (Cu K_α-излучение, фильтр, никелевый). В изученных им океанских рудах главным является слоистый минерал, имеющий основной рефлекс, близкий к 9,6 Å. (10 Å-манганит В. Бузера и А. Груттера). Минерал этот Мангейм определил как тодорокит, впервые открытый Т. Йошимурой в Японии [Ioshimura, 1934] и значительно позже обнаруженный и всесторонне изученный и в других районах [Simons, Straczek, 1958; Frondel et a., 1960b]. Помимо этого слоистого минерала в составе железо-марганцевых конкреций обнаружены: бернессит – минерал типа рамсделлита, занимающего промежуточное положение между орторомбическим рамсделлитом и слабо окристаллизованным его эквивалентом, а также псиломелан.

Р. Барнс и В. Фюрштенау [Burns, Fuerstenau, 1966] были одними из первых, кто привлек для вещественного и минералогического изучения железо-марганцевых конкреций рентгеновский микроанализатор. Хотя авторы в своей работе пишут, что ими применялся также и рентгеновский анализ (съемка в камере, Fe K_α-излучение, фильтр марганцевый), судя по результатам, их основные выводы основываются лишь на данных микроанализатора. Так, например, в конкрециях выделяются участки, с одной стороны, представленные δ-MnO_2 + FeOOH в качестве одной общей фазы, обогащенной Fe и Co, а с другой – 7 Å-манганитом, богатым Mn, Ni и Cu.

Основным методом при изучении железо-марганцевых конкреций Тихого океана для Бернеса [Barnes, 1967] явился рентгеновский анализ (дифрактометр, Cu K_α-излучение, фильтр медный). Им были выделены три группы конкреций, содержащие только δ-MnO_2; δ-MnO_2 и 10 Å-манганит; δ-MnO_2, 10 Å-манганит и 7 Å-манганит. На построенной Бернесом схеме распределения различных марганцевых минеральных ассоциаций на дне океана видно отсутствие какой-либо четко выраженной связи между степенью окисления марганца в конкрециях и условиями их образования (прибрежная или глубоководная обстановка).

М. Мейланом и Г. Гуделлом [Meylan, Goodel, 1968] изучено более 230 образцов железо-марганцевых конкреций Южного океана. С помощью дифрактометрического анализа этими исследователями установлено, что тодорокит является основной фазой марганцевых окислов и что имеет место коррелятивная связь между содержанием марганца и величиной основного пика тодорокита на дифрактограммах.

В статье Р. Сорема [Sorem, 1967] описываются текстурные рисунки различных частей конкреций. По его мнению, рентгеновский (данные не приведены) и микроскопический анализы свидетельствуют о тонкозернистости и аморфности материала, слагающего конкреции. Редко встречающиеся тонкие, анизотропные под микроскопом слойки представлены тодорокитом, бернесситом и рансьеитом. Они с трудом различаются между собой, хотя первый из них (тодорокит) имеет характерный светло-серый цвет, умеренную анизотропию и волнистое погасание. Отражение тодорокита (белый свет) близко к 18, полируется он с трудом. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий этого минерала, по мнению Р. Сорема, хорошо согласуются с данными К. Фронделя [Frondel et al., 1960b], полученными при изучении тодорокита из Чарко-Редондо (Куба).

В другой статье Р. Сорем и А. Фостер [Sorem, Foster, 1972] приводят таблицу (табл. 4), в которой помещены основные оптические свойства выделенных ими компонентов в результате исследования конкреций.

Работа этих авторов, судя по изложенному материалу, базируется на изучении текстурных рисунков конкреций, рассматриваемых под оптическим микроскопом.

Таблица 4

Основные оптические свойства компонентов, слагающих железо-марганцевые конкреции [Sorem, Foster, 1972]

Образец	Цвет	Отражение, %	Примечание
Тодорокит $(Na, Ca)Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$	Белый до светло-серого	30–25	Анизотропный, цвет от синевато-серого до синевато-черного
Бернессит $(Na, Ca)Mn_7O_{14} \cdot 8H_2O$			
Непрозрачный аморфный материал с включениями гидроокислов Mn и Fe	Белый до серого	25–10	Массивный, тонкозернистый, аморфный. Отражение (R, %) изменяется в зависимости от состава

Выделение тодорокита и бернессита не обосновано и не подтверждено каким-либо точным методом исследования. Как видно из табл. 4, никаких микроскопических свойств бернессита Р. Сорем и А. Фостер не приводят.

Е. Грилл с соавторами [Grill et al., 1968] проводили изучение состава конкреций прибереговой зоны океана (в ~85 км к северо-западу от Ванкувера). Рентгеновский анализ одной из корок конкреций, выполненный на дифрактометре с медным излучением, отфильтрованным никелем, показал наличие ряда пиков: 9,6; 4,84, 3,19 и 2,45 Å. По мнению Е. Грилла, эти данные свидетельствуют, что главным минералом в изученных ими конкрециях является тодорокит.

В работах Д. Кронана и Дж. Тумса [Cronan, Tooms, 1967, 1969] рассматриваются особенности состава и строения конкреций Тихого и Индийского океанов. В значительной степени определение минеральных фаз в конкрециях, так же как у Мангейма, основывается на дифрактометрическом анализе (медное излучение, отфильтрованное никелем), и лишь отдельные образцы были сняты в дебаевских камерах (неотфильтрованное Fe-излучение). Д. Кронаном и Дж. Тумсом установлены два минерала, являющихся основными рудными образованиями во всех изученных ими конкрециях. Один из них имеет повышенную твердость, среднее отражение и характеризуется слабой анизотропией при скрещенных николях, под микроскопом. Основной рефлекс этого минерала, который указанные исследователи считают тодорокитом (10 Å-манганит), располагается в области 9,7–9,8 Å. Другой минерал (δ-MnO_2 – бернессит) очень мягкий, изотропный с низким отражением. Пространственное распределение этих минеральных фаз более или менее постоянно. Тодорокит в качестве основного минерала конкреций был найден на значительно бо́льших глубинах, чем конкреции, богатые бернесситом.

При изучении с помощью рентгеновского метода железо-марганцевых конкреций, обедненных кристаллическими аутигенными минералами, исследователи столкнулись с определенными трудностями [Glasby, 1972]. Работа проводилась на дифрактометре, для сравнения в отдельных случаях проводилась съемка образцов в камере Дебая–Шерера. Г. Глесби установил, что в изученных им конкрециях имеют место δ-MnO_2 и 10 Å-манганит, 10 Å-манганит найден в качестве основной минеральной фазы конкреций прибрежных осадков, в то время как δ-MnO_2 является главным аутигенным минералом подводных поднятий, в частности на хребте Карлсберг (Индийский океан).

Дж. Оствальд и Ф. Фрезер [Ostwald, Frazer, 1973] для изучения железо-марганцевых конкреций Южного океана применили комплекс методов (макро- и микроскопию, рентгеновский и химический анализы, а также рентгеновский микроанализатор). Полученные ими данные свидетельствуют, что конкреции в общем бедны рудными кристаллическими минералами. На дебаеграммах в ряде случаев устанавливаются лишь три диффузные линии: 9,8; 4,9 и 2,46 Å, что, по мнению этих исследователей, указывает на наличие тодорокита или 10 Å-манганита. С помощью рентге-

новского микроанализатора и микроскопии указанные авторы выделили две основные фазы: фаза А – наиболее развитая, изотропная под микроскопом, рентгеноаморфная, отражение 9–11%, с содержанием Fe_2O_3 48–50% и MnO_2 28–30%; фаза Б – значительно менее развитое вещество, устанавливаемое только в тонких полосках. Оно обладает более высоким отражением (14–17%), умеренно анизотропно при скрещенных никелях; содержит до 72% MnO_2 и до 7% Fe_2O_3, а также несколько повышенные количества Ni, Co, Cu по сравнению с фазой А. Фаза А, по мнению этих авторов, представлена δ-MnO_2, а фаза Б – манганитом, точнее не устанавливаемым.

Группа японских ученых опубликовала результаты трехлетнего изучения осадков и конкреций, поднятых из района, находящегося юго-восточнее о-ва Хонсю [Investigations of deep..., 1974]. По данным этих исследователей, рудный материал конкреций рентгеноаморфен.

П. Хальбах с соавторами [Halbach et al., 1975] проводили целенаправленное, разностороннее изучение железо-марганцевых конкреций как возможных источников получения со дна океанов Mn, Fe и микроэлементов. Эти авторы проводили также дифрактометрическое изучение конкреций и корок с различных станций. На дифрактограммах образцов с повышенным содержанием марганца (Mn : Fe > 2,5) вырисовываются три пика в областях 9,6; 4,8; 3,2 Å, согласующихся с базальными рефлексами (0,01, 0,02, 0,03) 10 Å-манганитовой фазы В. Бузера и А. Груттера [Buser, Grutter, 1956] или тодорокита по Ф.Т. Мангейму [Mancheim, 1965]. В образцах, обедненных марганцем (Mn : Fe < 2,5) пики 10 Å-манганита значительно уменьшены и не так выразительны. Гетит и кристаллическая фаза гидрогетита в составе рудной фазы ими не были обнаружены.

Среди советских исследователей наибольший вклад в изучение состава и строения железо-марганцевых конкреций океанов внесли П.Ф. Андрущенко (ИГЕМ АН СССР) и Н.С. Скорнякова (Институт океанологии АН СССР) [Скорнякова, 1960; Скорнякова, Андрущенко, 1964, 1968, 1970, 1971; Андрущенко, Скорнякова, 1967, 1969; Безруков, Андрущенко, 1972; Андрущенко и др., 1975; Андрущенко, 1976; Скорнякова и др., 1975; Скорнякова, 1976; и др.].

Анализ табл. 5 показывает, что у авторов нет определенного постоянства в выделении марганцевых минералов, участвующих в образовании конкреций Тихого океана, несмотря на применение для этого большого комплекса методов, как-то: макро- и микроскопия, замеры отражения (R), рентгеновский, спектральный, термический и химический анализы, инфракрасная спектроскопия, рентгеновский микроанализ, сканирование и т.п. В 1967 г. П.Ф. Андрущенко и Н.С. Скорнякова указывают, что псиломелан является одним из главных рудообразующих минералов конкреций и корок. Для подтверждения устанавливаемого ими именно этого минерала авторы приводят данные рентгеновского, химического и термического анализов, а также указывают ряд его микроскопических особенностей и при этом они пишут следующее: "Сопоставление рентгеновских и химических данных с данными минералографического изучения указывает на то, что гидроокислы марганца, слагающие рудные оболочки конкреций, представлены преимущественно псиломеланом типа $MnO_2(0-1)\cdot MnO\cdot H_2O$" [Андрущенко, Скорнякова, 1967, с. 109]. Псиломелан в качестве одного из основных минералов железо-марганцевых конкреций, как видно из табл. 5, фигурирует и в значительно более поздних работах этих исследователей, и в частности в монографии "Тихий океан", опубликованной в 1970 г.

Позже П.Ф. Андрущенко [1976] резко изменяет свое мнение по вопросу об участии псиломелана в сложении железо-марганцевых конкреций Тихого океана. По ее мнению, правильно считать выделенный ею ранее псиломелан вернадитом, который близок в химическом отношении к синтезированным фазам δ-MnO_2 или 7 Å-манганиту В. Бузера и А. Груттера [Buser, Grutter, 1956].

П.Ф. Андрущенко и Н.С. Скорнякова в работе 1967 г. отмечают, что, "судя по имеющимся данным, манганиты (марганцовистый и железистый) редко встречаются среди гидроокислов марганца и железа на поверхности дна океана. Это указывает на сравнительно окислительную обстановку в верхних горизонтах этих рудных об-

Таблица 5

Марганцевые минералы железо-марганцевых конкреций Тихого океана

Степень распространенности	[Андрущенко, Скорнякова, 1967]	[Андрущенко, Скорнякова, 1969]	[Скорнякова, Андрущенко, 1970]	[Андрущенко, 1976]	[Скорнякова и др., 1975; Скорнякова, 1976]
Основные	Псиломелан, вернадит	Вернадит, псиломелан, пиролюзит	Псиломелан, вернадит (?), тодорокит	Вернадит, тодорокит	Бернессит, тодорокит
Второстепенные	Марганцовистый манганит, железистый манганит	Тодорокит, бернессит, вудраффит	Бернессит	Пиролюзит, бернессит, рансьеит, вудраффит, криптомелан, браунит	

разований. В настоящее время, несмотря на большое число проведенных нами рентгенометрических исследований..., лишь в одном месте нами установлены манганиты. Не исключено, что манганиты более широко распространены в сравнительно глубоких горизонтах рудных осадков" [Андрущенко, Скорнякова, 1967, с. 112].

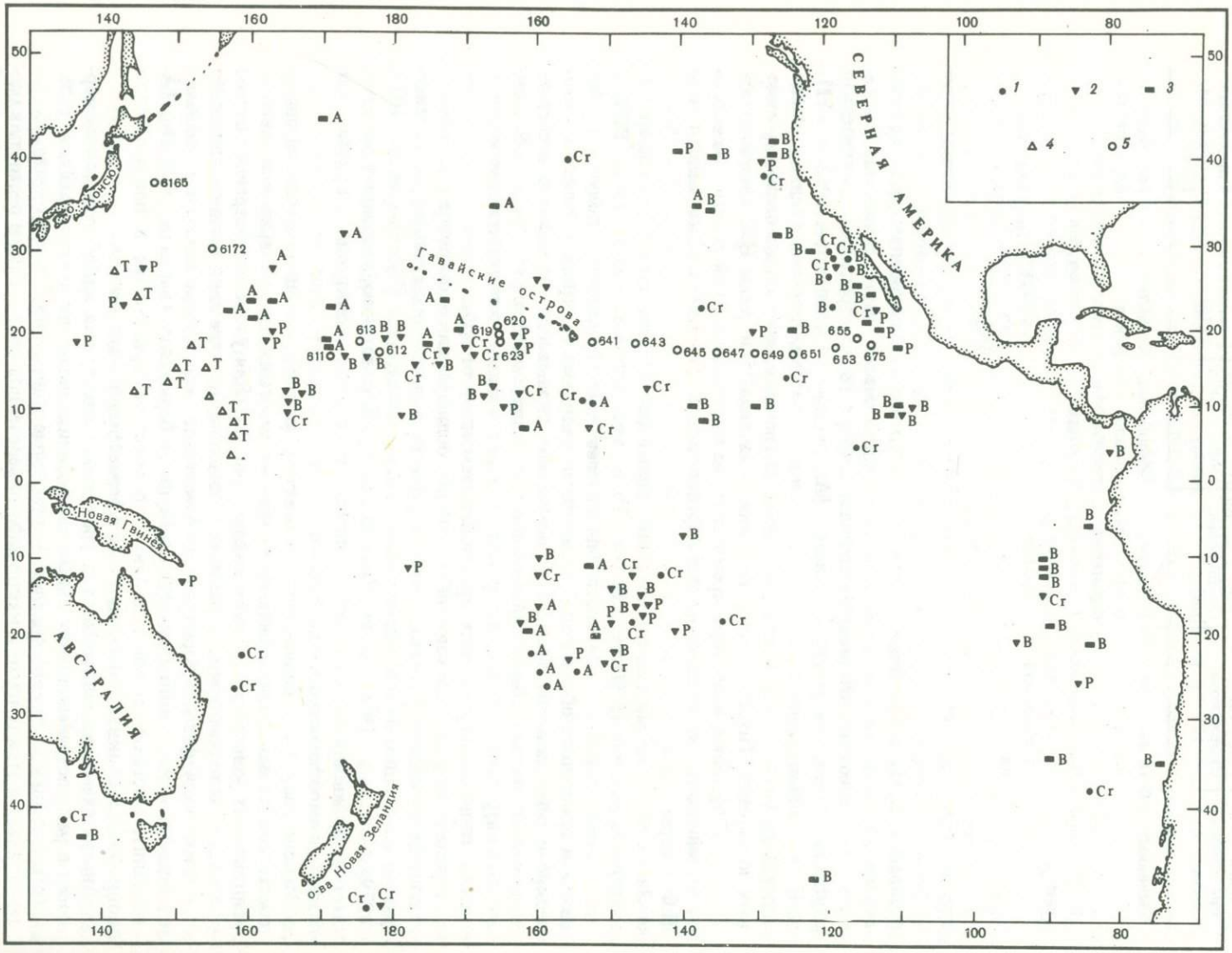
В дальнейшем, начиная с 1970 г., эти исследователи, изменяя мнение, считают тодорокит (железистый манганит) одним из главных минералов железо-марганцевых конкреций Тихого океана. Как видно из табл. 5 и работ Н.С. Скорняковой [1975, 1976], она в настоящее время стоит на несколько другой позиции по вопросу о минеральном составе железо-марганцевых конкреций Тихого океана, чем П.Ф. Андрущенко.

За последнее время в печати появились новые данные о составе рудных минералов конкреций океанов [Jeffries, Stumm, 1976; Von Heimendahe et al., 1976]. Работы эти в значительной степени построены на сравнении искусственно полученных веществ и природных образований. Основными методами изучения их явились химические и рентгеновские анализы. В результате, указывается на наличие в составе железо-марганцевых конкреций океанов следующих минералов: бернессит-S (синтетический), бернессит-Na, тодорокит, бузерит (аналог тодорокита, имеющий в отличие от него другую структуру), гидрогаусманит и γ-Fe_2O_3.

Применение для исследований метода микродифракции электронов позволило в значительной степени уточнить состав и строение окристаллизованных рудных минералов, слагающих железо-марганцевые конкреции океанов [Чухров и др., 1978, 1979; Giovanoli, 1969; Giovanoli et al., 1969]. К сожалению, указанный метод не дает возможности судить о соотношении в составе конкреций окристаллизованных и аморфных составляющих.

Использовав публикации отечественных и иностранных исследователей, нами составлена схема распространения основных марганцевых минералов в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана (рис. 3). Для удобства построения схемы мы выделили только три минеральных ассоциации: наличие единственной или резко преобладающей фазы тодорокита (10 Å-манганит, железистый манганит); наличие единственной или резко преобладающей фазы бернессита (вернадит, δ-MnO_2, 7 Å-манганит, марганцовистый манганит); совместное присутствие в близких соотношениях тодорокита или его аналогов и бернессита или его аналогов.

Анализ схемы дает возможность убедиться в отсутствии какой-либо закономерности в распространении выделенных разными исследователями основных минеральных ассоциаций, слагающих железо-марганцевые конкреции Тихого океана. Не устанавливается между ними и какой-либо определенной связи. Такую пестроту в распределении марганцевых минералов, с одной стороны, можно объяснить быстрой сменой одного минерала другим на близких расстояниях и даже их совместным присутствием в одних и тех же образцах, что было установлено рядом исследователей [Андрущенко, 1976; Barnes, 1967; Piper, 1974]. С другой стороны, что также


140
160
180
160
140
120
100
80
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
1
2
3
4
5
Гавайские острова
СЕВЕРНАЯ АМЕРИКА
о-ва Гонсоо
о-в Новая Гвинея
АВСТРАЛИЯ
о-ва Новая Зеландия
6165
6172
611
612
613
619
620
623
641
643
645
647
649
651
653
655
675

не исключено и будет рассмотрено ниже, – это далеко не точная диагностика рудных минералов конкреций вообще и марганцевых в особенности.

Таким образом, изложенный выше материал, в какой-то мере освещающий состояние вопроса о минеральных фазах в конкрециях, свидетельствует, что проблема эта далеко не решена, остается во многих своих чертах дискуссионной и даже, на наш взгляд, несколько запутанной.

Материалом для нашего исследования состава главных марганцевых минералов железо-марганцевых конкреций и корок послужили образцы, полученные на изучаемом профиле. Судя по данным химических анализов (см. табл. П.V), валовые содержания марганца и железа в океанских рудах и их отношения не остаются постоянными и изменяются достаточно закономерно. Содержания марганца, в общем, возрастают, а железа – уменьшаются от периферических к центральным, глубоководным частям океана. Эта закономерность, наблюдаемая многими исследователями, нарушается, когда на пути рассматриваемого разреза встречаются крупные острова или серии подводных гор, оказывающих определенное влияние на осадко- и рудообразование данного района.

Изменения величин марганцевого модуля, а также показателя степени окисления марганца, выявляемые отношением $MnO : MnO_2$ [Глаголева, 1972], устанавливаются нами и в разных фракциях одних и тех же конкреций. Различия валовых содержаний марганца и железа в конкрециях одних и тех же станций (табл. 6, П.5, П.6), по-видимому, связаны с тем, что данные, приводимые в табл. П.5 и П.6, получены при анализе наиболее обогащенных марганцем и железом частей конкреций, в то время как нами для анализов были взяты конкреции в целом с последующим разделением их центрифугированием на фракции, различающиеся по удельному весу.

Результаты анализов однозначно свидетельствуют о полигенном составе веществ, слагающих железо-марганцевые конкреции и корки (табл. 6). При этом фракция тяжелее 3,0 г/см^3 оказалась наиболее распространенной, составляя 65–75% от исходной навески, взятой для разделения. Поэтому эта фракция, на наш взгляд, и явилась наиболее удобной для изучения главных марганцевых минералов океанских руд, тем более что, согласно литературным данным, приводимым выше, наиболее развитыми в них минералами являются тодорокит (10 Å-манганит, железистый манганит) и бернессит (7 Å-манганит, δ-MnO_2, вернадит), удельный вес которых близок к 3,00. Для контроля нами была также изучена и фракция 2,75–3,00, составляющая 21–31% от общего веса конкреций и корок.

Как видно из вышеизложенного материала, начиная с работ Ф. Мангейма [Manheim, 1965], а также Д. Кронана и Дж. Тумса [Cronan, Tooms, 1967] большинство исследователей, занимавшихся изучением вещественного состава железо-марганцевых океанских образований, в качестве основного метода принимали рентгеновский – дифрактометрический анализ, выполняемый на медном излучении отфильтрованным никелем. Заметим, однако, что в их статьях в лучшем случае указываются лишь результаты анализов (межплоскостные расстояния и интенсивности линий) и почти никто не приводит рентгеновскую картину, получаемую при съемке образцов, что не дает возможности полностью оценить однородность и степень кристаллличности анализируемого материала.

В этом отношении большой методический интерес представила работа П. Хальбаха и его коллег [Halbach et al., 1975], в которой приведены дифрактометрические кривые (рис. 4), позволяющие в какой-то степени понять, каким путем эти да и другие исследователи, применяя дифрактометрию, идентифицируют тодорокит и другие

Р и с. 3. Схема распространения основных марганцевых минералов в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана

1 – тодорокит (10 Å-манганит, железистый манганит); *2* – δ-MnO_2 (бернессит, 7 Å-манганит, марганцовистый манганит, вернадит); *3* – тодорокит (и его аналоги) и бернессит (и его аналоги) находятся в конкрециях примерно в равных соотношениях. Индексы авторов на карте: А – Андрущенко [1976], Р – Piper [1970], В – Barnes [1967], Cr – Cronan, Tooms [1969], Gri – Grill et al. [1968]. Преобладающая рентгеноаморфная рудная фаза: *4* – по данным японских авторов [Investigation of deep ..., 1972]; *5* – по нашим данным

Таблица 6

Содержание (%) $Fe_{вал}$, $Mn_{вал}$, MnO_2 и MnO во фракциях железо-марганцевых конкреций Тихого океана*

Номер станции	Фракция, г/см³	$Fe_{вал}$	MnO_2	MnO	$Mn_{вал}$	Mn/Fe	MnO/MnO_2
612	> 3,0	12,82	23,97	2,44	15,1	1,32	0,12
	3,0–2,75	11,09	22,84	5,28	17,6	1,58	0,23
621	> 3,0	14,27	10,42	2,12	8,2	0,57	0,24
	3,0–2,75	13,12	10,59	2,85	8,9	0,73	0,33
643	> 3,0	12,91	10,12	2,31	8,2	0,63	0,28
	3,0–2,75	9,10	10,48	2,81	8,8	0,96	0,33
675	> 3,0	8,44	28,74	4,02	18,0	2,50	0,17
	3,0–2,75	8,27	27,77	5,05	17,5	2,57	0,23

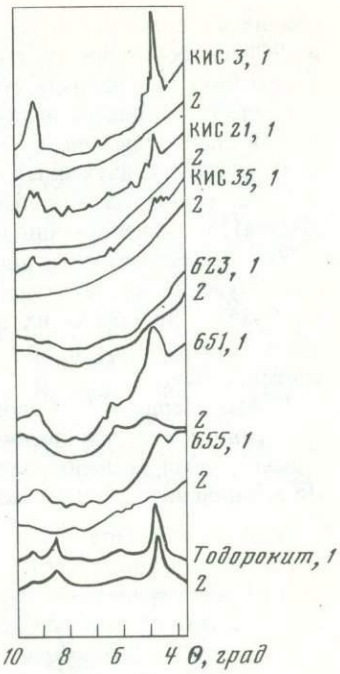
* Анализы конкреций выполнены в химической лаборатории ГИН АН СССР.

марганцевые минералы в железо-марганцевых конкрециях. На этих дифрактограммах (рис. 4), расположенных снизу вверх по увеличению содержания в конкрециях железа, видно, что увеличение концентрации последнего ведет к уменьшению величины пиков и их раздвоению. После прогревания тех же образцов при 110° С в течение 10 час пики, указывающие, по мнению этих исследователей, на присутствие тодорокита, полностью исчезают, что связано с удалением молекулярной воды, находящейся в решетке минерала, при длительном нагревании при температуре 110° С.

Нами проделан анализ с конкрециями, поднятыми со ст. 623, 651 и 655. С помощью центрифуги были сделаны ориентированные препараты из предварительно истертого в тонкий порошок слагающего их вещества. На рис. 4 видно, что рудные компоненты конкреции ст. 623 не показывают отражений в областях 9,6 и 4,8 Å, характерных для тодорокита, или 7 Å, отвечающей бернесситу. На дифрактограмме конкреции ст. 651 видны пики, могущие наводить на мысль о присутствии указанных выше тодорокита – как основной фазы – и примеси бернессита. Кривая конкреции со ст. 655 показывает небольшие поднятия в тех областях, которые, вообще говоря, соответствуют указанным выше минералам. Одновременно мы получили дифрактометрическую картину тодорокитовой руды (Чарко-Редондо). После прогрева в течение 10 час при температуре 110 °С характер кривых для конкреций со ст. 623, 651 и 655 резко изменился, в то время как для тодорокитовой руды была получена дифракционная картина такая же, как и до ее нагревания (рис. 4). То же самое получено нами и при съемке образца тодорокитовой руды до и после нагревания в дебаевской камере. Следовательно, применение дифрактометрического метода для изучения состава океанских конкреций вообще и в частности для определения марганцевых минералов не совсем оправдано и может, по нашему мнению, приводить к ошибочным результатам, поскольку в изученных нами конкрециях всех станций, включая и ст. 623, 651 и 655, тодорокит, бернессит и вернадит, как будет показано ниже, не являются главными рудными фазами. По-видимому, отражения, фиксирующиеся на дифрактометрических кривых в областях около 9,7 и 4,5 Å, обязаны прежде всего компонентам, в которых глинистое вещество, выступающее в роли "подложки" играет не последнюю роль.

Для изучения состава главных марганцевых минералов конкреций Тихого океана нами применен комплекс методов, а именно: макро- и микроскопия (проходящий и отраженный свет), рентгеновский и термический анализы, а также ИК-спектроскопия. Рентгеновский анализ выполнен на приборе УРС-55 (диаметр камеры 57 мм, Cr K_α-излучение). Термический анализ проведен также на приборе отечественного производства НТР (низкочастотный терморегулятор). ИК-спектры были получены в ГИН АН СССР (аналитик Т.В. Далматов).

Изучение минерального состава железо-марганцевых корок и конкреций под микроскопом (проходящий и отраженный) свет, отобранных по разрезу атол Уэйк–



Р и с. 4. Рентгенодифрактометрические кривые естественных (*1*) и прогретых в течение 10 час при 110 °С (*2*) железо-марганцевых конкреций. Образцы КИС по [Halbach et al., 1975] и автсров (ст. 623 и др., включая тодорокит). Медный антикатод, фильтр никелевый

побережье Мексики, показало, что все они сложены типично изотропными рудными компонентами, не обладающими двуотражением и анизотропией. Они представлены гидроокислами марганца и железа, находящимися между собой в тесном взаимном прорастании.

Среди большого количества просмотренных под микроскопом шлифов и аншлифов нам не удалось обнаружить в составе поднятых на борт судна железо-марганцевых конкреций тодорокита, бернессита и вернадита, являющихся, по мнению многих исследователей, основными марганцево-рудными минералами этих океанских образований. Мы провели рентгеновский и термический анализы образцов минералов из руд: тодорокита (месторождение Чарко-Редондо), пиролюзита и манганита (Чиатурское месторождение, СССР). Как видно на дебаеграммах и кривых нагревания (рис. 5, 6), методы эти достаточно надежно позволяют фиксировать в рудах марганцевые минералы в тех случаях, когда они действительно представляют главные фазы.

Рентгеновский анализ большого числа изученных макро- и микроскопических образцов железо-марганцевых конкреций и выделенных из них на центрифуге с помощью тяжелой жидкости М-45 фракций 2,75–3,0 г/см^3 и тяжелее 3,0 г/см^3, проводимый многократно при различных экспозициях, достаточно уверенно показал нам наличие в океанских рудах (конкрециях и корках) только рентгеноаморфной фазы (см. рис. 5).

Не устанавливаются тодорокит, бернессит и вернадит в составе изученных нами конкреций и корок и их фракций даже с помощью термического анализа и метода ИК-спектроскопии. Действительно, при сравнении кривых нагревания тодорокитовой руды, бернесситов (природного [Okada, 1961] и синтезированного [McMurdie, Golovato, 1948]) с кривыми нагревания железо-марганцевых конкреций Тихого океана легко убедиться в их достаточно четких различиях, лишний раз подтверждающих отсутствие указанных выше минералов в составе изученных нами образований или возможное их присутствие, но в чрезвычайно малых количествах, не достигающих порога чувствительности этого метода (рис. 6).

Термические кривые разных конкреций, как видим, в ряде случаев несколько различаются. Вместе с тем сходным у них является большой эндотермический эффект при 90–100° С, отражающий удаление несвязанной и слабо связанной воды, свидетельствующий о слабой кристаллической зрелости образцов конкреций.

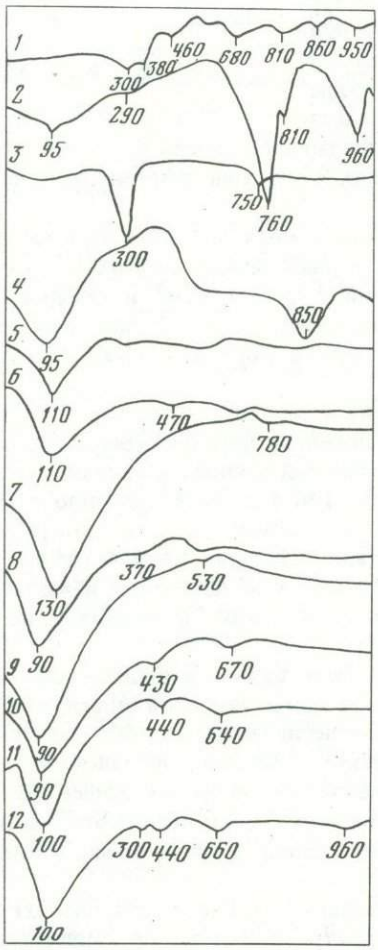
Появление ряда небольших по величине эндотермических эффектов при более высоких температурах, на наш взгляд, может указывать на некоторую неоднородность состава океанских руд, что подтверждается термическими и химическими анализами различных их фракций.

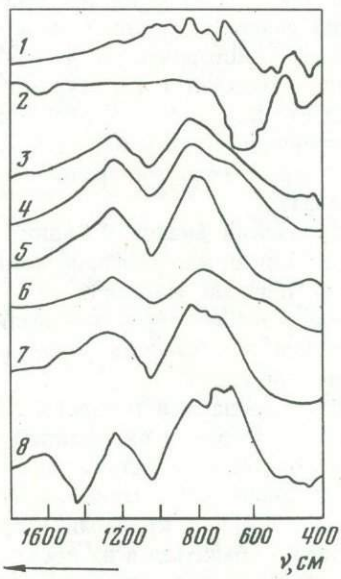
Проанализированные нами образцы океанских руд и выделенные из них фракции 2,5–3,0 и >3,0 г/см^3 методом ИК-спектроскопии также свидетельствуют об отсутствии в их составе таких минералов, как тодорокит и бернессит (рис. 7). Предварительно растертый материал конкреций со ст. 651 и 623 был смешан с растертой тодорокитовой рудой таким образом, что получилось 95% конкреции + 5% тодорокитовой руды, 93% конкреции + 7% тодорокитовой руды и 90% конкреции + 10% тодорокитовой руды. После тщательного перемешивания полученные смеси анализи-

ровались с помощью рентгеновского порошкового метода и методами термографии и ИК-спектроскопии. Рентгеновским анализом (см. рис. 5) обнаружено присутствие тодорокита при наличии его в образце в количестве 5%. На термических и спектроскопических кривых наличие тодорокита отмечается примерно с 10% или близко к этой цифре (см. рис. 6, 7). Следовательно, если бы в железо-марганцевых конкрециях и корках, изученных нами по профилю, имелось хотя бы 5% тодорокита (бернессита, вернадита или любого другого марганцево-рудного кристаллического вещества), то он непременно был бы нами обнаружен с помощью этих методов.

Ряд отечественных и иностранных исследователей использовали фазовый анализ для изучения состава природных и искусственно приготовленных марганцевых минералов, прогревая их до определенных температур с последующим рентгеновским (химическим и др.) анализом каждой из образующихся в результате такой операции фаз.

Г. Мак-Мерди и Е. Головато [McMurdie, Golovato, 1948] нагревали серии синтезированных ими минералов до температур 600, 700, 800, 900, 1000 °С. Среди изучаемых этими исследователями образцов были криптомелан и δ-MnO_2 (бернессит). По мнению авторов (к сожалению, в их работе не приведены данные рентгеновского





Р и с. 6. Кривые нагревания железо-марганцевых руд

1 – тодорокитовая руда; *2* – пиролюзитовая руда; *3* – манганитовая руда; *4* – δ-MnO_2 (синтезированный) [McMurdie, Golovato, 1948]; *5* – бернессит (природный) [Ocada, 1961]; *6* – конкреция, ст. 612; *7* – то же, ст. 623; *8* – то же, ст. 675; *9* – то же, ст. 622; *10* – то же, ст. 641; *11* – конкреция ст. 651 95% + 5% тодорокитовой руды; *12* – конкреция ст. 651 90% + 10% тодорокитовой руды (Чарко-Редондо)

Р и с. 7. ИК-спектры марганцовистых образований

1 – тодорокитовая руда (Чарко-Редондо); *2* – бернессит [Okada, 1967]; *3* – конкреция ст. 612; *4* – то же, ст. 623; *5* – то же, ст. 675; *6* – то же, ст. 651; *7* – конкреция ст. 651 95% + + 5% тодорокитовой руды (Чарко-Редондо); *8* – конкреция ст. 651 90% + 10% тодорокитовой руды

анализа), криптомелан при нагревании до 700 °С полностью не изменяется. На дебаеграммах после прогрева наряду с линиями криптомелана в одном из образцов появляются линии биксбиита, а в другой – гаусманита. При повышении температуры исходное вещество одного из образцов полностью переходит в биксбиит, а другое – в гаусманит. Этот переход устанавливается при температуре 800 °С (табл. 7). Рентгенограммы бернессита при нагревании до 600–700 °С обнаруживают присутствие криптомелана и биксбиита. При последующем подогреве образцов бернессита до 900 °С на рентгенограммах устанавливается биксбиит, а с 1000 °С – гаусманит.

Р. Шит с сотрудниками [Shith et al., 1968] при изучении железо-марганцевых конкреций Атлантического океана на дебаеграммах получил аморфную фазу. Нагревание образцов в муфельной печи на воздухе в течение 72 час до 200, 500, 650 и 870 °С показало, что начиная с 500° исходное вещество преобразуется в гематит. При дальнейшем прогреве появляются и линии якобсита, вначале весьма слабые, но заметно усиливающиеся при повышении температуры. Японские исследователи прогревали в течение часа при 850 °С железо-марганцевые конкреции северо-западной части Тихого океана [Investigations of deep..., 1974]. В результате, на рентгенограммах, полученных в порошковой камере, в одном из образцов обнаружен биксбиит, а в другом биксбиит и гаусманит.

Д.П. Бобровник и Э.А. Янчук [1975] в основном с помощью термического и рентгеновского анализов изучили поведение при нагревании искусственно приготовленного тодорокита. По их мнению, при подогреве тодорокита до температуры 360 °С происходит удаление воды и перестройка структуры тодорокита в голландит. При дальнейшем нагреве (с максимумом при 750° С) голландит частично переходит в гаусманит. Полный его переход в этот минерал устанавливается ими при температуре 970 °С (табл. 7).

Нами также изучено поведение при нагревании тодорокитовой руды (месторождения Чарко-Редондо) и железо-марганцевых конкреций Тихого океана, отобранных со ст. 612, 623, 643, 655 и 675. Каждый из образцов вначале доводился до температуры 600°, затем до 780° и, наконец, до 1000 °С. Полученные фазы анализировались рентгеновским методом (камера, Cr K_α-излучение). При нагревании руды до 600° тодорокит частично трансформируется в гаусманит (несколько слабых линий этого минерала), затем при 780° линий гаусманита становится больше, и при 1000° тодорокит, судя по данным рентгеновского анализа, полностью переходит в гаусманит (см. рис. 5, табл. 7).

Железо-марганцевые конкреции при нагревании показывают весьма сходную рентгеновскую картину. При нагреве до 600° дебаеграммы указывают на наличие аморфного вещества, как и до нагревания конкреций в их воздушно-сухом состоянии. При 780° на рентгенограммах вырисовываются линии, указывающие на начало преобразования исходного вещества, слагающего конкреции в гаусманит. При 1000° количество линий гаусманита становится больше, свидетельствуя тем самым о появлении фазы, близкой к этому минералу.

Сравнение поведения при нагревании тодорокитовой руды и искусственно приготовленного в лабораторных условиях бернессита, с одной стороны, и конкреций со ст. 612, 623, 643, 651, 655 и 675 – с другой, подтверждает вывод, полученный нами на основании комплекса методов, об отсутствии указанных минералов в составе конкреций. Следовательно, основная часть изученных железо-марганцевых конкреций профиля представлена рентгеноаморфными гидроокисными соединениями марганца (а, вероятно, также и рентгеноаморфными гидроокислами железа).

Не подтвердились предположения П.Ф. Андрущенко и Н.С. Скорняковой [1967] о возможно более широком распространении в нижних горизонтах отложений пелагиали океанов 7 Å- и 10 Å-манганитов, где, по их представлениям, должны быть более восстановительные условия, чем на поверхности. Выполненное комплексное изучение железо-марганцевых конкреций из разных горизонтов ст. 623 (0–2, 170–175 и 265–268 см) однозначно показало, что с глубиной не происходит увеличения кристалличности марганцево-железистого вещества, слагающего конкреции [Штеренберг и др., 1978]. Химическим анализом устанавливается лишь очень слабое увеличение содержания (вниз по разрезу) в конкрециях железа и уменьшение мар-

Таблица 7

Фазовый анализ синтетических и природных марганцевых образований

Температура нагревания, °С	[McMurdie, Golovato, 1948]				[Бобровник, Янчук, 1975]
	δ-MnO_2		Криптомелан		
	обр. С–II	обр. С–I	обр. 48	обр. 43	тодорокит
	синтезированные				
500					Голландит
600		Криптомелан			Голландит
700	Биксбиит	Криптомелан и биксбиит	Криптомелан и биксбиит	Криптомелан и гаусманит	
800	Биксбиит	Биксбиит	Криптомелан и биксбиит	Гаусманит	
900	Биксбиит	Биксбиит	Биксбиит	Гаусманит	Гаусманит
1000	Биксбиит	Гаусманит		Гаусманит	

ганца. Вместе с тем, судя по данным иммерсионного изучения препаратов под микроскопом, полученных после удаления гидроокислов марганца и разделения остатка в тяжелой жидкости Туле (уд. вес. 2,7), "запечатанный" пирокластический материал подвергается направленному изменению, ведущему к монтмориллонитизации и нонтронизации стекол и появлению филлипситов второй генерации. Еще более отчетливо эти изменения прослеживаются в глинистой составляющей конкреций.

Рентгеноструктурный анализ фракций $< 0{,}001$ мм, выделенных из конкреций разных горизонтов, свидетельствует, что по мере "старения" в последних устанавливается увеличение содержания смектитов при уменьшении роли других глинистых минералов. Новообразования смектитов, представленных железистыми разностями, происходят, вероятно, через смешанослойную фазу, которая также не остается постоянной и направлено изменяется. Таковы, в общем, изменения, происходящие в железо-марганцевых конкрециях по мере их старения. Они не касаются рудного вещества, остающегося в своей основной массе рентгеноаморфным.

Данные о рентгеноаморфности рудных компонентов, слагающих конкреции, были получены и раньше [Goldberg, 1954; Shith et al., 1968; Investigations of deep..., 1974]. Этот вывод не исключает возможного нахождения в составе конкреций отдельных микрозерен тодорокита или бернессита на фоне подавляющей рентгеноаморфной массы рудной фазы.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОНКРЕЦИЙ

При анализе данных по химическому составу железо-марганцевых конкреций (см. табл. П.V) видно, что состав этих образований на профиле существенно различается. Это касается как содержания основных рудных компонентов, отношения Mn/Fe, так и содержания микроэлементов.

Прежде всего наблюдается большое различие в содержании суммы рудных компонентов. Конкреции, формирующиеся на поверхности гемипелагических осадков и пелагических глин переходного типа (зоны II и III) в северо-западной части профиля (ст. 6165–6191), отличаются низким содержанием Fe, Mn и особенно микро-

Японские исследователи [Investigations of deep . . . , 1974]		[Shith et al., 1968]	Наши данные	
Конкреции северо-запада Тихого океана		Конкреции Атлантического океана	Тодорокитовая руда (Чарко-Редондо)	Конкреции Тихого океана
ст. 72213	ст. 72206			
природные				
		Гематит		
		Гематит и линии якобсита	Появляются несколько слабых линий гаусманита	
Гаусманит	Биксбиит и гаусманит		Количество гаусманита увеличивается	Ослабленные линии гаусманита
		Гематит и линии якобсита		
			Гаусманит	Линий гаусманита становится больше

элементов (Ni, Cu, Co, Mo) от остальных конкреций. Сумма рудных компонентов (ΣРК) в расчете на металлы изменяется в конкрециях II и III зон профиля от 7 до 20% и в среднем составляет 12,4%. С переходом в пелагические осадки ΣРК в конкрециях возрастает до 42%, причем максимальное содержание наблюдается в зоне IVБ Северо-Западной котловины (до 47% в расчете на металлы) (см. рис. 1).

В осадках Северо-Западной котловины конкреции, формирующиеся на пелагических глубоководных красных глинах, в зонах IVA и IVБ, имеют постоянно высокую и довольно стабильную ΣРК, которая изменяется от 32 до 39% и в среднем составляет 34%. Несколько понижено содержание ΣРК в конкрециях и корках полигона, обследованного к юго-западу от Гавайских островов в промежуточной зоне IVБ (ст. 617–623). Здесь сумма рудных компонентов изменяется от 23 до 39%, составляя в среднем 33%.

В среднем по профилю в целом конкреции окраинных зон океана (зоны II, III с учетом ст. 655) содержат только 16% суммы рудных компонентов, в то время как конкреции пелагических осадков (зона IV) – 36%. Причины таких изменений содержания рудного вещества в составе железо-марганцевых образований профиля следует искать в изменении их морфологии.

Конкреции гемипелагических осадков и глин переходного типа представляют собой в основной массе обрастания и инкрустации по хорошо сохранившимся, хотя и измененным и частично замещенным, ядрам, представленным обломками пемзы, пирокластики или кусками литифицированной глины (см. табл. 1). Даже при анализе только верхней оруденевшей части (очень малой толщины) в аналитическую пробу в этом случае попадает значительное количество нерудного материала ядра. То же самое относится и к некоторым конкрециям и коркам с полигона. Но здесь наряду с обрастаниями и корками на литифицированной глине уже наблюдаются хорошо сформированные конкреции, практически лишенные ядер или с ядрами, полностью замещенными рудным веществом (ст. 623, образцы I и II).

Конкреции пелагических осадков (зоны IVA и IVБ) как западной, так и восточной части профиля представляют собой практически безъядерные образования, полностью оруденевшие. Исключением являются конкреции ст. 611 с поднятия

Маркус-Неккер, где подложкой рудной части служат хорошо сохранившиеся обломки кремнистых пород и базальтов. Внешняя рудная корка легко отделяется от материала подложки. В конкрециях пелагических осадков профиля нерудная часть рассеяна в виде взаимопрорастаний с рудным веществом, микровключений и микрослойков в основном глинистого вещества по всей массе конкреций.

При электрозондовом микросканировании образцов пелагических конкреций хорошо видна неоднородность их химического состава и чередование рудных и нерудных микрослойков и зон как на горизонтальном, так и на вертикальном срезе [Штеренберг и др., 1977].

Для изучения распределения в микрослоях Fe, Mn, Si, Al, Ti, Ni, Co применялся микроанализатор MS-46 (сканирование по площади при ускоряющем напряжении 20 кв и линейное сканирование при ускоряющих напряжениях 10 и 15 кв). Детальному изучению в горизонтальном и вертикальном срезах была подвергнута железо-марганцевая корка со ст. 613, расположенной в районе подводного поднятия Маркус-Неккер.

Рудные компоненты, участвующие в сложении этой корки, при изучении под микроскопом выглядят как типично изотропные вещества, не обладающие двуотражением и анизотропией. Рентгеноструктурный анализ показал, что среди марганцевых минералов нет тодорокита (10 Å-манганит) и бернессита (7 Å-манганит) и других марганцевых, а также железистых нерентгеноаморфных минералов. Рудное вещество здесь представлено, вероятно, гидроокисными соединениями марганца и железа.

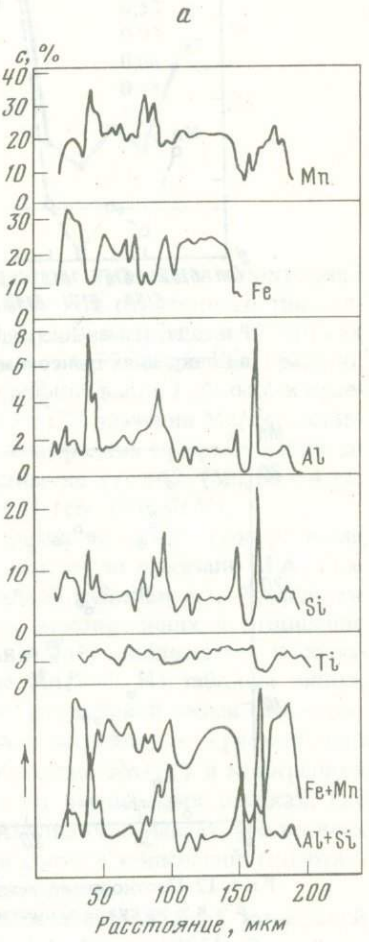
Распределение элементов на одном из участков горизонтального среза корки представлено на рис. 8. Для этого участка (200 × 200 мкм), имеющего почти круглую форму, характерно зональное строение. Концентрация Mn, как видно из рис. 8, *б*, увеличивается от периферии к центру. Концентрация Fe (рис. 8, *в*), наоборот, повышается в краевых частях и понижается в зонах с высоким содержанием Mn. Наиболее высокие концентрации Si и Al отмечаются на участках с пониженной отражательной способностью. Микроэлементы ведут себя различно: распределение титана в значительной мере повторяет распределение железа и отчасти нерудного вещества, никель следует за марганцем (рис. 8, *г*).

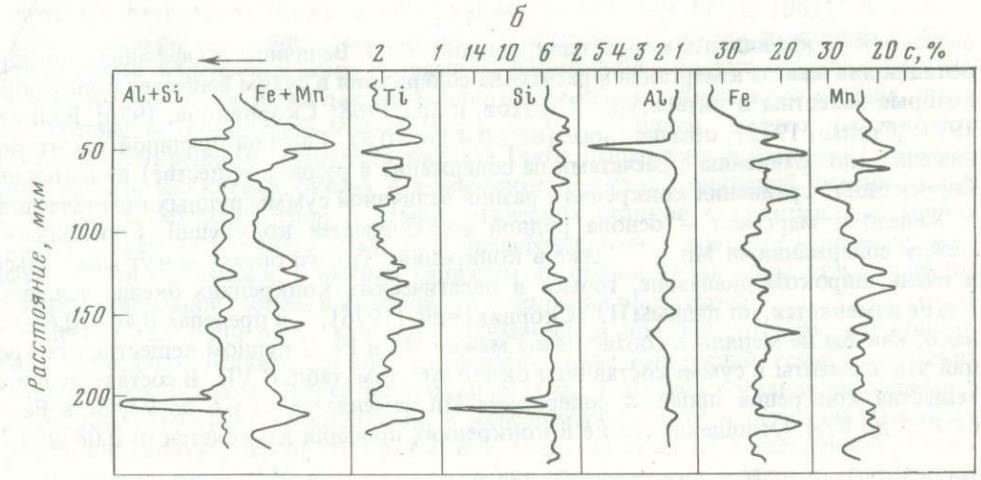
Сканирование по линии, пересекающей рассматриваемый участок, позволяет более детально изучить распределение элементов (рис. 9, *а*). В конкрециях выделяются две фазы: рудная, обогащенная Mn и Fe, и нерудная, с повышенным содержанием Si и Al (содержания Mn и Fe сравнительно высоки). При сравнении содержаний основных рудных (Mn + Fe) и нерудных (Si + Al) компонентов нетрудно убедиться в их обратных соотношениях. В рудной части в некоторых случаях выделяются фазы, сравнительно обогащенные марганцем или железом. Сканирование вертикального среза исследуемой железо-марганцевой корки показывает аналогичные закономерности (рис. 10, 9, *б*,).

В соответствии с распределением по трансокеанскому профилю суммы рудных компонентов (см. рис. 1) изменяются содержания основных рудообразующих элементов железо-марганцевых концентраций – Mn и Fe (рис. 11). Конкреции гемипелагических осадков и переходных глин Северо-Западной котловины (ст. 6155–6190) содержат низкие концентрации Mn и Fe, с переходом к пелагическим красным глинам содержание этих элементов в конкрециях значительно увеличивается (рис. 11, табл. П.V). Имеется одна характерная особенность распределения Mn и Fe и в их соотношении по профилю. При невысокой величине суммы рудных компонентов в западной части профиля изменения содержания Fe и Mn происходят синхронно, с увеличением ΣРК, начиная со ст. 6180 (рис. 11), соотношения Mn и Fe приобретают зеркальный характер, т.е. увеличение содержания Mn приводит к уменьшению Fe, и наоборот. Такой характер распределения Mn и Fe в конкрециях крайней западной части профиля приводит к нарушению известной закономерности, хорошо выраженной обратной зависимости между содержаниями Mn и Fe в составе конкреций, которая установлена и для конкреций мелководных морей, и для конкреций океанов [Севастьянов, Волков, 1966; Волков, Севастьянов, 1968; Страхов и др., 1968; Скорнякова, 1976а; Волков, 1979].

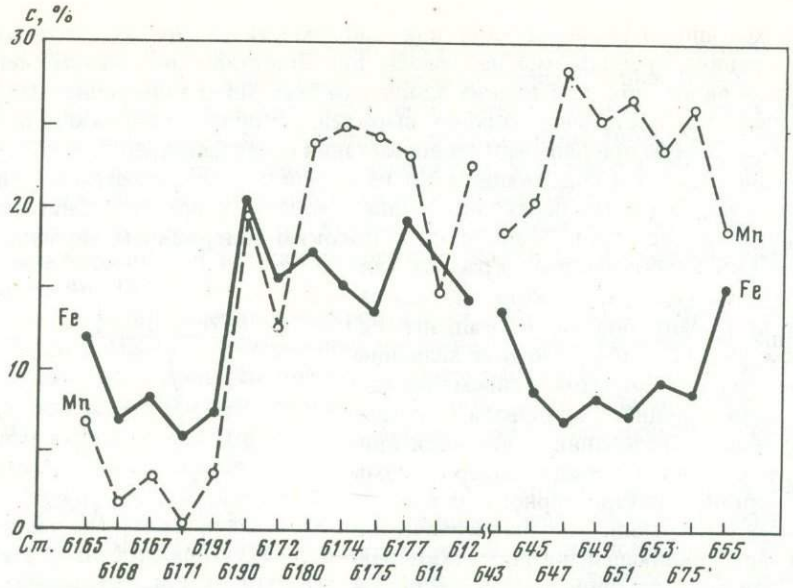
Вместо хорошо выраженной обратной зависимости между содержаниями Fe и Mn в конкрециях профиля мы наблюдаем две отчетливо выраженные тенденции. На рис. 12,*а* видно, что при низких концентрациях Mn в конкрециях между ним и Fe наблюдается достаточно хорошо выраженная прямая зависимость, которая меняется на обратную при дальнейшем возрастании содержания Mn.

Конкреции с низким содержанием Mn на профиле располагаются в гемипелагических осадках, на глинах переходного типа и отчасти в осадках полигона юго-западнее Гавайских островов. Конкреции с высоким содержанием Mn наблюдаются в пелагических глубоководных красных глинах. Выше уже отмечено, что конкреции окраинной части океана больше обогащены Fe, чем Mn (см. рис. 11) и имеют низкие величины суммы рудных компонентов в своем составе. Большая доля нерудного материала в составе конкреционных образований и является причиной прямой связи между содержаниями железа и марганца, нехарактерной для железомарганцевых конкреций. Большое количество нерудной части, являющейся в таких образованиях, по сути дела, основой, маскирует истинное соотношение между Fe и Mn в рудном веществе конкреций. Это хорошо видно, если пересчитать данные химического состава конкреций (см. табл. П.V) на состав в рудном веществе (см. табл. П.VI). На рис. 12,*б* видна хорошо выраженная обратная зависимость между концентрациями Fe и Mn в составе рудного вещества конкреций. В табл. 8 приведены величины коэффициентов корреляции между содержаниями элементов в составе рудного вещества конкреций профиля. Видно, что между концентрациями Fe и Mn наблюдается строго выраженная обратная зависимость с

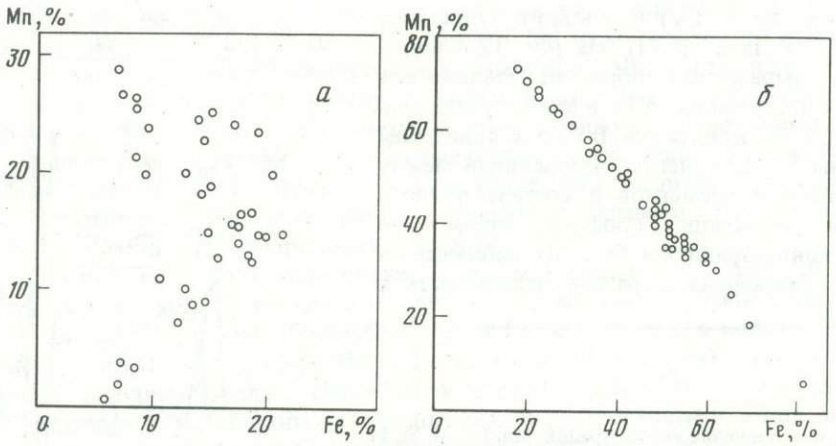




Р и с. 9. Соотношение концентраций Mn, Fe, Al, Si, Ti
а – горизонтальный срез по линии I–I (см. рис. 8);
б – вертикальный срез по линии II – II (см. рис. 10)



Р и с. 11. Изменение содержания железа и марганца (в % на сухое вещество) в конкрециях трансокеанского профиля



Р и с. 12. Соотношение между Fe и Mn в конкрециях трансокеанского профиля
а – в % на сухое вещество конкреций; *б* – в % на рудное вещество конкреций

величиной коэффициента корреляции, равной –0,99. Величины коэффициентов корреляции для железа и марганца в расчете на содержания в сухом веществе конкреций, которые известны в литературе [Страхов, и др., 1968; Скорнякова, 1976; Волков, 1979; Cronan, 1975], обычно ниже (от –0,4 до –0,8). Главной причиной такого понижения (по сравнению с расчетами на содержание в рудном веществе) является некорректность сравнения конкреций с разной величиной суммы рудных компонентов.

Железо и марганец – основа рудной составляющей конкреций. Соотношения между содержаниями Mn и Fe даже в конкрециях Тихого океана могут изменяться в очень широком диапазоне, только в пелагических конкрециях океана величина Mn/Fe изменяется, по данным Н.С. Скорняковой [1976], в пределах 0,44–10,6. Однако, как бы не менялось соотношение между Mn и Fe, в рудном веществе конкреций эти элементы в сумме составляют около 90% (см. табл. П.VI). В составе рудного вещества конкреций профиля содержание Mn изменяется от 6,6 до 73,4%, а Fe – от 17,5 до 81,4. Отношение Mn/Fe в конкрециях профиля изменяется от 0,08 до 4,2.

Таблица 8

Коэффициент корреляции для элементов в рудной части конкреций профиля

Группа марганца		Группа железа	
Mn–Ni	0,93	Fe–Mn	–0,99
Mn–Mo	0,91	Fe–Co	–0,67
Mn–Cu	0,89	Fe–As	–0,52
Mn–Co	0,68	Fe–Ti	0,93
Mn–As	0,31	Fe–Zr	0,66
Ni–Cu	0,97	Fe–V	0,48
Ni–Mo	0,87	Ti–Zr	0,63
Ni–Co	0,52	Ti–V	0,56
Mo–Co	0,64		

Минимальное значение Mn/Fe наблюдается на изученном профиле в конкрециях со ст. 6171, а вообще для гемипелагических осадков и глин переходного типа характерны пониженные значения Mn/Fe (не более 0,57). В конкрециях и корках полигона величина Mn/Fe также невысока и изменяется от 0,55 до 1,0. Как правило, отношение Mn/Fe в конкрециях из красных глин на профиле выше 1, только в краевой части зоны IVA на западе в конкрециях ст. 6190 и 6172 значения Mn/Fe составляют 0,96 и 0,80. Максимальное отношение Mn/Fe в конкрециях профиля наблюдается в центральной части Северо-Восточной котловины на ст. 647 (Mn/Fe = 4,1), высоко оно и в конкрециях соседних станций – 649 и 651 (см. табл. П.V).

На профиле наблюдается еще одно закономерное различие между конкрециями переходных осадков и пелагических красных глин. Как было показано М.А. Глаголевой [1972], на примере конкреций Северо-Западной котловины, с удалением в пелагиаль не только увеличивается содержание Mn в конкрециях и отношение Mn/Fe, но изменяется состав кислородных соединений Mn (приближается к составу MnO_2) (табл. 9), т.е. увеличивается содержание Mn(IV). Из таблицы видно, что в конкрециях переходных глин средняя формула марганцевой окиси соответствует составу $MnO_{1,86}$, в то время как в пелагических конкрециях из красных глин она отвечает составу $MnO_{1,96}$. Существенно, что увеличение Mn(IV) в конкрециях происходит одновременно с ростом содержания его во вмещающих осадках, где в среднем состав меняется от $MnO_{1,66}$ до $MnO_{1,85}$. Анализ показывает, что во всех изученных станциях (табл. 9) содержание Mn(IV) в составе конкреций (по отношению к общему марганцу) выше, чем во вмещающих осадках.

В зависимости от глубины бассейна в составе железо-марганцевых конкреций возрастает отношение Mn/Fe и содержание Mn(IV) [Manheim, 1965]. В осадках Северо-Западной котловины, содержащих конкреции, различия в глубинах между переходными и пелагическими глинами несущественны, однако с удалением в пелагиаль наблюдаются те же закономерности изменения химического состава, что и при сравнении конкреций мелководных морей (Черного, Белого, Балтийского и т.п.) с конкрециями пелагиали океана. Такое направленное изменение химического состава конкреций океана и химическое сходство конкреций окраин океана в области переходных глин и гемипелагических осадков с конкрециями мелководных морей может быть объяснено специфическими условиями в осадках, вмещающих эти конкреции, а именно наличием восстановленной зоны отложений под верхней окисленной зоной, в которой эти конкреции образуются.

Имеется еще один очень важный геохимический признак, отличающий конкреции переходных осадков океана от пелагических. Конкреции гемипелагических и переходных осадков беднее микроэлементами, традиционно накапливающимися до высоких (рудных) концентраций в железо-марганцевых конкрециях пелагиали океана, и в первую очередь Ni, Co, Cu. Как видно из табл. 10, составленной на основании данных табл. П.V и П.VI, конкреции пелагических красных глин океана

Таблица 9

Степень окисления марганцевых соединений осадков и конкреций на западном участке профиля

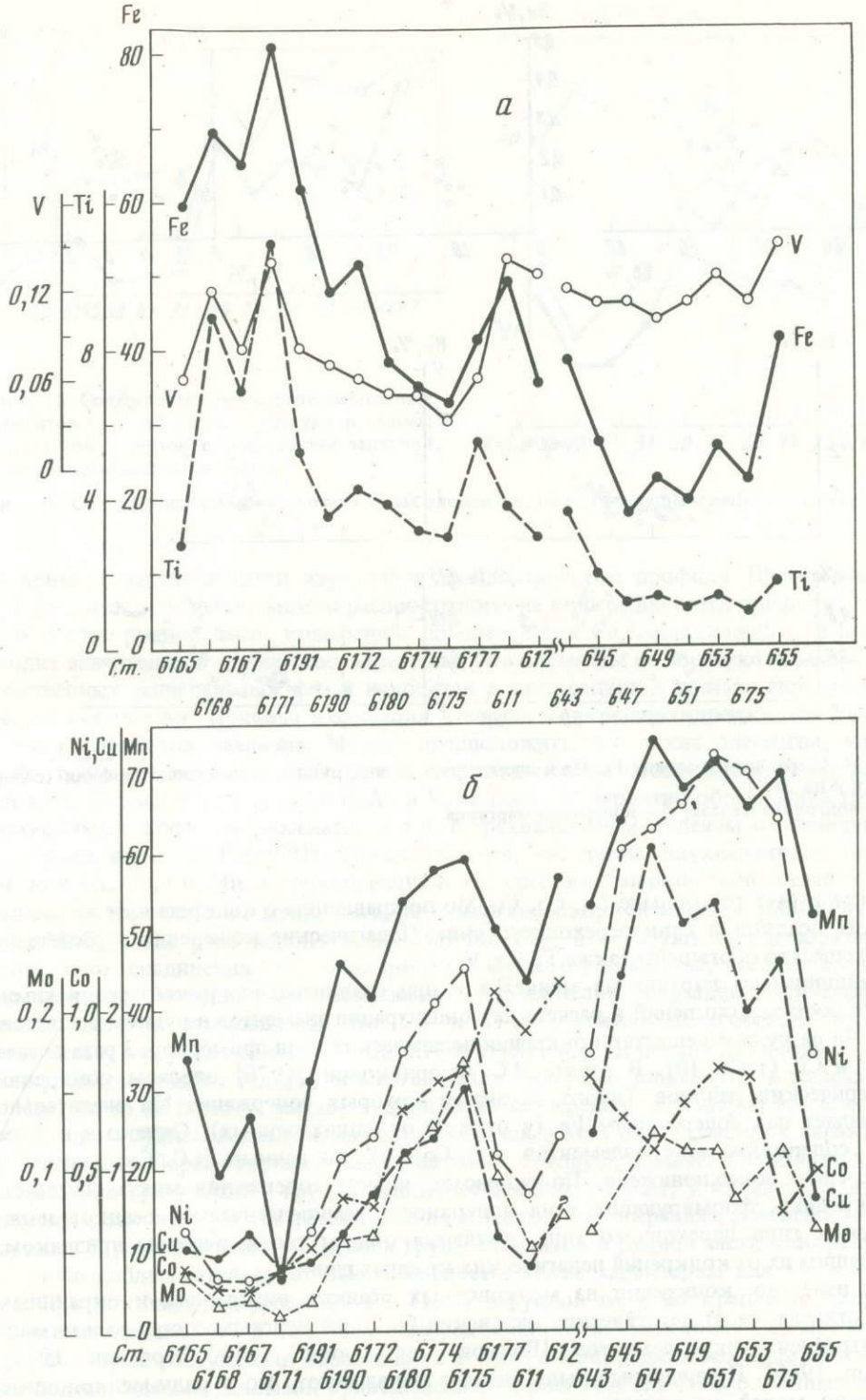
Номер станции	Тип осадков, вмещающих конкреций	Вмещающие осадки				Конкреции		
		$Mn_{вал}$, %	Mn(IV), %	Mn(IV), % от $Mn_{вал}$	n*	$Mn_{вал}$, %	O_2 активн., %	n*
6165	Переходные	0,28	0,23	82,0	1,82	8,11	1,64	1,91
6168		0,31	0,20	64,5	1,55	2,35	0,43	1,82
6167		0,37	0,25	68,0	1,61	4,10	0,78	1,84
6191		0,40	0,28	70,0	1,65	4,36	0,90	1,90
	Среднее			71	1,66			1,86
6190	Красные глины	0,40	0,34	85,0	1,86	20,90	4,49	1,96
6172		Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	14,06	2,95	1,94
6180		0,44	0,37	84,0	1,85	26,05	5,74	1,98
6174		0,44	0,40	91,0	1,92	27,47	5,84	1,95
6175		0,34	0,33	97,0	1,97	27,00	6,20	2,00
6177		0,52	0,36	70,0	1,64	24,50	5,44	1,98
	Среднее			86	1,85			1,96

* Коэффициент n в эмпирической формуле MnO_n.

Таблица 10

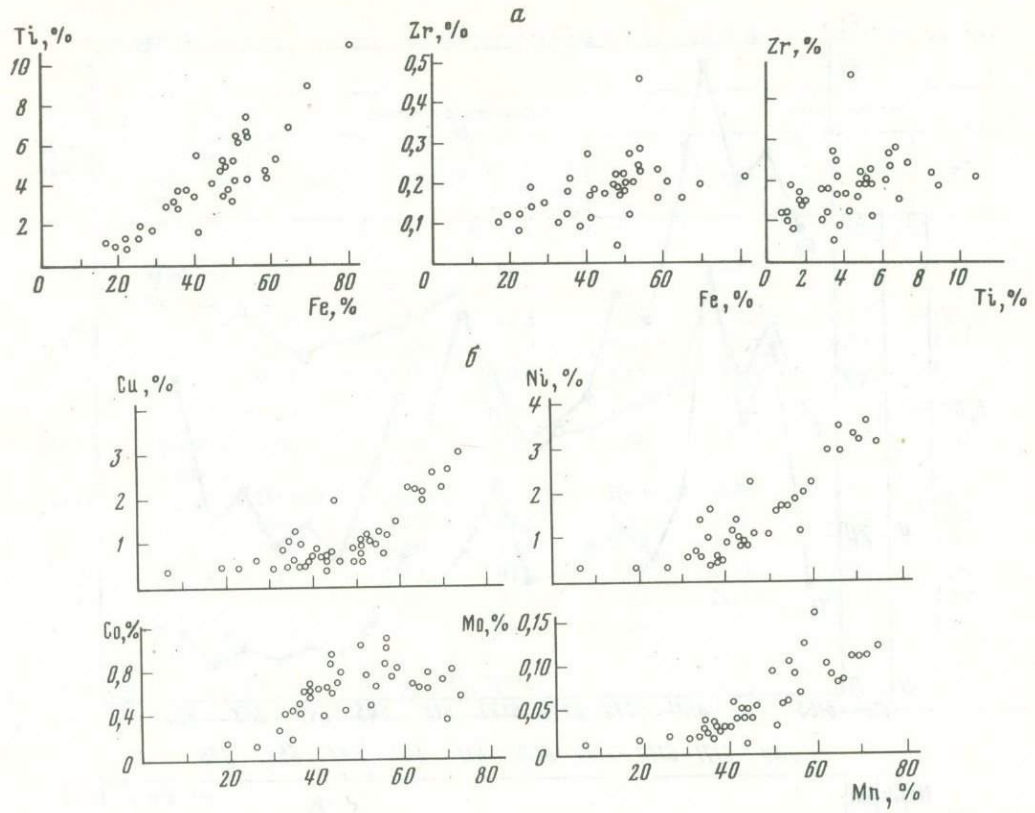
Химический состав конкреций окраинных и пелагических частей профиля

Конкреции осадков различных типов	Содержание, %									
	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Mo	As	Ti	Zr	V
	В расчете на сухое вещество									
Конкреции переходных и гемипелагических осадков	10,18	5,83	0,153	0,055	0,101	0,006	0,008	0,79	0,029	0,018
пелагических глин	14,28	18,74	0,655	0,258	0,484	0,027	0,012	1,37	0,059	0,039
	В расчете на рудное вещество конкреций									
Конкреции переходных и гемипелагических осадков	63,11	28,06	0,65	0,20	0,54	0,030	0,024	6,40	0,18	0,10
пелагических глин	40,02	50,80	1,80	0,65	1,44	0,070	0,030	3,86	0,17	0,11



Р и с. 13. Распределение железа, марганца и микроэлементов в конкрециях по трансокеанскому профилю (содержание в % на сумму рудных компонентов)

а – элементы подгруппы железа; *б* – элементы подгруппы марганца



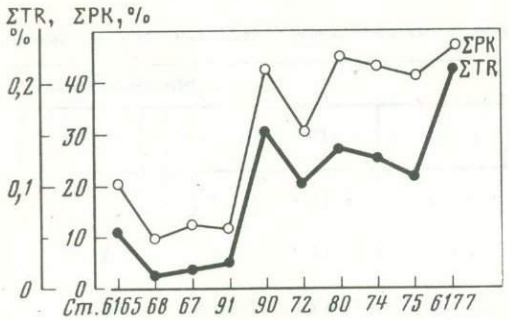
Р и с. 14. Соотношение между Fe, Mn и элементами их подгрупп в конкрециях профиля (содержание в % на ΣРК)

а – подгруппа железа; *б* – подгруппа марганца

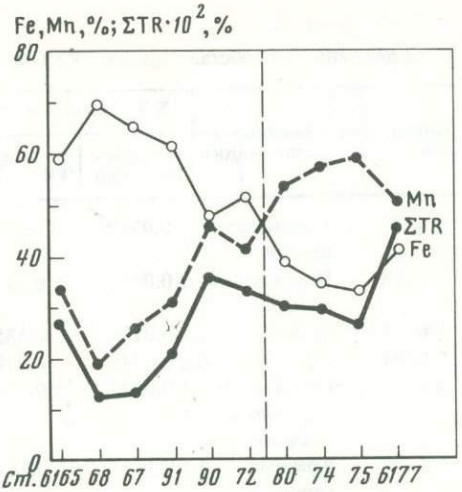
содержат в 4–5 раз больше Ni, Co, Cu, Mo по сравнению с конкрециями гемипелагических осадков и глин переходного типа. Пелагические конкреции в расчете на сухое вещество обогащены также Ti, Zr, V и As.

Принципиально картина не меняется и при сравнительном рассмотрении химического состава конкреций в расчете на концентрации элементов в рудном веществе. В расчете на рудное вещество конкреции пелагических глин примерно в 3 раза богаче Ni, Co и Cu (табл. 10). В работе Н.С. Скорняковой [1976] описаны конкреции периферических районов Тихого океана, в которых содержание Mn значительно преобладает над содержанием Fe (в отличие от наших данных). Однако и в этом случае содержание микроэлементов (Ni, Co, Cu), по данным Н.С. Скорняковой, в конкрециях резко понижено. По-видимому, низкие содержания микроэлементов в конкрециях, формирующихся на поверхности гемипелагических осадков и пелагических глин переходного типа, являются общим геохимическим признаком, отличающим их от конкреций пелагических красных глин.

Как известно, конкреции из мелководных осадков внутренних и окраинных морей отличаются от пелагических океанских более железистым составом и низкой концентрацией микроэлементов [Волков, Севастьянов, 1968; Варенцов, 1975; Manheim, 1965]. Приведенные выше данные показывают, что в ряду мелководные конкреции морей–конкреции переходных окраинных осадков океана–конкреции пелагических частей океана существует определенная преемственность химического состава этих образований. Конкреции окраинных частей океана по величине отношения Fe/Mn близки к морским конкрециям, а по содержанию микроэлементов (Ni, Co, Cu, Mo и др.) занимают промежуточное положение между мелководными морскими конкрециями и пелагическими океанскими. Впервые это было показано



Р и с. 15. Содержание суммы редкоземельных элементов в % на сухое вещество и суммы рудных компонентов в конкрециях западной части трансокеанского профиля



Р и с. 16. Содержание суммы редкоземельных элементов, Fe и Mn в рудном веществе конкреций

на примере западной части изучаемого трансокеанского профиля [Розанов и др., 1972]. Сейчас этот вывод можно распространить на конкреции всего профиля.

В состав рудной части конкреций, помимо Mn и Fe, составляющих ее основу, входит значительное количество элементов. Эти элементы не образуют, как правило, собственных минеральных фаз и находятся в конкрециях в составе гидроокислов железа и марганца. Природа вхождения в состав конкреций гидроокислов Fe и Mn у микроэлементов различна. Можно предположить, что такие элементы, как Ti и Zr, попадают в конкреции в результате химического соосаждения их гидроокисей с гидроокисью железа; для P, As и V, а также W вероятно образование трудно-растворимых фосфатов, арсенатов и т.п. с трехвалентным железом и последующее осаждение вместе с $FeO(OH)$. Предполагается, что такие двухвалентные элементы, как Ni, Co, Cu, Mn, ассоциирующие в конкрециях с марганцевой составляющей рудной части, занимают место катиона в марганцеватистой кислоте. [$MnO(OH)_2 \rightleftarrows \rightleftarrows H_2MnO_3$], где роль аниона выполняет Mn(IV), и образуют таким образом солеобразные соединения. Но одновременно существует мнение, что эти элементы находятся в сорбционном комплексе гидроокислов марганца. Термодинамические расчеты показывают, что Co и Tl в условиях пелагических красных глин океана могут окисляться до Co(III) и Tl(III) и в таком случае, входя в состав конкреций, замещают Mn(IV) в марганцевых минералах или Fe(III) в железистых.

Как бы то ни было, в составе рудной части конкреций правомерно выделить две фазы и две группы элементов, накапливающихся в этих образованиях и характерно себя ведущих. Первая группа – марганцевая, в которую, помимо Mn, входят Ni, Co, Cu, Mo, Tl и др., вторая – группа железа, включающая Ti, Zr, V и, наверное, другие элементы, закономерности распределения которых в конкрециях еще недостаточно изучены. В распределении указанных групп элементов в рудной части конкреций по профилю наблюдаются те же закономерности, какие характерны для Mn и Fe. На рис. 13,*а* показано распределение Fe, Ti и V в рудной части конкреций по профилю. Из рисунка видно, что в основном распределения Ti и V повторяют распределение Fe. Некоторые отступления наблюдаются только в конкрециях одной-двух станций. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 14,*а* и в табл. 8. Данные табл. 8 показывают, что в рудной части конкреций существует хорошо выраженная зависимость концентраций Ti, Zr и V от содержания железа с высокими значениями коэффициента корреляции. Достаточно хорошо взаимосвязаны содержания этих элементов. Ранее была показана зависимость содержания фосфора в конкрециях от содержания железа [Волков, Севастьянов, 1968; Волков, Севастьянова, Ягодинская, 1974].

Таблица 11

Содержание и состав суммы РЗЭ и иттрия в железо-марганцевых конкрециях транс

Номер станции	Вмещающие осадки	Σ TR окислов, %		Окислы отдельных			
		на сухое вещество	на сумму РК	La	Ce	Pr	Nd
6165	Гемипелагические	0,0560	0,274	12,6	45,3	4,2	15,3
6168	Переходные глины	0,0130	0,131	14,0	35,2	4,7	15,7
6167	То же	0,0172	0,135	10,9	49,1	5,0	13,5
6191	"	0,0246	0,210	9,9	45,3	6,8	13,9
	Среднее для переходных осадков	0,0277	0,188	11,8	43,7	5,2	14,6
6190	Красные глины	0,1543	0,361	11,2	41,5	6,8	16,3
6172	То же	0,1020	0,334	7,5	53,6	4,4	12,7
6180	"	0,1360	0,302	9,8	46,5	8,2	12,7
6174	"	0,1277	0,293	9,4	50,4	5,6	12,6
6175	"	0,1080	0,259	8,7	47,4	10,0	14,6
6177	"	0,2130	0,454	8,3	52,3	7,3	13,6
	Среднее для красных глин	0,1400	0,334	9,1	48,6	7,1	13,8

Столь же отчетливая зависимость концентрации Ni, Co, Cu и Mo от содержания Mn наблюдается при распределении по профилю (рис. 13, *б*). Эта связь хорошо видна на рис. 14, *б* и подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции не только между содержаниями указанных элементов и Mn, но и друг с другом (см. табл. 8).

Нетрудно видеть при сравнении рисунков (рис. 13, *а* и *б*), что между Mn и Fe и между группами этих элементов в целом по профилю наблюдается отчетливая обратная зависимость. Увеличение в составе рудной части конкреций содержания Fe и элементов его группы сопровождается уменьшением Mn и сопутствующих ему элементов, и наоборот. Такая картина прослеживается по всему профилю, но наиболее отчетливо видна в западной его части.

Изучение распределения редкоземельных элементов проведено только в конкрециях западной части профиля. Результаты приведены в табл. 11. При анализе данных таблицы видна разница содержаний ΣTR в конкрециях переходных осадков и пелагических красных глин. В конкрециях переходных осадков сумма РЗЭ изменяется от 0,013 до 0,056% в расчете на сухое вещество (среднее содержание 0,028%). При переходе к конкрециям пелагических красных глин происходит возрастание содержания ΣTR до 0,102–0,213% (среднее содержание 0,140%). Таким образом, конкреции пелагиали океана в среднем в 5 раз обогащены РЗЭ по сравнению с периферическими. В расчете на содержание в рудном веществе конкреций это различие между конкрециями переходных и пелагических осадков несколько сглаживается. Однако и в этом случае, как видно из данных табл. 11, рудное вещество пелагических конкреций содержит почти вдвое большее количество резкоземельных элементов.

Содержание ΣTR в конкрециях изученной части профиля, в общем, следует за содержанием рудного вещества в составе конкреций. Концентрация ΣTR в конкрециях возрастает вместе с ростом ΣРК от гемипелагических осадков и переходных глин к красным глинам пелагиали (рис. 15). По характеру распределения в конкрециях редкоземельные элементы ближе к марганцевой группе и могут быть включены в нее, так как содержание ΣTR в конкрециях возрастает в направлении пелагиа-

океанского профиля (в расчете на окислы)

элементов, % от ΣTR							Σ Ce/Σ Y
Sm	Gd + Eu	Y + Tb	Dy	Ho	Er	Yb	
4,7	4,0	10,3	0,9	–	1,3	1,3	6,2
3,8	4,4	17,9	1,7	0,3	1,1	1,1	3,5
3,0	3,7	11,6	1,2	–	2,0	–	5,8
4,3	5,1	9,4	2,0	–	2,0	1,0	5,9
4,0	4,3	12,3	1,4	0,1	1,6	1,1	5,4
5,1	5,3	9,5	1,2	0,2	1,4	1,2	6,3
3,2	3,2	9,9	1,8	–	1,8	1,9	5,5
4,0	3,9	11,2	1,1	0,2	1,3	1,1	5,7
5,4	6,3	7,1	0,8	–	1,2	1,2	8,7
3,0	3,4	8,3	1,3	0,3	1,4	1,4	6,8
2,6	2,7	10,0	1,2	0,2	0,9	0,8	6,6
3,9	4,1	9,3	1,2	0,2	1,3	1,3	6,6

ли, как и содержание Mn и элементов его группы. Аналогичная закономерность наблюдается и при рассмотрении изменения содержания ΣTR в рудном веществе конкреций. Следует, однако, заметить, что РЗЭ менее строго повторяют распределение Mn в конкрециях, нежели такие элементы, как Ni, Co, Cu и Mo (рис. 16). В рудном веществе конкреций в начале изображенного профиля отчетливо прослеживается связь концентраций РЗЭ и марганца, далее, после ст. 6172, наступает перелом и они также идеально повторяют распределение Fe в рудном веществе конкреций (рис. 16). На большом материале [Волков, Фомина, 1973] показано, что накопление ΣTR в конкрециях краевых частей океана происходит параллельно с увеличением содержания Mn, в пелагических осадках (зона IVБ) содержание РЗЭ изменяется так же, как содержание железа. Объяснения этой закономерности пока что не имеется.

Как видно из данных табл. 11, состав суммы РЗЭ в конкрециях профиля за редким исключением практически однороден. Он характеризуется резким преобладанием суммы элементов подгруппы церия над суммой элементов подгруппы иттрия. Сумма элементов подгруппы церия в конкрециях изменяется в пределах 84,6–89,7%, подгруппы иттрия – от 10,3 до 15,4%. Отношение ΣCe/ΣY в среднем равно 6,1, что не противоречит ранее известным данным о составе РЗЭ в железо-марганцевых конкрециях Тихого и Индийского океанов [Волков, Фомина, 1967, 1973; Goldberg et al., 1963; Piper, 1974]. Резкое преобладание суммы элементов цериевой подгруппы над суммой элементов иттриевой подгруппы в составе ΣTR конкреций по сравнению с вмещающими осадками [Волков, Фомина, 1967, 1973; Волков, Ягодинская, 1979] и увеличение ΣCe/ΣY в составе конкреций объясняются преобладающим накоплением Ce по сравнению с другими РЗЭ достаточно хорошо выраженным дефицитом иттрия.

Несмотря на сравнительную однородность состава ΣTR в конкрециях изучаемого профиля, средние данные по конкрециям переходных и пелагических осадков (см. табл. 11) показывают, что с переходом к конкрециям пелагических красных глин процесс накопления Ce усиливается, а содержание Y в сумме РЗЭ уменьшается. Изменения содержания других элементов группы РЗЭ при этом выражены не явно.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ КОНКРЕЦИЯМИ И ВМЕЩАЮЩИМИ ОСАДКАМИ

В предыдущем разделе был подробно разобран химический состав рудной части конкреций и закономерности его изменения по трансокеанскому профилю. В некоторых чертах изменения геохимического облика конкреций сходны с изменениями, наблюдаемыми во вмещающих осадках профиля. Это относится в первую очередь к марганцу и элементам его подгруппы, поведение которых при переходе от гемипелагических и переходных осадков профиля к пелагическим красным глинам одинаково. Содержание этих элементов в направлении пелагиали океана возрастает и в конкрециях и во вмещающих осадках. Для железа и его спутников, изменения содержания которых в осадках профиля выражены менее ярко, направленность изменения содержания в конкрециях иная. Несмотря на рост их концентраций в осадках в направлении пелагиали [Глаголева, 1979], содержание в рудной части конкреций уменьшается.

Основное отличие химического состава конкреций от состава вмещающих осадков заключается в резком увеличении содержания фазы гидроокисей марганца и

Таблица 12

Средние содержания элементов в конкрециях и вмещающих осадках и коэффициенты профиля

Элемент	Гемипелагические и переходные илы типа II и III				Красные глины типа IVA				Красные глины типа IVБ			
	запад		восток		запад		восток		запад		восток	
Fe	9,22 / 4,30	(2,1)	15,02 / 5,81	(2,6)	17,10 / 4,58	(3,7)	8,86 / 5,90	(1,5)	16,49 / 5,03	(3,3)	8,96 / 5,78	(1,6)
Mn	3,25 / 0,43	(7,5)	18,73 / 1,21	(15,5)	20,26 / 0,53	(38,2)	24,91 / 1,13	(22,0)	23,86 / 0,44	(54,2)	23,87 / 0,62	(38,5)
Ti	0,82 / 0,29	(2,8)	0,62 / 0,48	(1,3)	1,46 / 0,34	(4,3)	0,41 / 0,48	(0,9)	1,88 / 0,34	(5,5)	0,63 / 0,67	(0,9)
Cu	610 / 160	(3,8)	3020 / 310	(9,7)	3780 / 189	(20,0)	7895 / 405	(19,5)	4430 / 198	(22,4)	8476 / 347	(24,4)
Ni	592 / 98	(6,0)	6240 / 247	(25,3)	6222 / 142	(43,8)	12330 / 308	(40,0)	7220 / 178	(40,5)	10686 / 211	(50,6)
Co	193 / 24	(8,0)	1770 / 99	(17,9)	2312 / 60	(38,5)	2070 / 97	(21,3)	4180 / 86	(48,6)	2510 / 97	(25,9)
V	106 / 111	(0,9)	540 / 92	(5,9)	242 / 126	(1,9)	447 / 93	(4,8)	225 / 132	(1,70)	382 / 101	(3,8)
W	66 / 39	(1,7)	99 / 23	(4,3)	362 / 50	(7,2)	90 / 33	(2,7)	496 / 50	(9,9)	133 / 30	(4,4)
Mo	29 / 6,5	(4,5)	200 / 4,8	(41,7)	359 / 7,2	(50,0)	355 / 11,4	(31,1)	558 / 5,9	(94,6)	351 / 5,5	(63,8)
As	10,6 / 7,0	(1,5)	289 / 19,2	(15,0)	105 / 10,1	(10,4)	77 / 11,1	(6,9)	96,7 / 13,9	(6,9)	130 / 12,4	(10,5)
Tl	15 / 0,5	(30)	60 / 1,3	(46)	84 / 1,45	(58)	100 / 1,25	(80)	108 / 1,6	(68)	63 / 1,7	(37)
Zr	221 / 135	(1,6)			384 / 147	(2,6)			468 / 154	(3,0)		
TR	280 / 83	(3,4)			1300 / 138	(9,4)			1610 / 313	(5,1)		

Примечание. В числителе – среднее содержание в конкрециях, в знаменателе – среднее содержание в осадках, в скобках – средний коэффициент концентрирования; расчет коэффи-

железа и столь же сильном уменьшении содержания фазы силикатной. С каких бы генетических позиций мы не рассматривали этот вопрос, правильно будет считать конкреции одной из форм существования гидроокисей Mn и Fe в донных отложениях океана конкреционной (или рудной) формой. Вторая форма в составе иловых отложений – форма рассеянного существования гидроокисей среди разбавляющего силикатного, главным образом глинистого, материала. Если подходить к образованию конкреций с позиций чисто диагенетических, то конкреции образовались из вмещающих их осадков, за счет гидроокисной части (фазы) этих осадков. В этом случае процесс формирования конкреций – постседиментационный, протекающий после (или параллельно и практически одновременно) стадии осадкообразования. В конкреции уходит (стягивается) какая-то часть осадка, сформированная в ходе седиментации. Если считать конкреции пелагиали океана образованиями седиментационными, образованными за счет взаимодействия взвешенного и растворенного вещества наддонной воды с поверхностью раздела осадки–вода, то тем более образование конкреций есть иная (вторая) форма седиментации гидроокисей марганца и железа в условиях глубоководной пелагиали океанов. Первая форма – рассеянные гидроокиси Fe и Mn в составе рыхлых иловых (глинистых) отложений.

концентрирования элементов в конкрециях на западном и восточном участках трансокеанского

Среднее для красных глин				Среднее для гемипелагических и переходных осадков		Среднее для красных глин типа IVA		Среднее для красных глин типа IVБ		Среднее для всех красных глин	
запад		восток									
16,90 / 4,73	(3,6)	8,93 / 5,82	(1,5)	10,18 / 4,55	(2,2)	14,35 / 5,02	(2,8)	14,25 / 6,13	(2,3)	14,28 / 5,81	(2,4)
21,46 / 0,50	(42,9)	24,39 / 0,87	(28,0)	5,83 / 0,56	(10,4)	21,80 / 0,73	(29,9)	17,59 / 0,55	(32,0)	18,74 / 0,60	(31,2)
1,60 / 0,34	(4,70)	0,52 / 0,57	(0,9)	0,79 / 0,32	(2,4)	1,11 / 0,38	(2,9)	1,47 / 0,63	(2,3)	1,37 / 0,56	(2,4)
3997 / 192	(20,8)	8185 / 376	(21,8)	1012 / 185	(5,5)	5152 / 261	(19,7)	4719 / 287	(16,4)	4837 / 280	(17,3)
6555 / 154	(42,5)	11508 / 259	(44,4)	1533 / 123	(12,4)	8258 / 198	(41,7)	5907 / 170	(34,7)	6548 / 180	(36,4)
2935 / 68	(43,1)	2290 / 97	(23,6)	547 / 36	(15,2)	2922 / 72	(40,6)	2454 / 84	(29,2)	2582 / 81	(31,9)
236 / 128	(1,8)	414 / 97	(4,3)	179 / 104	(1,7)	310 / 115	(2,7)	423 / 106	(4,0)	392 / 109	(3,6)
406 / 50	(8,1)	111 / 32	(3,5)	71 / 36	(1,9)	271 / 45	(6,0)	163 / 31	(5,2)	192 / 35	(5,5)
425 / 6,8	(62,5)	353 / 8,4	(42,0)	57 / 6,2	(9,2)	359 / 8,6	(41,7)	236 / 4,4	(53,6)	270 / 5,6	(48,2)
102 / 11,4	(8,9)	123 / 12,2	(10,0)	80,2 / 9,03	(8,9)	96,2 / 10,4	(9,2)	125 / 12,6	(9,9)	117 / 12	(9,7)
92 / 1,5	(61)	94 / 1,6	(59)	38 / 0,9	(42)	89 / 1,4	(64)	96 / 1,7	(56)	9,3 / 1,55	(60)
412 / 149	(2,8)										
1400 / 208	(6,7)										

циентов концентрирования проведен на валовые содержания элементов в осадках. Содержание Fe, Mn, Ti в %, остальные элементы в 10^{-4} %.

Соотношения между двумя формами существования гидроокисей в осадках океана определяются, по существу, двумя параметрами: коэффициентом концентрирования, показывающим во сколько раз конкреционная форма богаче изучаемым элементом по сравнению с рассеянной, и коэффициентом стягиваемости, показывающим, какая часть абсолютной массы элемента от общего его количества находится в конкреционной (рудной) форме. Если рассматривать конкреции как образования диагенетические, то, безусловно, целесообразно проследить, выявить и доказать, что между рассеянной формой гидроокисей во вмещающих осадках и конкреционной существует генетическая (наследственная) связь, а состав гидроокисной фазы в обоих формах одинаков или хотя бы близок.

В табл. П.V наряду с содержаниями элементов в конкрециях приведены данные по вмещающим осадкам для отдельных станций, а для Fe и Mn еще и данные по содержанию $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ и Mn(IV) в осадках. На основе этих данных составлена табл. 12. В левой части таблицы данные приводятся для типов осадков отдельно западной и восточной частей профиля, в правой обобщены данные по типам осадков для профиля в целом. При рассмотрении данных табл. 12 видно большое различие коэффициентов концентрирования для разных элементов. И в переходных осадках, и в пелагических красных глинах океана концентрирование в конкрециях элементов группы марганца (Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Tl) происходит значительно интенсивнее, чем железа и элементов его группы (Fe, Ti, Zr, V). Такие элементы, как As, W и TR, занимают промежуточное положение. Несмотря на наблюдаемые различия коэффициентов концентрирования в конкрециях соответствующих типов осадков восточной и западной частей профиля, в каждом из типов элементы по величине коэффициентов последовательно располагаются в примерно одинаковые ряды. И, наконец, из данных табл. 12 видна существенная разница между интенсивностью концентрирования элементов в конкрециях пелагических красных глин и переходных осадков окраин океана. Если сгруппировать элементы в порядке уменьшения коэффициентов концентрирования отдельно для конкреций переходных и пелагических осадков, то получаются следующие ряды, которые часто называют рядами геохимической подвижности элементов в процессе образования железо-марганцевых конкреций.

Переходные осадки:

Tl	> Co	> Ni	> Mn	> Mo,	As	> Cu	> TR	> Ti, Fe,	W	> V, Zr
42	15	12	10	9		6	3	2		1,7

Пелагические осадки:

Tl	> Mo	> Ni	> Co,	Mn	> Cu	> As	> TR	> W	> V	> Zr	> Ti, Fe
60	48	36	31		17	10	7	6	3,6	2,8	2,4

Приведенные ряды наглядно подтверждают все сказанное выше о закономерности изменения коэффициентов концентрирования элементов в конкрециях океана.

Возрастание коэффициентов концентрирования в конкрециях пелагических осадков является следствием увеличения содержания элементов в железо-марганцевых стяжениях и увеличения содержания суммы рудных компонентов. Поскольку с переходом в пелагиаль возрастает и содержание элементов в осадках [Волков, Ягодинская, 1979; Глаголева, 1979; Лисицына, Бутузова, 1979б], рост коэффициентов концентрирования в конкрециях пелагиали показывает, что интенсивность перехода элементов в конкреции опережает интенсивность седиментационного накопления элементов в осадках. Другими словами, с переходом в пелагиаль океана интенсивность диагенетического рудообразующего процесса опережает интенсивность процесса седиментационного накопления элементов в пелагических красных глинах океана. Это в первую очередь относится к элементам группы Mn, коэффициенты концентрирования которых в конкрециях на порядок выше, чем у элементов группы Fe.

Значения коэффициентов концентрирования элементов значительно возрастают, а положения их в ряду геохимической подвижности существенно изменяются, если провести расчет на содержание реакционноспособных форм элементов (см. гл. I). Результаты такого расчета приведены в табл. 13. Из данных таблицы видно, что

Таблица 13

Средние содержания реакционноспособных форм элементов в осадках и коэффициенты концентрирования элементов в конкрециях

Тип осадков	$Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$	В вытяжках Честера из осадков									
		Fe		Mn		Ni		Co		Cu	
		%				10^{-4}%					
Переходные	10,18 / 1,01	10,18 / 0,40	(25,5)	5,83 / 0,35	(16,7)	1533 / 60	(25,5)	547 / 21	(25,9)	1012 / 86	(11,8)
Пелагические красные глины	14,28 / 0,95	14,28 / 0,37	(38,6)	18,74 / 0,45	(41,6)	6548 / 124	(52,6)	2582 / 76	(34,1)	4837 / 110	(44,0)

Примечание. В числителе – среднее содержание в конкрециях, в знаменателе – среднее содержание в осадках, в скобках – коэффициент концентрирования.

в расчете на $Fe^{H_2SO_4}_{реакц}$ осадков коэффициент концентрирования Fe в конкрециях увеличился примерно в 7 раз по сравнению с данными табл. 12.

Очень интересные результаты получаются при расчете коэффициентов концентрирования на наиболее реакционноспособные формы элементов в осадках – на содержание элементов в составе аморфных гидроокисей Mn и Fe, что дает вытяжка Честера. По данным табл. 13, в расчете на содержание элементов в форме аморфных гидроокисей геохимическая подвижность железа сопоставима с подвижностью элементов группы марганца. Как в переходных, так и в пелагических осадках при образовании конкреций Fe занимает место среди элементов группы марганца. К сожалению, мы не имеем данных о содержании в форме аморфных гидроокисей в осадках других элементов группы железа. Если принять, что железо-марганцевые конкреции образуются за счет наиболее реакционноспособных форм элементов в осадках (аморфных гидроокисей Fe и Mn в состоянии коллоидов), включающих и микроэлементы, то геохимическая подвижность коллоидов гидроокисей Fe и Mn в процессе образования конкреций получается одинаковой и состав рудной части конкреций в этом случае будет определяться только соотношением Mn и Fe в составе аморфных гидроокисей осадков. Это в свою очередь означает, что различная подвижность Fe и Mn при образовании конкреций определяется не свойствами самих элементов, а свойствами их гидроокисей. Меньшая подвижность Fe в данном случае связана со склонностью гидроокиси железа к более быстрому старению и раскристаллизации, чем это имеет место у гидратированной двуокиси марганца.

Различная геохимическая подвижность Mn и Fe, так же как элементов их групп, при расчете на валовые содержания элементов в осадках получается, таким образом, только за счет быстрого старения и перехода в скрытокристаллическое состояние гидроокиси железа (и элементов, входящих в ее состав), что отмечалось выше (см. гл. I и II).

Важной характеристикой процессов конкрециеобразования являются коэффициенты стягиваемости элементов, которые показывают, какая доля элемента (в абсолютных массах) попадает в конкреции из общего его количества в питающем конкреции слое осадков. Для расчета коэффициента стягиваемости необходимо знать, помимо содержания элемента в осадках и конкрециях, продуктивность конкреций, объемный вес осадков и мощность слоя осадков, питающего конкреции. Другими словами, необходимы данные по абсолютным массам элементов в слое осадков и самих конкрециях. Сумма абсолютных масс элемента в конкрециях и осадках дает исходное (первоначальное, общее) количество его в осадках. Отношение массы элемента в конкрециях к общей (суммарной) массе, выраженное в %, показывает, какая часть элемента перешла (стянулась) в состав конкреций.

Таблица 14

Содержания элементов и коэффициентов их стягиваемости в конкрециях [Страхов и др., 1973]

Литолого-фациальная 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 IVБ/III	2,4	12,8	22,1	29,4	8,9	34,9
Отношение коэффициента стягиваемости IVБ/III	290	270	752	439	500	1424

Примечание. Содержания Fe, Mn – в %; Ni, Co, Cu, Mo – в 10^{-4} %; в числителе – содержание элементов, в знаменателе – коэффициент стягиваемости в %.

Наибольшая сложность при расчете коэффициентов стягиваемости заключается в определении мощности слоя осадков, питающего конкреции. Во-первых, мы имеем только приближенные абсолютные скорости осадконакопления. Во-вторых, данные о скорости роста конкреций в осадках океанов резко различны. Оценки скоростей роста конкреций разными авторами колеблются от миллиметров в миллион лет до миллиметров в тысячу лет и различаются, таким образом, на 2–3 порядка [Николаев, Ефимова, 1963; Чердынцев и др., 1971; Безруков, 1976; Kurbatov 1935; Petterson, 1943; Bender et al., 1966; Barnes, Dymond, 1967; Ku, Broecker, 1969; Broecker, 1974]. Многими авторами отмечалось несоответствие между скоростями осадкообразования и скоростью роста конкреций [Чердынцев и др., 1971; Mero, 1969; Broecker, 1974].

Таблица 15

Коэффициенты стягиваемости Mn и Fe в конкреции из осадков на разрезе Гавайские

Номер станции	Продуктивность конкреций, кг/м²	Мощность изохроничного слоя осадков* (10^5 лет), см	Содержание, Mn, %		Коэффициент стяги	
			конкреции	осадки	слой 1 см	3 см
655	12,0	50	18,73	1,21	92,5	80,5
675	5,4	20	26,12	1,50	86,2	67,6
653	8,6	10	23,70	0,76	94,7	85,6
651	4,6	5	26,56	0,52	93,9	83,8
649	0,9	5	25,27	0,78	66,8	40,1
647	1,0	5	28,53	0,54	77,9	54,0
645	2,0	5	20,37	0,66	80,4	57,8
643	4,0	5	18,65	0,60	89,2	73,4
Среднее для разреза					85,2	67,9

* По данным Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1979а].

Полагая, что скорость роста конкреций не может быть меньше абсолютной скорости осадконакопления и возраст конкреций, лежащих на поверхности дна, больше возраста подстилающих осадков, а также зная размеры конкреций, мы можем принять, что в осадках изучаемого профиля на всем его протяжении возраст конкреций меньше возраста первого изохроничного слоя осадков (т.е. < 100 000 лет). Исходя из того, что средний диаметр конкреций в отложениях профиля не превышает 4–5 см, мы можем допустить, что питающий слой осадков для образования конкреций не более 3 см. Следует, однако, заметить, что конкреции на профиле встречаются в отложениях с резко различными скоростями осадконакопления (см. табл. 1). В западной части профиля конкреции появляются на ст. 6165, где скорости осаднаконакопления 10–30 мм/1000 лет, в восточной – на ст. 673–655 (3–10 мм/1000 лет). По-видимому, и скорости роста, и возраст этих конкреций отличаются от таковых для конкреций пелагических областей со скоростями осадкообразования < 1 мм/1000 лет (по данным Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1979а], средняя скорость осадконакопления для зоны осадков IVБ принята 0,5 мм/1000 лет).

Определение мощностей питающего конкреции слоя в окраинных осадках океана с хорошо выраженным контактом окисленного и восстановленного слоев не представляет затруднений. Как было показано в предыдущей главе, высокие содержания Fe и Mn в виде гидроокисей в верхнем окисленном слое создаются за счет перераспределения элементов в диагенезе. Если мощность этого слоя не превышает нескольких сантиметров, то питающим конкреции может считаться весь окисленный слой, как это наблюдается в осадках окраинных морей [Волков, 1979].

Расчет коэффициентов стягиваемости элементов для конкреций западной части профиля проведен ранее [Страхов и др., 1973]. При этом было установлено несколько важных закономерностей. Во-первых, показано, что величины коэффициентов стягиваемости всех элементов возрастают от конкреций гемипелагических и переходных осадков к конкрециям пелагиали (зона IVБ), достигая там максимума (табл. 14). Причиной этого является рост продуктивности конкреций в осадках и в значительно меньшей мере рост содержания элементов в самих конкрециях. Во-вторых, коэффициенты стягиваемости элементов группы Mn оказались значительно выше, чем у Fe и элементов его группы. И наконец, было установлено, что величина коэффициента стягиваемости элемента в конкреции характеризует количество реакционноспособной части элемента в осадках (долю хемогенно осажденного элемента).

Для оценки коэффициентов стягиваемости элементов в конкреции пелагических областей океана очень удобен профиль Гавайские острова–Мексика. Данные по этому профилю для Mn и Fe приведены в табл. 15. Как видно из таблицы, коэффи-

острова–Мексика

ваемости, Mn, %		Содержание, Fe, %		Коэффициент стягиваемости, Fe, %			
10 см	изохронич-ный слой	конкреции	осадки	слой 1 см	3 см	10 см	изохронич-ный слой
55,3	19,8	15,02	5,81	67,4	40,8	17,1	4,0
38,5	23,9	8,41	6,42	32,0	13,6	4,5	2,3
64,0	64,0	9,31	5,39	49,8	24,8	9,0	9,0
60,8	75,6	7,25	5,39	29,0	12,0	3,9	7,6
16,7	28,7	8,32	5,54	8,5	3,0	0,9	1,8
26,0	41,3	6,80	5,78	7,3	2,5	0,8	1,5
29,1	45,1	8,76	5,81	16,7	6,3	2,0	3,9
45,3	62,4	13,67	6,41	36,2	15,9	5,4	10,2
42,0	45,1			30,9	14,9	5,5	5,0

циенты стягиваемости рассчитаны в четырех вариантах для разных мощностей слоя питающих конкреции осадков: 1, 3, 10 см – и для изохроничного слоя, отвечающего времени осадкообразования 100 000 лет (мощность его для отдельных станций разреза указана в таблице). Анализ таблицы показывает, во-первых, существенное различие величин коэффициентов стягиваемости для Mn и Fe (это справедливо для всех слоев осадков, питающих конкреции), во-вторых, большую абсолютную величину коэффициентов стягиваемости у Mn для всех четырех вариантов расчета. Такие высокие величины коэффициентов стягиваемости прямо указывают на необходимость учитывать массы элемента, заключенные в конкреции, при расчете абсолютных масс Mn в пелагических осадках океана. Вне зависимости от механизма образования конкреций (диагенетический или седиментационный) наличие их – одна из форм существования элемента в поверхностном слое осадков, и при расчете абсолютных масс элементов она должна быть учтена.

В табл. 16 приведены величины коэффициентов стягиваемости различных элементов в конкреции на разрезе Гавайские острова–Мексика. Сравнив средние для разреза величины коэффициентов стягиваемости для разных элементов, мы убеждаемся, что опять-таки элементы располагаются в порядке, который установлен в ряду коэффициентов концентрации для пелагических океанских конкерций:

$$Tl > Mo > Ni > Mn > Co > Cu > As > V > W > Fe > Zr > Ti.$$

Если за мощность питающего конкреции слоя осадков принять 3 см, то более половины массы элементов (а для Tl, Mo, Ni три четверти) этого ряда по Cu включительно в пелагиали океана находится в составе конкреций. Менее интенсивно стягиваются в конкреции As, V и W, но и для них конкреционная форма составляет от четверти до половины массы элементов в осадках. Замыкают ряд Fe, Zr и Ti, конкреционная форма которых в осадке составляет 10–15%.

Таким образом, как и по величине коэффициентов концентрирования, в зависимости от коэффициентов стягиваемости элементы, накапливающиеся в рудной части конкреций, четко делятся на две основные группы: марганцевую с высокой интенсивностью стягивания и железистую, для которой коэффициенты стягивания в 4–5 раз меньше. Небольшие перестановки в рядах подвижности по величинам коэффициентов концентрирования и стягиваемости, имеющие место внутри каждой из групп, не имеют принципиального значения.

Различная геохимическая подвижность элементов (бóльшая у марганца и элементов его группы и меньшая у группы железа) характерна не только для диагенетического рудообразующего процесса в пелагиали океана. Она наблюдается в каждом из звеньев осадочного цикла начиная с процессов выветривания, сохраняется при миграции элементов в речном стоке, характерна для геохимии процессов морского и океанского седиментогенеза, проявляется при диагенетическом перераспределении между восстановленными и окисленными слоями восстановленных и переходных осадков. По каждому из перечисленных этапов геохимического развития осадочного процесса существует большое число работ, основанных на огромном фактическом материале. И весь этот накопленный материал подтверждает значительно бóльшую геохимическую активность марганца и обычно сопутствующих ему элементов по сравнению с железом. Таким образом, геохимия мелководного морского и пелагического глубоководного океанского железо-марганцевого рудообразования является еще одним, если можно так сказать, последним звеном, где проявляется значительная разница в поведении этих двух групп элементов. Следует только отметить, что, если состав марганцевой группы (Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Tl) во всех перечисленных выше процессах остается практически неизменным и постоянным, состав группы железа в том виде, как мы его видим в океанском конкрециеобразовании (Fe, Ti, Zr и отчасти V и W) характерен только для геохимии океанского седиментогенеза и океанского рудообразования. В процессах даже морского седиментогенеза некоторые элементы этой группы (Ti и Zr) являются типичными представителями инертной обломочной части осадкообразующего материала.

Таблица 16

Коэффициенты стягиваемости (%) элементов в конкреции из осадков разреза Гавайские острова–Мексика

Элемент	Ст. 655	675	653	651	649	647	645	Ст. 643	Среднее для разреза
Mn	80,5 / 19,8	67,6 / 23,9	85,6 / 64,0	83,8 / 75,6	40,1 / 28,7	54,0 / 41,3	57,8 / 45,1	73,4 / 62,4	67,9 / 45,1
Ni	87,1 / 28,8	77,0 / 33,5	92,8 / 79,5	89,0 / 83,0	48,1 / 35,8	63,6 / 51,2	77,2 / 67,0	61,7 / 49,1	74,6 / 53,5
Co	82,6 / 22,2	63,3 / 20,5	84,2 / 61,5	77,2 / 67,0	32,2 / 22,2	36,6 / 25,7	53,8 / 41,1	66,7 / 54,6	62,1 / 39,4
Cu	72,2 / 13,5	67,1 / 23,4	81,9 / 57,5	76,3 / 65,9	40,4 / 28,9	45,7 / 33,6	49,0 / 36,6	43,1 / 31,3	59,5 / 36,3
Mo	91,7 / 40,0	71,8 / 27,6	90,8 / 74,8	87,4 / 80,7	56,6 / 43,9	64,5 / 52,1	70,5 / 54,4	80,7 / 71,4	76,8 / 55,6
Tl	92,3 / 41,9	93,5 / 68,5	88,7 / 70,3	79,9 / 70,4	46,2 / 34,0	73,3 / 62,2	55,4 / 42,7	88,0 / 81,4	77,2 / 58,9
As	80,1 / 19,4	33,0 / 6,8	64,8 / 35,6	54,8 / 42,1	23,9 / 15,8	12,4 / 4,6	31,4 / 21,5	47,1 / 34,8	43,4 / 22,6
Fe	40,8 / 4,0	13,6 / 2,3	24,8 / 9,0	12,0 / 7,6	3,0 / 1,8	2,5 / 1,5	6,3 / 3,9	15,9 / 10,2	14,9 / 5,0
Ti	25,6 / 2,0	8,1 / 1,3	15,5 / 5,2	7,1 / 4,4	1,7 / 1,0	1,6 / 0,9	2,8 / 1,7	12,7 / 8,1	9,4 / 3,1
Zr	36,2 / 3,3	18,3 / 3,3	35,3 / 14,1	14,9 / 9,5	2,4 / 1,4	2,9 / 1,7	6,9 / 4,2	21,8 / 14,3	17,3 / 6,5
V	61,0 / 8,6	32,7 / 6,8	52,0 / 24,6	28,1 / 19,0	9,3 / 5,8	7,2 / 4,4	14,2 / 9,0	22,9 / 15,1	28,4 / 11,7
W	53,5 / 6,5	20,8 / 3,8	40,1 / 16,7	31,4 / 21,5	10,2 / 6,4	8,9 / 5,1	17,1 / 11,0	24,6 / 16,4	25,8 / 10,9

Примечание. В числителе – данные для слоя осадков 3 см, в знаменателе – для изохроничного слоя осадков (10^5 лет).

Все сказанное выше позволяет предполагать наличие генетической связи между микроэлементами каждой из групп с основными элементами – Fe и Mn. Другими словами, микроэлементы каждой группы в условиях окислительной среды воды и осадков входят в состав гидроокисей Mn или Fe и в таком состоянии находятся во взвесях речной, морской и океанской воды и в соответствующих осадках. Естественно, что содержание этой реакционноспособной (гидрогенной) формы элементов в указанных объектах неодинаково и возрастает от речных взвесей до осадков пелагиали океанов многократно. Для элементов группы Mn это подтверждается, помимо всего прочего, и результатами изучения реакционноспособных форм в осадках, а именно нахождением в составе аморфных гидроокисей (по методу Честера). Содержания этих форм (в % от валового) в окисленных осадках океана для Mn, Ni, Co очень близки (см. гл. I).

Обсуждая вопросы химического состава железо-марганцевых конкреций и учитывая, что эти образования в современных осадках морей и океанов имеют диагенетическую природу, мы полагаем, что состав рудной части этих образований складывается за счет наиболее реакционноспособной части элементов – за счет растворенной (гидрогенной) или ранее прошедшей гидрогенную форму, а ныне наиболее реакционноспособной части вмещающих конкреции осадков. Если это справедливо, то мы вправе ожидать, что между составом вмещающих конкреции осадков и составом самих конкреционных образований должна существовать наследственная взаи-

Таблица 17

Отношение Fe/Mn в конкрециях и осадках профиля (в расчете на разные формы Mn и Fe)

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 по Честеру	
				I + II вытяжки	I вытяжка
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

Примечание. В числителе – интервал значений, в знаменателе – среднее.

Таблица 18

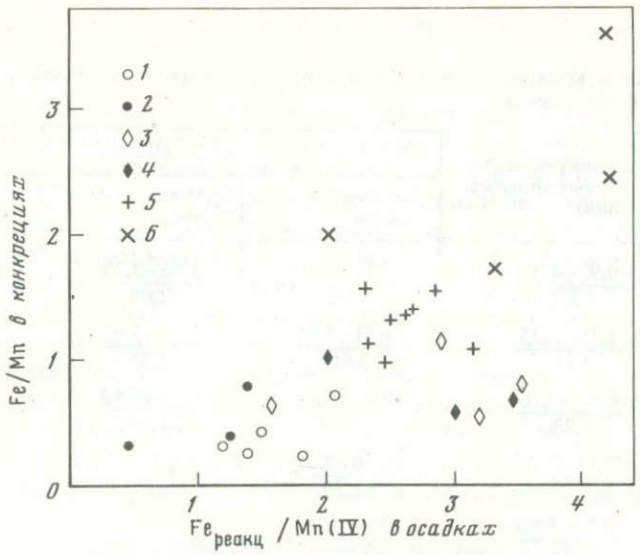
Коэффициенты корреляции (r) для отношений Fe/Mn в конкрециях и реакционноспособных форм железа и марганца в осадках

Бассейн	Отношение		Число проб	r
	в конкрециях	в осадках		
Тихий океан	$Fe_{вал}/Mn_{вал}$	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn^{4+}$	27	0,67
”	”	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	27	0,47
”	”	Fe/Mn (по Честеру)	25	0,70
Тихий океан + Черное море	”	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn^{4+}$	31	0,85
То же	”	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}/Mn_{вал}$	35	0,69

мосвязь. Вопрос о реакционноспособных формах элементов в осадках трансокеанского разреза подробно освещен выше (см. гл. I).

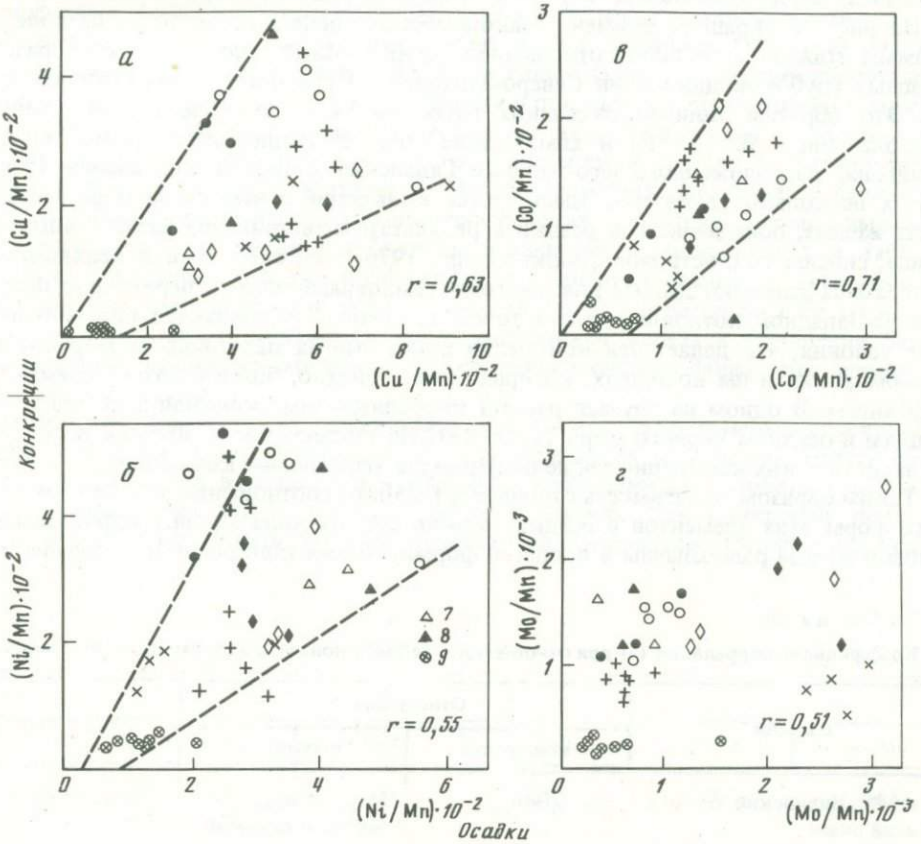
Представляется очень важным выяснить, нельзя ли объяснить изменения соотношения между Mn и Fe в составе конкреций аналогичными изменениями во вмещающих осадках. В свое время было высказано мнение, что соотношение Fe и Mn в конкреционных образованиях определяется соотношением их реакционноспособных форм в составе вмещающих осадков [Волков, Севастьянов, 1968]. Как было показано выше, количество реакционноспособных форм (в % от валового содержания) у этих элементов неодинаково. Для осадков с конкрециями содержание реакционноспособных форм Mn редко опускается ниже 70% (данные по вытяжке Честера), в то время как у Fe форма аморфных гидроокисей составляет только 5–7% (максимум 12%). Даже данные по сернокислотной вытяжке показывают, что только 12–15%Fe находится в реакционноспособной форме (см. табл. П.I и П.II и гл. I). Это означает, что если для Mn мы можем использовать в качестве реакционноспособного как данные по вытяжке Честера, так – с некоторыми допущениями – и валовое содержание, то для Fe обязательно использование только реакционноспособных форм (данные по Честеру или Fe^{3+}_{H,SO_4}). В табл. 17 приведены средние отношения Fe/Mn в конкрециях и во вмещающих осадках (валовые содержания и реакционноспособные формы). Из средних данных видно, что наибольшее приближение отношения Fe/Mn в осадках к таковому в конкрециях дают результаты, полученные по вытяжке Честера (т.е. по отношению содержания элементов в составе аморфных гидроокисей).

Затем отношение Fe/Mn в отдельных пробах конкреций профиля было сопоставлено с отношением реакционноспособных форм Fe/Mn в осадках. Эти значения для каждой станции были подвергнуты математической обработке для выявления наличия корреляции между отношениями Fe/Mn в осадках и конкрециях. Как видно из результатов, приведенных в табл. 18, между отношением Fe/Mn реакционноспо-



Р и с. 17. Зависимость отношения Fe/Mn в конкрециях от отношения реакционноспособных форм железа и марганца во вмещающих осадках трансокеанского профиля (r = 0,67)

Типы осадков: *1* – красные глины с цеолитами, разрез Гавайские острова – Мексика; *2* – красные глины с пеплами, разрез Гавайские острова – Мексика; *3* – красные глины с цеолитами, Северо-Западная котловина; *4* – красные глины с пеплами, Северо-Западная котловина; *5* – осадки полигона юго-западнее Гавайских островов; *6* – гемипелагические и переходные глины Северо-Западной котловины



Р и с. 18. Зависимость отношения элементов в конкрециях и вмещающих осадках

1–6 – см. рис. 17; *7* – глобигериновые илы Индийского океана; *8* – радиоляриевые илы Индийского океана; *9* – осадки Черного моря

Таблица 19

Отношение Me/Mn в конкрециях и осадках профиля в расчете на валовое содержание и реакционноспособные формы

Отношение	Конкреции (валовые содержания)	Осадки		
		валовые содержания	I + II вытяжки по Честеру	I вытяжка по Честеру
$(Cu/Mn) \cdot 10^{-2}$	0,97–4,36 / 2,3	2,56–9,09 / 5,15	1,86–3,39 / 2,68	1,81–3,03 / 2,42
$(Ni/Mn) \cdot 10^{-2}$	1,15–5,35 / 3,11	1,11–5,56 / 2,98	0,97–3,87 / 2,25	1,03–3,96 / 2,31
$(Co/Mn) \cdot 10^{-2}$	0,45–2,16 / 1,23	0,63–2,80 / 1,41	0,23–2,42 / 1,36	0,24–2,50 / 1,42
$(Mo/Mn) \cdot 10^{-3}$	0,25–2,78 / 1,27	0,40–3,06 / 1,29	–	–
$(Tl/Mn) \cdot 10^{-4}$	1,77–5,60 / 3,77	0,8–3,83 / 2,65	–	–

Примечание. В числителе – интервал значений, в знаменателе – среднее.

собных форм в осадках и отношением в конкрециях существует явно выраженная взаимосвязь с достаточно высоким значением коэффициента корреляции.

На рис. 17 обращает внимание закономерное расположение точек на поле диаграммы. Нижняя часть поля с отношением Fe/Mn в конкрециях < 1 занята образцами красных глубоководных глин Северо-Западной и Северо-Восточной котловин океана. Это образцы типично океанских глубоководных пелагических конкреций с преобладанием Mn над Fe в химическом составе. Выше располагаются образцы полигона, расположенного юго-западнее Гавайских островов, содержание Fe в которых несколько увеличено. Здесь состав конкреций в некоторой мере наследует часть железа, попадающего в осадки в результате выветривания базальтового материала, сносимого с островов [Волков и др., 1976]. Наконец, правую верхнюю часть диаграммы занимают данные для образцов гемипелагических и переходных осадков Северо-Западной котловины, где в толще отложений наблюдаются восстановительные условия, что делает эти конкреции похожими на мелководные морские типа черноморских и им подобных, которые, как известно, более богаты железом, чем марганцем. В одном из случаев расчета корреляции мы включили данные по конкрециям и осадкам Черного моря (табл. 18). Из таблицы видно, что изменение состава черноморских конкреций также подчиняется изложенной концепции.

Таким образом, зависимость отношения Fe/Mn от соотношения реакционноспособных форм этих элементов в осадках можно считать доказанной. Гидроокиси марганца и железа равнозначны в процессе формирования конкреций и их химического

Таблица 20

Коэффициент корреляции (r) для отношений Me/Mn в конкрециях и вмещающих осадках

Бассейн	Отношение		Число проб
	в конкрециях	в осадках	
Тихий и Индийский океаны	$Me_{вал}/Mn_{вал}$	$Me_{вал}/Mn_{вал}$	31 (27 + 4)
Тихий океан	„	Me/Mn в вытяжке по Честеру	24
Тихий, Индийский океаны и Черное море	„	$Me_{вал}/Mn_{вал}$	39 (24 + 4 + 8)

состава и стягиваются в конкреции в тех соотношениях, в каких они находятся во вмещающих осадках.

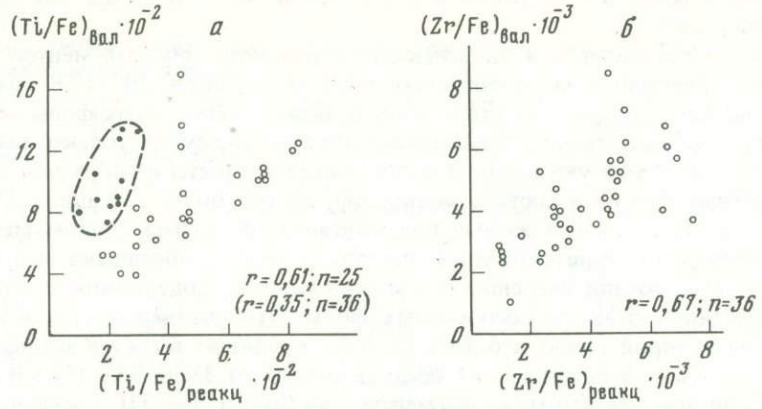
Аналогично доказывается и зависимость содержания микроэлементов в конкрециях от их содержания во вмещающих осадках [Волков, 1977]. К сожалению, мы не располагаем данными по количеству реакционноспособных форм элементов группы железа во вмещающих конкреции осадках и имеем их только для группы Mn (см. гл. I). Как уже указывалось выше, микроэлементы не образуют собственных минеральных фаз ни в составе конкреций, ни тем более в осадках. Они находятся в составе гидроокисей железа или марганца. Элементы группы марганца в условиях океанского седиментогенеза настолько сильно обогащают пелагические осадки, что с достаточной уверенностью можно валовые содержания их отождествлять с содержанием реакционноспособных форм. Это подтверждается и данными табл. П.II, из которой видно, что доля Co и Ni, входящих в состав аморфных гидроокисей, составляет в пелагических осадках океана от 53 до 98% (Co) и от 44 до 84% (Ni). Если принять, что микроэлементы (Ni, Co, Cu, Mo, Tl) попадают в конкреции в составе аморфной гидратированной двуокиси Mn, стягиваемой из вмещающих осадков, то отношения Me/Mn в осадках и конкрециях должны сохраняться неизменными.

В табл. 19 показаны изменения интервала значений Me/Mn и средних значений для Cu, Ni, Co, Mo и Tl в конкрециях и осадках. Из таблицы видно, что расчет средних значений Me/Mn, проведенный для валовых концентраций Co и Mo в осадках, показывает их хорошую сходимость с соответствующими значениями в конкрециях. Для отношения Cu/Mn хорошая сходимость средних значений в конкрециях и осадках выявляется при расчете по вытяжкам Честера.

В табл. 20 приведены результаты расчетов коэффициентов корреляции между отношениями Me/Mn в конкрециях и вмещающих осадках профиля, а также с дополнительными данными по Индийскому океану и Черному морю. Один из вариантов расчета графически показан на рис. 18. Полученные данные достаточно убедительно подтверждают сделанные нами предположения и показывают, что содержание микроэлементов группы Mn в конкрециях зависит от их концентрации во вмещающих осадках, что микроэлементы попадают в конкреции в составе гидратированной двуокиси Mn, поскольку отношение Me/Mn в конкрециях определяется величиной этого отношения во вмещающих конкреции осадках. Достаточно хорошо выраженная зависимость содержания Ti, Zr от содержания Fe в конкрециях (см. табл. 8, рис. 14,*а*), достаточно близкие коэффициенты концентрирования и стягиваемости (см. табл. 16) дают основания полагать, что микроэлементы группы Fe также попадают в конкреции в составе аморфной гидроокиси железа и отношения Me/Fe в конкрециях наследуют отношения реакционноспособных форм этих элементов во вмещающих осадках.

Однако для элементов группы железа, как и для него самого, нельзя оперировать валовым содержанием в осадках. Здесь для выявления корреляции между соотношением элементов в осадках и конкрециях необходимо пользоваться данными по содержанию реакционноспособных форм в осадках. Для конкреций, по-видимому, можно использовать валовые концентрации элементов. Такого рода иссле-

	r					
	Ni/Mn	Co/Mn	Cu/Mn	Mo/Mn	Tl/Mn	As/Mn
	0,20	0,43	0,18	0,33	0,20	0,68
	0,42	0,65	0,20	–	–	–
	0,55	0,71	0,63	0,60	–	0,37



Р и с. 19. Зависимость отношений Ti/Fe (*а*) и Zr/Fe (*б*) в конкрециях и реакционноспособной части вмешающих осадков профиля

В скобках указаны коэффициенты корреляции с учетом данных для конкреций и осадков окраин Северо-Западной котловины (темные точки)

дование было проведено М.А. Глаголевой и И.И. Волковым. Реакционноспособные формы Ti и Zr в осадках, так же как и Fe, были определены сернокислотным методом (3 N H_2SO_4 на холоду). Было установлено, что отношение Zr/Fe в реакционноспособных формах в осадках профиля, вмещающих конкреции, изменяется от 0,9 до $7{,}4 \cdot 10^{-3}$ (среднее $3{,}8 \cdot 10^{-3}$). Аналогичное отношение валовых содержаний в конкрециях колеблется от 1,1 до $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ (среднее 4,3). Таким образом, отношения Zr/Fe в реакционноспособной части вмещающих осадков и конкрециях практически совпадают. Из рис. 19 видно, что между отношениями Zr/Fe в осадках и конкрециях наблюдается хорошо выраженная корреляция (r = 0,67), это позволяет заключить, что это отношение в конкрециях наследовано от вмещающих осадков.

Для отношения Ti/Fe в конкрециях и в реакционноспособной части осадков картина получается более сложная. Если в реакционноспособной части осадков отношение Ti/Fe изменяется от 1,0 до $8{,}3 \cdot 10^{-2}$ (среднее 4,0), то в конкрециях – от 3,9 до 17,1 (среднее 9,1), т.е. это отношение в конкрециях в среднем более чем в два раза выше. Обратный случай, когда отношение элементов в осадках выше, чем в конкрециях, мы наблюдали ранее на примере отношений Cu/Mn и Tl/Mn (см. табл. 19, рис. 18). Выяснение причины таких аномалий требует специального исследования. Тем не менее из данных рис. 19 видно, что для осадков и конкреций профиля между отношениями Ti/Fe существует явная корреляция (r = 0,35 для 36 проб). На рис. 19 пунктиром выделена область конкреций и осадков окраин Северо-Западной котловины профиля (ст. 6165–6177), которые несколько ухудшают наблюдаемую взаимосвязь. Расчет коэффициента корреляции без учета этих станций дает величину r = 0,61 для 25 проб. Причины отклонений, наблюдаемых для отношения Ti/Fe в реакционноспособной части осадков и в конкрециях, в настоящее время изучаются.

Приведенный фактический материал о взаимосвязи химического состава конкреций и реакционноспособной части осадков показывает, что формирование рудной составляющей конкреций как в отношении группы Mn, так и в отношении группы Fe происходит за счет аморфной гидрогенной части осадков.

ПРИЧИНЫ, ВОЗРАСТ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА

Изложенный выше материал, полученный при изучении железо-марганцевых конкреций трансокеанского профиля, показывает, что в осадках Тихого океана формируются конкреции двух типов. Конкреции первого типа, формирующиеся в окраинных частях океана, в областях гемипелагических осадков и глин переход-

ного типа по составу и механизму образования приближаются к конкрециям мелководных морей. Второй тип конкреций формируется в пелагических осадках океана. Это типичные океанские образования, не имеющие аналогов в других водоемах.

Механизм образования конкреций в окраинных переходных осадках океана, имеющих под сравнительно тонким верхним окисленным слоем мощный восстановленный слой, был подробно описан ранее при изучении конкреций Черного моря [Волков, Севастьянов, 1968]. Суть его заключается в следующем. Первой обязательной стадией конкрециеобразования является диагенетическое перераспределение элементов между более глубокими восстановленными и поверхностными окисленными слоями осадков. В применении к осадкам профиля данный процесс подробно описан в предыдущей главе. Как показано выше, результатом этого процесса является обогащение – в некоторых случаях значительное – верхнего окисленного слоя осадков Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, P, As и другими элементами. Реакционноспособные формы этих элементов в верхнем окисленном слое находятся в составе свежеосажденных, реакционноспособных гидроокисей железа и марганца. Поскольку высокий окислительно-восстановительный потенциал окисленного слоя осадков делает невозможным существование в иловой воде заметных концентраций двухвалентных Fe и Mn, а величины произведений растворимости гидроокиси трехвалентного железа и гидратированной двуокиси четырехвалентного марганца чрезвычайно малы, то содержание Mn^{4+} и Fe^{3+} в иловой воде также ничтожны и миграция этих элементов в пределах окисленного слоя возможна только в коллоидной форме (в виде гидроокисей). Второй стадией образования конкреций в этих осадках является диагенетическое перераспределение внутри окисленного слоя коллоидных аморфных гидроокисей Fe и Mn, содержащих в своем составе микроэлементы, с образованием стяжений и конкреций. Диффузия коллоидов в окисленном слое обусловливается наличием постоянного градиента концентрации коллоидных частиц и, видимо, электростатическим взаимодействием разнозаряженных коллоидов с активными (и тоже имеющими заряд) центрами стягивания и кристаллизации. Таким образом, вторая стадия – это сумма процессов стягивания, дегидратации и последующей кристаллизации аутигенных коллоидных гидроокисей железа и марганца. Процесс кристаллизации коллоидов термодинамически предопределен: запас свободной поверхностной энергии коллоидов при кристаллизации трансформируется в энергию кристаллической решетки минералов конкреций. Описанный механизм образования конкреций для переходных осадков океана принимается в настоящее время многими исследователями [Страхов и др., 1968; Безруков и др., 1976; Страхов, 1976а, б].

Приведенный выше материал, показывающий хорошо выраженную, имеющую генетический характер взаимосвязь конкреций с вмещающими осадками, позволяет нам 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 марганца и железа, находящихся в верхнем слое осадков и содержащих в своем составе связанные с ними микроэлементы. Однако и в пелагиали океанов этот процесс, имеющий диагенетическую постседиментационную природу, является второй стадией рудообразования. Первой стадией – предпосылкой последующего образования конкреций – является процесс накопления в глубоководных пелагических осадках океана в первую очередь таких элементов, как Mn, Ni, Co, Cu, Mo, а также, хотя и в меньшей степени, Fe, As, Ti, Zr [Страхов и др., 1973; Волков и др., 1974б; Страхов, 1976; Глаголева, 1979]. Реакционноспособные формы указанных элементов, участвующие в образовании конкреций, находятся в пелагических красных глинах океана в составе аморфных гидроокисей железа и марганца в коллоидной форме. В отличие от осадков переходной зоны океанов и осадков мелководных морей обогащение указанными элементами пелагических осадков, в которых формируются типично океанские конкреции, имеет не диагенетическую, а седиментационную природу и вызвано спецификой пелагического океанского осадкообразования [Страхов и др., 1968; 1973; Страхов, 1976а].

В силу указанных различий конкреции переходной зоны океанов как рудные образования справедливо назвать чисто диагенетическими, а конкреции пелагиали океанов – седиментационно-диагенетическими.

Существует и широко распространена иная трактовка, или гипотеза, механизма образования железо-марганцевых конкреций в современных осадках морей и океанов [Безруков и др., 1976; Goldberg, Arrenius, 1958; Goldberg, 1961; Arrenius, Mero, Korkish, 1964; Crerar, Barnes, 1964; Bonatti, Nayudu, 1965]. Согласно этой гипотезе, образование конкреций происходит в результате взаимодействия марганца, находящегося в растворе наддонной океанской воды в виде иона Mn^{2+}, с активными поверхностями осадков дна, адсорбции его этими поверхностями, последующего окисления до четырехвалентного состояния и гидролитического превращения в гидратированную двуокись марганца или δ-MnO_2 (бернессит). Железо, находящееся в наддонной воде в виде коллоидов гидроокиси ($Fe(OH)_3$), также осаждается 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 связи с образованием пелагических океанских конкреций. Однако его привлекают, делая универсальным, и для образования конкреций в мелководных морях и озерах [Варенцов, Блажчишин, 1970; Варенцов, 1975]. Этот механизм мы называем седиментационным.

Химизм происходящих процессов схематически весьма несложен. В основе лежат реакции окисления и гидролиза железа и марганца

$$2Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 + 5H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 4H^+, \quad (1)$$

$$Mn^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2OH^- \rightarrow MnO(OH)_2 \rightleftarrows H_2MnO_3. \quad (2)$$

Выше было показано, что гидроокись железа сравнительно быстро стареет, дегидратируется, превращается в гидрогетит и гетит и в значительной степени теряет реакционную способность

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O.$$

Гидратированная двуокись марганца, обладающая амфотерными свойствами, может рассматриваться как марганцеватистая кислота, способная образовывать соли-манганиты. При взаимодействии H_2MnO_3 и Mn^{2+} образуется марганцевая соль марганцеватистой кислоты, катион которой значительно легче окисляется, чем ион Mn^{2+}, находящийся в растворе (поэтому эту реакцию часто называют автокаталитической):

$$Mn^{2+} + H_2MnO_3 \rightarrow MnMnO_3 + 2H^+,$$

$$MnMnO_3 + \tfrac{1}{2}O_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2MnO_3.$$

При взаимодействии марганцеватистой кислоты и других одно- и двухвалентных катионов 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 марганца 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 этих 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, то процесс формирования 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 при взаимодействии гидроокиси железа и растворимых фосфатов, арсенатов, ванадатов и вольфраматов также химически достаточно хорошо изучено. В результате этих процессов формируется железистая составляющая пелагических осадков и конкреций.

Описанные выше процессы, начиная с окисления Fe и Mn, протекают при наличии влаги и кислорода 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 и Mn 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+} (реакция (2)) сильно ускоряется, если образуется частица гидрозакиси марганца $Mn(OH)_2$, если марганец сорбируется на поверхности частиц взвеси, будь то гидратированная двуокись марганца, гидроокись железа или глинистое вещество, и если 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 железа и марганца 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 сопоставима со "временем жизни" Fe и Mn в океане, составляющим для Fe сотни, а для Mn тысячи лет [Виноградов, 1967; Goldberg, 1961]. Учитывая чрезвычайно низкие абсолютные скорости осадконакопления в пелагиали океанов, процессы окисления Mn^{2+} и взаимодействия гидроокисей железа и марганца с растворами морской воды, а следовательно, и обогащения их микроэлементами продолжаются и после осаждения их 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 гидроокисей марганца с растворами наддонной воды сопоставимо с "временем жизни" в океане, для гидроокиси железа оно значительно превышает "время жизни".

По существу, и седиментационно-диагенетический и седиментационный механизмы формирования конкреций используют одни и те же химические процессы. Принципиальная разница только в том, где и когда происходят эти процессы. 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 сформированных, но продолжающих рост конкрециях.

По седиментационно-диагенетическому механизму, как мы его понимаем, формирование рудной составляющей конкреций начинается в водной толще с образования гидроокисей железа и марганца. В ходе медленной и потому продолжительной седиментации гидроокиси обогащаются микроэлементами, этот процесс (и образование гидроокисей, и обогащение микроэлементами) продолжается как постседиментационный на всей поверхности пелагических осадков в активном слое. По мере увеличения концентрации коллоидных частиц гидроокисей в осадках происходит их собирательная кристаллизация с образованием конкреций и параллельно образованию конкреций на их поверхности также происходят процессы окисления Mn^{2+} и извлечения 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.

Следует сказать, что в последнее время при рассмотрении источников Mn и Fe в процессе образования конкреций пелагических областей океана привлекаются данные по иловым водам [Hartmann et al., 1975; Calvert, Price, 1977; Gundlach et al., 1978; Hartmann, Müller, 1979]. Известно, что концентрации Mn, Fe, Ni, Cu и других элементов в иловых водах пелагических красных глин в несколько раз выше, чем в наддонной воде [Пушкина и др., 1977; (см. также гл. IV); Presley et al., 1967;

Hartmann, Müller, 1979]. По этому гипотетическому механизму существующий градиент концентраций вызывает диффузию Fe, Mn и других элементов в граничный слой осадки–наддонная вода и их стягивание в конкреции. В этом механизме еще много неясного, так как неизвестны химические формы, в которых Mn и другие элементы находятся в растворах иловых вод. Кроме того, значительно отличаются абсолютные концентрации элементов, приводимые разными исследователями для микроэлементов в иловых водах пелагических океанских осадков. Поэтому обсуждать геохимическое значение этого механизма в настоящее время трудно.

Ни одна из предлагаемых в настоящее время гипотез механизма формирования конкреций в пелагических осадках не принимает во внимание, не объясняет и не сможет объяснить прерывистость процессов железо-марганцевого рудообразования в океанах. Известно, что основная масса рудных конкреций, корок, всякого рода обрастаний и инкрустаций сосредоточена на поверхности пелагических осадков дна. Встречаемость конкреций в толще пелагических красных глин много реже. К примеру, на изучаемом трансокеанском профиле в толще отложений конкреции встречены только в одной колонке (ст. 623) из 15, где осадки представлены глубоководными пелагическими глинами. На этой станции, кроме поверхностного, наблюдаются еще 3 горизонта в толще отложений, где встречены конкреции. Между ними располагаются слои осадков от 20 до 170 см, не содержащие конкреций. Примерно такая же картина получается по данным, приводимым Меро [1969]. Но ведь даже 20 см пелагических осадков при абсолютной скорости осадконакопления ~ 1 мм/1000 лет и менее – это периоды в сотни тысяч лет, когда конкрециеобразование отсутствовало. В остальных колонках красных глин профиля, где конкреции встречены только на поверхности, они не образовывались в течение миллионов лет.

Между тем данные по геохимии пелагических красных глин показывают, что их химический состав и физико-химическая обстановка осадконакопления практически не изменялись в течение последних миллионов лет [Глаголева, 1979; см. также гл. II]. Более того, в осадках центральных областей Северо-Западной и Северо-Восточной котловин океана, по данным М.А. Глаголевой, в нижних горизонтах колонок наблюдается увеличение содержания Mn и элементов его группы, что, казалось бы, должно благоприятствовать образованию конкреций. Однако там они отсутствуют. По данным Честера [Chester, Hughes, 1969], содержание Mn и других элементов в виде реакционноспособных аморфных гидроокисей по вертикали красных глин также практически не изменяется. Таким образом, если исходным веществом для образования конкреций являются аморфные гидроокиси железа и марганца, а образование конкреций объясняется физико-химическими свойствами коллоидных частиц, то по условиям, наблюдаемым в толще пелагических красных глин, формирование их должно было бы происходить непрерывно и постоянно. В этом случае красные глины океана должны быть "нашпигованы" конкрециями на всю изученную толщу. В действительности мы этого не наблюдаем.

К аналогичному выводу приводит анализ 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 [Пушкина и др., 1977; Presley et al., 1967; Hartmann, Müller, 1969]. Если Fe, Mn и другие металлы 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 иловых вод, должен действовать непрерывно и мы должны были бы наблюдать постоянное образование конкреций и непрерывное распределение их в толще пелагических окисленных осадков.

Если микроэлементный состав, физико-химические характеристики (Eh, pH) океанской воды, содержание и формы нахождения микроэлементов в наддонной воде в течение последних миллионов лет постоянны, то нельзя предполагать, 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 окисли-

тельная среда и современный слабощелочной режим pH. Во всяком случае, изученная толща красных глин мощностью до 8–10 м, обогащенная Mn, Ni, Co, Cu, Mo и другими элементами именно в силу действия этого механизма, показывает, что он "работал" в океане в течение последних миллионов лет повсеместно. Таким образом, и физико-химический седиментационный механизм, предлагаемый для образования конкреций пелагиали в настоящее время, при стабильной геохимии современного океана должен был обеспечивать непрерывное и постоянное образование железо-марганцевых конкреций во всей изученной толще пелагических красных глин.

Прерывистость и периодичность процесса железо-марганцевого рудообразования в океане не отрицает предлагаемых механизмов формирования конкреций, но указывает, что требуются еще какие-то условия для его реализации, которые создаются в океане также периодически и редко. В противном случае в красных глинах образуются только микроконкреции, рассеянные повсеместно как на поверхности, так и в толще осадков, но абсолютные массы рудных элементов, заключенные в них, незначительны по сравнению с осадками в целом (см. табл. 2). В случае условий, благоприятных для интенсивного рудообразования, ситуация, наблюдаемая в осадках океана, совершенно иная. Как было показано выше (табл. 16), абсолютные массы элементов, заключенные в конкрециях, весьма существенны для всех элементов, а для марганцевой подгруппы даже преобладают над массами, рассеянными во вмещающих осадках.

По мнению Н.М. Страхова [1976а,б], условия (или особенности) образования железо-марганцевых 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. Геохимический фон осадков, 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, "что предварительное концентрирование Fe и Mn в илах не играет решающей либо даже значительной роли в формировании рудных концентраций стяжений, как это казалось автору раньше [Страхов, 1968]" [Страхов, 1976б]. 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. 21, где приведены результаты пересчета абсолютных масс Mn и Fe (суммарно для конкреций и вмещающего слоя осадков) на исходное содержание элементов в осадках для разреза Гавайские острова–Мексика. Расчет проведен для вмещающего слоя осадков различной мощности – от 1 см до мощности изохроничного слоя, отвечающего времени осадкообразования 100 000 лет.

Как известно, содержание всех изучаемых элементов по вертикали красных глин на указанном разрезе изменяется мало, причем эти изменения наблюдаются (за исключением ст. 655) в нижних горизонтах колонок, начиная со 100–200 и даже 300 см под поверхностью дна. Так что содержание в поверхностном слое красных глин близко к средневзвешенному содержанию по всей изученной нами мощности [Глаголева, 1979]. В табл. 21 это содержание показано в графе "Наблюдаемое содержание". Как видно из таблицы, исходное содержание элементов даже для максимальной мощности вмещающих осадков (изохроничный слой) всегда выше, чем остаточное или наблюдаемое в настоящий момент. Видна разница между Mn и Fe в ходе формирования конкреций, исходные содержания Mn в осадках несоизмеримо возросли по сравнению с Fe. Учитывая величины коэффициентов стягиваемости (см. табл. 16), приходим к выводу, что таким образом будут отличаться по росту исходных содержаний все элементы группы Mn от элементов группы Fe. Это показано в табл. 22.

Таблица 21

Исходное содержание Fe и Mn в осадках с учетом массы элементов, заключенных в конкрециях

Номер станции	Абсолютная скорость осадконакопления, мм/1000 лет	Продуктивность конкреций, кг/м²	Mn				
			Наблюдаемое содержание, %		Исходное содержание при стягивании из слоя, %		
			конкреции	осадки	изохронный слой	3 см	слой 1 см
655	5	12	18,73	1,21	1,49	4,90	9,00
675	2	5,4	26,12	1,50	1,94	4,14	8,01
653	1	8,6	23,70	0,76	2,00	4,44	9,12
651	0,5	4,6	26,56	0,52	1,99	2,91	6,57
649	0,5	0,9	25,27	0,78	1,08	1,28	2,21
647	0,5	1,0	28,53	0,54	0,91	1,15	2,29
645	0,5	2,0	20,37	0,66	1,17	1,50	2,98
643	0,5	4,0	18,65	0,60	1,51	2,07	4,40

Таблица 21 (окончание)

Номер станции	Абсолютная скорость осадконакопления, мм/1000 лет	Продуктивность конкреций, кг/м²	Fe				
			Наблюдаемое содержание, %		Исходное содержание при стягивании из слоя, %		
			конкреции	осадки	изохронный слой	3 см	слой 1 см
655	5	12	15,02	5,81	5,92	7,75	9,90
675	2	5,4	8,41	6,42	6,46	6,63	6,95
653	1	8,6	9,31	5,39	5,61	6,02	6,82
651	0,5	4,6	7,25	5,39	5,50	5,56	5,82
649	0,5	0,9	8,32	5,54	5,58	5,60	5,71
647	0,5	1,0	6,80	5,78	5,79	5,80	5,84
645	0,5	2,0	8,76	5,81	5,89	5,94	6,16
643	0,5	4,0	13,67	6,41	6,78	7,01	7,94

Приводимые в табл. 21 и 22 результаты 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 его группы должно быть весьма значительным, в то время как группа железа повышает концентрации только в небольшой степени. На фоновом содержании элементов, наблюдаемом по всей толще колонок пелагических красных глин, формируются только микроконкреционные эмбриональные стяжения, абсолютные массы которых в осадках незначительны.

Если указанное условие является обязательным для интенсивного рудообразования в океане, то период, в течение которого оно происходит, должен быть достаточно определенным по времени. Поскольку в настоящий момент мы находим рудные концентрации конкреций на поверхности осадков как в пелагиали с низкими скоростями, так и в окраинах пелагиали с достаточно высокими скоростями осадконакопления (до 2–5 мм/1000 лет), естественно предположить, что конкрециеобразование продолжается в настоящее время. Задача состоит в определении времени начала современного периода рудообразования в океанах и в объяснении причин увеличения поставки рудообразующих компонентов в океанские осадки или причин повышения концентрации их в осадках пелагиали.

Таблица 22

Исходное содержание элементов в осадках с учетом их массы, заключенной в конкрециях

Элемент		Ст. 655	675	653	651	649	647	645	Ст. 643
Fe	I	5,81	6,42	5,39	5,39	5,54	5,78	5,81	6,41
	II	9,90	6,95	6,82	5,82	5,71	5,84	6,16	7,94
	III	7,75	6,63	6,02	5,56	5,60	5,80	5,94	7,01
	IV	5,92	6,46	5,61	5,50	5,58	5,79	5,89	6,78
Ti	I	0,48	0,45	0,51	0,49	0,57	0,59	0,95	0,77
	II	0,54	0,42	0,50	0,46	0,57	0,58	0,91	0,87
	III	0,51	0,44	0,51	0,48	0,57	0,59	0,94	0,81
	IV	0,48	0,45	0,51	0,48	0,57	0,59	0,94	0,80
Zr	I	292	252	238	256	265	293	284	281
	II	438	310	399	299	269	299	306	407
	III	361	275	309	273	266	295	292	330
	IV	295	256	262	267	266	295	289	312
V	I	92	100	86	105	74	103	97	124
	II	291	181	233	175	91	119	129	180
	III	186	133	151	133	80	109	109	148
	IV	98	105	108	123	78	107	104	139
W	I	23	41	26	27	30	30	31	31
	II	57	54	50	49	38	36	44	49
	III	39	46	36	36	33	32	36	38
	IV	24	42	30	32	32	31	34	35
Mn	I	1,21	1,50	0,76	0,52	0,78	0,54	0,66	0,60
	II	9,00	8,01	9,12	6,57	2,21	2,29	2,98	4,40
	III	4,90	4,14	4,44	2,91	1,28	1,15	1,50	2,07
	IV	1,49	1,94	2,00	1,99	1,08	0,91	1,17	1,51
Ni	I	247	428	188	167	274	154	126	333
	II	2911	3480	4748	3243	979	901	1238	1535
	III	1509	1664	2196	1383	518	414	528	799
	IV	340	632	867	925	422	311	372	622
Co	I	99	94	100	89	113	82	79	122
	II	842	427	1080	764	259	210	315	675
	III	451	229	532	356	164	127	159	337
	IV	125	116	246	255	144	109	131	255
Cu	I	310	509	302	311	288	308	328	498
	II	1514	2664	2794	2544	825	1019	1124	1288
	III	881	1382	1399	1194	474	555	616	804
	IV	350	653	673	861	400	458	504	688
Mo	I	4,8	17,3	5,5	5,9	6,3	5,5	5,5	4,2
	II	91,6	127,0	107,8	99,4	29,4	33,4	39,8	44,8
	III	45,9	63,3	50,5	42,9	14,3	15,2	17,9	19,9
	IV	7,8	27,1	20,7	29,0	11,2	11,4	13,1	14,0
Tl	I	1,3	1,2	1,3	1,2	2,5	1,1	2,9	1,0
	II	27,4	39,3	20,9	11,7	8,6	9,8	12,2	18,1
	III	13,7	16,6	9,9	5,4	4,6	4,2	6,3	7,6
	IV	2,2	3,7	4,2	3,8	3,8	3,0	5,0	5,1
As	I	19,2	10,7	11,5	15,4	12,3	17,9	13,8	17,8
	II	139,2	19,6	47,8	54,6	22,6	23,9	28,9	51,5
	III	76,0	14,3	27,5	30,9	15,9	20,0	19,3	30,9
	IV	23,3	11,3	16,9	25,1	14,5	19,2	17,1	25,9

Примечание. Содержание Fe, Ti, Mn – в %, остальные элементы – в 10^{-4} %. I – наблюдаемое (остаточное) содержание в осадках. Исходное содержание элементов в осадках с учетом их массы в конкрециях при стягивании из слоя: II – 1 см, III – 3 см, IV – из изохронического слоя (100000 лет).

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 на профиле меньше времени формирования изохроничного слоя осадков (100 000 лет). Как видно из табл. 1 и 21, в восточной части профиля на поверхности окисленных отложений (ст. 653, 655 и 675) с повышенными скоростями осадкообразования по сравнению с западной частью (зона IVБ, ст. 643–651) наблюдается максимальная продуктивность и конкреции здесь максимальных размеров (до 10 см диаметром).

Поскольку в окислительных условиях пелагических осадков невозможно представить механизм перераспределения элементов по вертикали, в результате которого рудообразующие элементы подавались бы из толщи осадков к поверхности, мы должны принять, что конкреции образуются за счет того слоя осадков, в котором они залегают. Если предположить, что питающим конкреции слоем осадков служит слой, равный радиусу конкреций, то для крайней ст. 655 он составит 5 см, предельным будет слой, равный диаметру конкреции, т.е. 10 см. При скорости осадкообразования 5 мм/1000 лет указанные слои соответствуют возрасту 10 000 и 20 000 лет. Последняя цифра является предельной, поскольку конкреции целиком в осадок не погружены.

Всякое иное толкование возраста современного рудообразования в океане приводит к тупиковым ситуациям и встречает противоречия. Так, если взять для аналогичных расчетов одну из станций зоны 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 (да и 675) не могут находиться на поверхности, а должны быть погребены под слоем осадков 20–40 см. С другой стороны, если время современного рудообразования принять, как указано выше, 10–20 тыс. лет, то в осадках зоны IVБ со скоростью осадконакопления 0,5 мм/1000 лет этому времени 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 гемипелагических и переходных осадков океана к эвпелагическим глинам (в приложении к разрезу Гавайские острова–Мексика) конкреции окраин пелагиали будут иметь бо́льшие скорости роста (ст. 655, 653 до 5 мм/1000 лет), чем конкреции зоны IVБ (от долей миллиметра до 2,5 мм/1000 лет).

Приводимые нами возраст океанских железо-марганцевых конкреций и скорости их роста находятся в противоречии с большинством данных, полученных изотопными методами. С другой стороны, они хорошо согласуются со скоростями и возрастом конкреций, которые дает радиевый метод [Николаев, Ефимова, 1963; Kurbatov, 1935; Petterson, 1943], а также с выводами В.В. Чердынцева и др. [1971] и К. Лалу [Lalou et al., 1972, 1973а,б, 1976], внимательно анализировавших изотопные данные для конкреций океана.

Приведенное выше время начала современного рудообразования в осадках океана (10 000 лет) соответствует голоцену. Увеличение концентрации рудных элементов в пелагических осадках океана в послеледниковое время есть следствие планетарных климатических изменений и может быть объяснено двояким образом. Первый – увеличение поставки в океан рудных элементов в реакционноспособной форме. Этот путь маловероятен, так как механизм речного терригенного стока (основного источника главных рудных элементов) сбалансирован таким образом, что химическая и механическая денудации материала на водосборах взаимосвязаны, и увеличение поставки в океан элементов в растворенной форме предполагает еще более сильное увеличение взвешенного обломочного осадочного материала [Страхов, 1962] и не может поэтому дать абсолютного обогащения отложений геохимически подвижными элементами. Что касается вулканогенно-эксгалятивного источника поставки геохимически подвижных элементов, то в этом случае он вообще не может обсуждаться, так как, во-первых, он локален, а во-вторых, действует в океане в течение значительного времени [Страхов, 1974а], однако, как мы видим, интенсивного рудообразования обеспечить не может.

Второй путь – уменьшение в океане абсолютных скоростей осадкообразования в последние 8000 лет голоцена после полной ликвидации материкового оледенения, приведшей к резкому уменьшению гидродинамики речного стока, что должно привести к уменьшению количества взвешенного материала, сносимого реками, и вследствие этого к увеличению относительной роли растворов в формах миграции элементов [Волков, 1975]. Для пелагических осадков Тихого океана уменьшение абсолютных скоростей осадконакопления в голоцене не отмечено, да это и сравнительно трудно сделать, поскольку здесь голоценовая история ограничена поверхностными 5–10 мм. Но для осадков экваториальной Атлантики зафиксировано радиоуглеродным методом резкое уменьшение (в 3 раза) скоростей осадкообразования, происшедшее 11 000 лет назад [Broecker et al., 1959, 1960]. Такие же данные получены для морей: для Черного моря – результаты исследований экспедиции "Атлантис II" [Ross, Degens, MacIlvaine, 1970; Degens, Ross, 1972], для Каспийского – работы Лебедева и др. [1973].

Одновременно было установлено, что верхние голоценовые осадки 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, обогащения их Mn не происходит, но все элементы марганцевой группы (Cu, Co, Ni, Mo) и другие геохимически подвижные элементы обогащают верхние голоценовые слои глубоководных осадков.

Можно предположить, что в результате уменьшения поставки взвешенного осадочного материала в океан скорости осадконакопления уменьшатся, а степень дифференциации его возрастет, что и приведет к увеличению содержания геохимически подвижных рудных элементов в пелагических осадках до концентраций, необходимых для интенсивного рудообразования.

В ледниковые периоды материковое оледенение развивалось симметрично в северном и южном полушариях 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 железо-марганцевом 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.

ЛИТЕРАТУРА

Алекин О.А. Химия океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1966.

Алесковский В.Б. Концентрирование и определение микроэлементов. Л.: Госхимиздат 1958. Вып. 2.

Андрущенко П.Ф. Минеральный состав и текстуры железо-марганцевых конкреций. – В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976.

Андрущенко П.Ф., Градусов Б.П. Ерощев-Шак В.А., Яшина Р.С., Борисовский С.Е. Состав и строение метаморфизованных железо-марганцевых конкреций, жильных новообразований гидроокислов марганца и вмещающих их осадков в южной котловине Тихого океана. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 1.

Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. Состав, строение и особенности образования железо-марганцевых конкреций Тихого океана. – В кн.: Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967.

Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. Текстура и минеральный состав железо-марганцевых конкреций южной части Тихого океана. – Океанология, 1969, т. 9, вып. 2.

Артемьев В.Е. Углеводы в водах и донных осадках океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Баас-Беккинг Л.Г., Каплан И.Р., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительного потенциала природных сред. – В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд-во Иностр. лит., 1963.

Бабинец А.Е., Митропольский А.Ю. Распределение микроэлементов в твердой фазе и поровых растворах донных осадков Черного моря. – В кн.: Проблемы поровых растворов в геологии. Минск: Наука и техника, 1973.

Базилевская Е.С. Химико-минералогическое исследование марганцевых руд. М.: Наука, 1976.

Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат, 1975.

Батурин Г.Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука, 1978.

Батурин Г.Н., Коченов А.В., Шимкус К.М. Уран и редкие металлы в колонках донных осадков Черного и Средиземного морей. – Геохимия, 1967, № 1.

Безруков П.Л. Общие черты осадкообразования в Тихом океане. – В кн.: Тихий океан. М.: Наука, 1970, кн. 2. Осадкообразование.

Безруков П.Л. Стратиграфическое положение и возраст железо-марганцевых конкреций. – В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976.

Безруков П.Л., Андрущенко П.Ф. Железо-марганцевые конкреции Индийского океана. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 7.

Безруков П.Л., Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф., Мурдмаа И.О., Зенкевич Н.Л. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана М.: Наука, 1976. (Тр. Ин-та океанологии АН СССР, т. 109).

Беляев С.С., Иванов М.В., Чеботарев Е.Н., Леин А.Ю. Распространение сапрофитных бактерий в различных типах донных осадков тропической зоны Тихого океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Беляев С.С., Финкельштейн З.И. Анаэробные газообразующие бактерии в грунтах Калифорнийского залива и прибрежных районов Тихого океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Блажчишин А.И. Минеральный состав донных осадков. – В кн.: Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976.

Бобровник Д.П., Янчук Э.А. Строение тодорокита, полученного в лабораторных условиях. – Минерал. сб. 1975, вып. 2, № 29.

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Романкевич Е.А. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.

Богоров В.Г. О количестве вещества в живых организмах Мирового океана. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1971.

Бордовский О.К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964.

Бруевич С.В. Биогенные элементы в грунтовых растворах Охотского моря. – Докл. АН СССР, 1955, № 3.

Бруевич С.В. К химии осадков Охотского моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1956, т. 17.

Бруевич С.В. Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов. – В кн.: Исследования по химии моря. М.: Наука, 1973. (Тр. Ин-та океанологии АН СССР, т. 63).

Бруевич С.В., Виноградова Е.Г. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия в связи с характеристикой грунтов. – Докл. АН СССР, 1940а, т. 27, № 6.

Бруевич С.В., Виноградова Е.Г. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия. – Докл. АН СССР, 1940б, т. 27, № 6.

Бруевич С.В., Зайцева Е.Д. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1964, т. 67.

Буткевич В.С. Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы – Тр. Мор. науч. ин-та, 1928, т. 3, вып. 3.

Бутузова Г.Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1969, № 4.

Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А., Волков И.И. Признаки эксгалятивной деятельности в донных осадках Тихого океана к югу от Калифорнии. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 6.

Бутузова Г.Ю., Лисицына Н.А,, Градусов Б.П. Глинистые минералы в осадках на профиле через Тихий океан. – Литол. и полезн. ископ., 1977, № 4.

Бусев А.И., Иванютин М.И. Потенциометрическое определение меди при помощи диэтилдитиофосфата никеля. – Журн. аналит. химии, 1956, т. 11, вып. 5.

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н., Быкова В.С., Павлова Г.А., Демина Л.Л. Физико-химическая характеристика осадков, биогенные элементы и бор в иловых водах северо-западной части Тихого океана. – В кн.: Комплексные исследования природы океана. М.: Изд-во МГУ, 1973, вып. 4.

Варенцов И.М. Геохимические аспекты формирования железо-марганцевых руд в современных шельфовых морях. – В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975.

Варенцов И.М., Блажчишин А.И. Формирование железо-марганцевых образований на дне Балтийского моря. – В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. Л.: ВСЕГЕИ, 1970.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967.

Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря. – Геохимия, 1962, № 10.

Волков И.И. Определение различных форм соединений серы в морских осадках. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959а, т. 33.

Волков И.И. О свободном сероводороде и сернистом железе в иловых отложениях Черного моря. – Докл. АН СССР, 1959б, т. 126, № 1.

Волков И.И. Распределение свободного сероводорода в осадках Черного моря. – Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 3.

Волков И.И. О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращений в осадках Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961а, т. 50.

Волков И.И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961б, т. 50.

Волков И.И. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в отложениях Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1964, т. 67.

Волков И.И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1973, т. 63.

Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море. – В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975.

Волков И.И. К вопросу о механизме формирования железо-марганцевых конкреций в современных осадках. – Геохимия, 1977, № 6.

Волков И.И. Железо-марганцевые конкреции. – В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. (Сер. Океанология).

Волков И.И., Жабина Н.Н. Определение свободной серы восстановлением до H_2S с помощью раствора хлорида двухвалентного хрома. – Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, № 8.

Волков И.И., Жабина Н.Н. Определение пиритной серы с помощью металлического хрома и раствора соли хрома (II). – В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1977.

Волков И.И., Логвиненко Н.В., Соколова Е.Г., Леин А.Ю. Гранулометрический состав и минералогия осадков. Родохрозит. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979.

Волков И.И., Остроумов Э.А. О формах соединений серы в иловых водах осадков Черного моря. – Геохимия, 1957, № 4.

Волков И.И., Остроумов Э.А. Распределение сульфатов в донных отложениях Тихого океана. – В кн.: Океанологические исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 2.

Волков И.И., Пилипчук М.Ф. Соединения серы в осадках кислородной зоны Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1966, № 1.

Волков И.И., Пилипчук М.Ф., Розанов А.Г., Соколов В.С. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Тирренского моря. – Геохимия, 1977, № 3.

Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н. Элементы группы органического вещества. Сера и селен. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979.

Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н., Фомина Л.С. Соединения серы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана. – В кн.: Биогеохи-

мия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Волков И.И., Розанов А.Г., Жабина Н.Н., Ягодинская Т.А. Сера в тихоокеанских осадках к востоку от Японии. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.

Волков И.И., Розанов А.Г., Соколов В.С. Окислительно-восстановительные процессы диагенеза в осадках северо-западной части Тихого океана. – В кн.: I Междунар. геохимич. конгр.: Осадочные процессы. М.: ВИНИТИ, 1973, т. IV. кн. 2.

Волков И.И., Розанов А.Г., Соколов В.С. Формы железа, марганца и серы в осадках Тирренского моря. – В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1975.

Волков И.И., Розанов А.Г., Ягодинская Т.А. Микроконкреции пирита в осадках Черного моря. – Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 1.

Волков И.И., Севастьянов В.Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. – В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968.

Волков И.И., Севастьянова Е.С., Ягодинская Т.А. Фосфор в осадках северо-западной части Тихого океана. – Геохимия, 1974а, № 9.

Волков И.И., Соколов В.С., Соколова Е.Г., Пилипчук М.Ф. Редкие и рассеянные элементы в осадках северо-западной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1974б, № 2.

Волков И.И., Соколова Е.Г. Геохимия селена в осадках Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1976, № 1.

Волков И.И., Тихомирова А.А. Формы железа в донных отложениях кислородной зоны Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1966, № 4.

Волков И.И., Фомина Л.С. Редкоземельные элементы в осадках и марганцевых конкрециях океана. – Литол. и полезн. ископ., 1967, № 5.

Волков И.И., Фомина Л.С. Роль сульфидов железа в накоплении микроэлементов в осадках Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 2.

Волков И.И., Фомина Л.С. Новые данные по геохимии редкоземельных элементов в осадках Тихого океана. – Геохимия, 1973, № 11.

Волков И.И., Фомина Л.С., Ягодинская Т.А. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана на разрезе атолл Уэйк – побережье Мексики. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Волков И.И., Ягодинская Т.А. Переходная группа элементов. Фосфор, редкоземельные элементы и иттрий. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979.

Габе Д.Р., Гальперин А.М. К вопросу о развитии микрозонального профиля в отсутствие микрофлоры. – В кн.: Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд. М.; Л.: Наука, 1964.

Габе Д.Р., Рабинович В.А. Физико-химические условия развития Metallogenium Perf. в илу. – В кн.: Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд. М.; Л.: Наука, 1964.

Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М.: Недра, 1973.

Геодекян А.А., Троцюк В.Я., Марина М.М. Органический углерод в подводной стратисфере. – В кн.: Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1978.

Гершанович Д.Е., Горшкова Т.И., Конюхов А.И. Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.

Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. – В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

Глаголева М.А. Закономерности изменения химического состава железо-марганцевых конкреций в осадках северо-западной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.

Глаголева М.А. Элементы железо-марганцевой группы. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979.

Глаголева М.А., Волков И.И., Соколов В.С., Ягодинская Т.А. Химические элементы в осадках Тихого океана на разрезе от Гавайских островов до побережья Мексики. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 5.

Глаголева М.А., Коннов В.А., Парахони Ю.П., Ягодинская Т.А. Химические элементы в осадках северо-восточной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1976, № 6.

Глаголева М.А., Туровский Д.С. К геохимии осадков Каспийского моря. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 1.

Горшкова Т.И. Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива – Тр. ВНИРО, 1955, т. 31, вып. 1.

Горшкова Т.И. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря. – Докл. АН СССР, 1957, т. 113, № 4.

Горшкова Т.И. Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива. – В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука, 1970.

Гущенко И.И. Состав молодых континентальных вулканических толщ и условия выноса группы железа. – В кн.: Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые. М.: Наука, 1965.

Емельянов Е.М., Власенко Н.Б. Концентрации растворенных форм Fe, Mn и Cu в морских поровых водах бассейна Атлантического океана. – Геохимия, 1972, № 10.

Жабина Н.Н., Демидова Т.П., Морозов А.А. Соединения серы в осадках Сомалийской котловины Индийского океана. – Геохимия, 1979, № 12.

Зайцева Е.Д. Биогенные элементы в грунтовых растворах Берингова моря. – Докл. АН СССР, 1954а, т. 98, № 6.

Зайцева Е.Д. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Берингова моря. – Докл. АН СССР, 1954б, т. 99, № 2.

Зайцева Е.Д. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря. – В кн.: К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

Зайцева Е.Д. Биогенные элементы. – В кн.: Тихий океан. М.: Наука, 1966, ч. 2. Химия Тихого океана.

Залманзон Э.С. Определение форм некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин. Формы железа. – В кн.: Методы изучения осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1957а, т. 2.

Залманзон Э.С. Методы определения малых элементов. – В кн.: Методы изучения осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1957б, т. 2.

Залманзон Э.С., Страхов Н.М. Задачи химического изучения осадочных пород и принципы их рационального анализа. – В кн.: Методы изучения осадочных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1957, т. 2.

Иванов М.В. Распространение и геохимическая деятельность бактерий в осадках океана. – В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. (Сер. Океанология).

Иванов М.В., Леин А.Ю., Кашпарова Е.В. Интенсивность образования восстановленных соединений серы в осадках Тихого океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Кобленц-Мишке О.И., Волковинский В.В., Кабанова Ю.Г. Первичная продукция планктона Тихого океана. – В кн.: Программа и методика изучения биоценозов водной среды. М.: Наука, 1967.

Кондрашов Ю.Д. О взаимных переходах разновидностей двуокиси марганца. – Журн. неорг. химии, 1957, т. 2, вып. 12.

Кондрашов Ю.Д., Заславский А.И. Структура модификации двуокиси марганца. – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1951, т. 15, № 2.

Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. М.: Наука, 1970.

Кузнецов Ю.В. Радиохронология океана. М.: Атомиздат, 1976.

Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.

Лебедев Л.И., Моев Е.Г., Бордовский О.К., Куликова Л.С. Осадки Каспийского моря. М.: Наука, 1973.

Леин А.Ю. Гранулометрический состав и минералогия осадков. Сульфиды. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979.

Леин А.Ю., Кудрявцева А.И., Матросов А.Г., Зякун А.М. Изотопный состав соединений серы в осадках Тихого океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Лисицын А.П. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря. – Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2.

Лисицын А.П. Скорость современного осадконакопления в океанах. – Океанология, 1971, т. 11, вып. 6.

Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. Количественное распределение осадочного материала. М.: Наука, 1974.

Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. Литолого-фациальные типы донных осадков. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979а.

Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. Элементы железо-марганцевой группы. Подгруппа элементов-гидролитов. – В кн.: Литология и геохимия осадков Тихого океана (трансокеанский профиль). М.: Наука, 1979б.

Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю., Волков И.И., Глаголева М.А., Соколов В.С. Влияние Гавайского вулканизма на осадкообразование. – В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975.

Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю., Дворецкая О.А. Литолого-фациальные типы донных осадков на профиле через Тихий океан. – Литол. и полезн. ископ., 1976, № 6.

Лисицына Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.

Логвиненко Н.В., Барков Л.К., Гонтарев Е.А. Состав и динамика современных донных осадков восточной части Финского залива. – Вестн. ЛГУ. Геол. и геогр., 1978, № 12.

Логвиненко Н.В., Волков И.И., Розанов А.Г. К вопросу о генезисе глауконита в осадках Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1975, № 2.

Логвиненко Н.В., Волков И.И., Соколова Е.Г. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 1.

Логвиненко Н.В., Огородников В.И. Современные осадки шельфа Чукотского моря. – Океанология, 1980, № 4.

Логвиненко Н.В., Сузюмов А.Е. О специфике внутриокеанического осадконакопления. – Сов. геол., 1975, № 3.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1962.

Меро Д. Минеральные богатства океана. М.: Прогресс, 1969.

Милло Ж. Геология глин. Л.: Недра, 1967.

Митропольский А.Ю., Ольштынский С.П. Особенности распределения микроэлементов в поровых растворах донных осадков тропической части Атлантического океана. – В кн.: Проблемы поровых

растворов в геологии. Минск: Наука и техника, 1973.

Мицкевич И.Н., Крисс А.Е. Микрофлора грунтов Перуано-Чилийской впадины в Тихом океане. – Микробиология, 1971, т. 40, вып. 1.

Мокиевская В.В. Марганец в воде Черного моря. – Докл. АН СССР, 1961, т. 137, № 6.

Мокиевская В.В. Методы определения железа в морской и иловой воде. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, т. 59.

Монин А.С. История Земли. Л.: Наука, 1977.

Николаев Д.С., Ефимова Е.И. К вопросу определения возраста железо-марганцевых конкреций Индийского и Тихого океанов. – Геохимия, 1963, № 7.

Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977.

Остроумов Э.А. Метод определения форм соединений серы в отложениях Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1953а, т. 7.

Остроумов Э.А. О формах соединений серы в отложениях Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1953б, т. 7.

Остроумов Э.А. Распределение марганца в донных отложениях Охотского моря. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 5.

Остроумов Э.А. Соединения серы в донных отложениях Охотского моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1957, т. 22.

Остроумов Э.А., Волков И.И. О формах соединений серы в донных отложениях Тихого океана района Новой Зеландии. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1960, т. 42.

Остроумов Э.А., Волков И.И. Сульфаты морских иловых отложений.– Литол. и полезн. ископ., 1963, № 3.

Остроумов Э.А., Волков И.И. Сульфаты в донных отложениях Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1964, т. 67.

Остроумов Э.А., Волков И.И. Соединения серы в осадках Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. М.: Наука, 1970, т. 2. Осадкообразование.

Остроумов Э.А., Волков И.И., Фомина Л.С. Распределение форм соединений серы в донных отложениях Черного моря. – В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

Остроумов Э.А., Фомина Л.С. О формах соединений серы в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1960, т. 32.

Остроумов Э.А., Шилов В.М. Сернистое железо и сероводород в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1956а, т. 106, № 3.

Остроумов Э.А., Шилов В.М. Распределение сернистого железа и сероводорода в отложениях глубоководных впадин северо-западной части Тихого океана. – Геохимия, 1956б, № 7.

Остроумов Э.А., Шилов В.М. Распределение сернистого железа и сероводорода в донных отложениях северо-западной части Тихого океана. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1958, т. 27.

Павлова Г.А., Шишкина О.В. Распределение йода в осадках Тихого океана и его накопление в иловых водах в процессах метаморфизации. – Геохимия, 1973, № 7.

Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1968.

Перфильев Б.В., Габе Д.Р. Изучение методом микробного пейзажа бактерий, накапливающих марганец и железо в донных отложениях. – В кн.: Роль микроорганизмов в образовании железо-марганцевых озерных руд. М.; Л.: Наука, 1964.

Петелин В.П. О нахождении аутигенного глауконита в современных морских осадках. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1954, т. 8.

Пилипчук М.Ф. Геохимия мышьяка в Черном море. – В кн.: Гидрологические и геологические исследования Средиземного и Черного морей. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1975.

Пилипчук М.Ф., Волков И.И. Геохимия молибдена в Черном море. – Литол. и полезн. ископ., 1968, № 4.

Плотников В.И. Соосаждение малых количеств селена с гидроокисью железа. – Журн. неорг. химии, 1958, т. 3, № 8.

Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

Пушкина З.В., Степанец М.И., Черкасова Е.В. Железо, марганец, медь, никель и ванадий в иловых водах осадков северо-восточной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1977, № 3.

Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. Искусственные соединения, минералы и руды. М.: Изд-во АН СССР, 1952.

Розанов А.Г. Экспериментальное изучение условий образования низкотемпературных сульфидов железа. – В кн.: Исследования по химии моря. М.: Наука, 1973.

Розанов А.Г. К вопросу определения величины окислительно-восстановительного потенциала в морских осадках. – В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1975.

Розанов А.Г., Волков И.И., Жабина Н.Н., Ягодинская Т.А. Сероводород в осадках берегового склона северо-западной части Тихого океана. – Геохимия, 1971, № 5.

Розанов А.Г., Волков И.И., Соколов В.С., Пушкина З.В., Пилипчук М.Ф. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Розанов А.Г., Соколов В.С., Волков И.И. Формы железа и марганца в осадках северо-западной части Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.

Розанова Е.П. Бактерии, осуществляющие восстановление соединений серы: видовой состав и экология. – Тез. докл. симпоз. "Экология и геохимическая деятельность микроорганизмов". Пущино: Центр. биол. исслед. АН СССР, 1974.

Романкевич Е.А. Биоорганический состав взвеси и донных осадков северо-западной части Тихого океана. – В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М.: Наука, 1974.

Романкевич Е.А. Органическое вещество донных осадков к востоку от Японии и его влияние на окислительно-восстановительные процессы. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977.

Романкевич Е.А., Петров Н.В. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков северо-восточной части Тихого океана. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1961, т. 45.

Самойлов Я.В., Титов А.Г. Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей. – Тр. геол. и минерал. музея Рос. АН, 1922, т. 3, вып. 2.

Севастьянов В.Ф. Перераспределение мышьяка при образовании железо-марганцевых конкреций в отложениях Черного моря. – Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1.

Севастьянов В.Ф. Перераспределение химических элементов при окислительно-восстановительных процессах в осадках Средиземного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1968, № 1.

Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Перераспределение железа и марганца при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря. – Литол. и полезн. ископ., 1965, № 4.

Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Химический состав железо-марганцевых конкреций Черного моря. – Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 3.

Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Перераспределение химических элементов при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1967, т. 83.

Сенин Ю.М. Минеральный и органический фосфор в поровых водах донных осадков шельфа Западной Африки. – Океанология, 1976, т. 16, вып. 6.

Сердобольский И.П. Влияние почвенных условий на превращение марганца в почвах. – Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1950, т. 33.

Сидельникова В.Д. Селен в пустынных геохимических ландшафтах. – В кн.: Геохимия ландшафтов и процессы гипергенеза. М.: Наука, 1973.

Сидоренко М. Петрографические данные по современным отложениям в Хаджибейском лимане и о литологическом составе поверхностных осадков Куяльницко-Хаджибейской пересыпи. – Зап. Новорос. о-ва естествоисп., 1901, т. 24, вып. 1.

Скопинцев Б.А. Об изменении содержания азота (N) и фосфора (P) в терригенных взвешенных частицах в водной среде. – Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1948, т. 12, № 2.

Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). – Тр. ГОИН, 1950, т. 17, 29.

Скопинцев Б.А. Закономерности минерализации органического вещества отмершего фитопланктона. – В кн.: 2-й Советско-Шведский симпозиум по загрязнению Балтийского моря. – Ambio Spec. Rep., 1976, № 4.

Скопинцев Б.А., Любимова Е.М., Тимофеева С.Н. Изучение минерализации органического вещества отмершего планктона в аэробных условиях. – В кн.: Технология воды: Сб. хим.-технол. ин-та в Праге, 1964, т. 8, № 1.

Скорнякова Н.С. Марганцевые конкреции в осадках северо-восточной части Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 3.

Скорнякова Н.С. Рассеянное железо и марганец в осадках Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. М.: Наука, 1970, кн. 2. Осадкообразование.

Скорнякова Н.С. Химический состав конкреций. – В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976а.

Скорнякова Н.С. Рассеянные Fe, Mn, Ti и некоторые малые элементы в осадках, вмещающих железо-марганцевые конкреции. – В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976 б.

Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1964, № 5.

Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф. Железо-марганцевые конкреции центрального района южной части Тихого океана. – Океанология, 1968, т. 8, вып. 5.

Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф. Железо-марганцевые конкреции в Тихом океане. – В кн.: Тихий океан. М.: Наука, 1970, кн. 2. Осадкообразование.

Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф. О некоторых чертах морфологии и внутреннего строения железо-марганцевых конкреций Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1971, № 1.

Скорнякова Н.С., Базилевская Е.С., Гордеев В.В. Некоторые вопросы минералогии и геохимии железо-марганцевых конкреций Тихого океана. – Геохимия, 1975, № 7.

Скорнякова Н.С., Зенкевич Н.Л. Закономерности пространственного распространения железо-марганцевых конкреций. – В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. М.: Наука, 1976.

Скорнякова Н.С., Петелин В.П. Осадки центрального района южной части Тихого океана. – Океанология, 1967, т. 7, вып. 6.

Смирнов С.И. Введение в изучение геохимической истории подземных вод. М.: Недра, 1974.

Соломин Г.А. Ионные равновесия железа в природных водах. – Гидрохим. материалы, 1967, т. 43.

Сорокин Ю.И. Количественный учет микрофлоры грунтов центральной части Тихого океана. – Океанология, 1963, т. 3, вып. 3.

Сорокин Ю.И. Характеристика численности, активности и продукции бактерий в донных осадках центральной части Тихого океана. – Океанология, 1970а, т. 10, вып. 6.

Сорокин Ю.И. Численность и продукция бактерий в воде и донных осадках центральной части Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1970б, т. 192, № 3.

Сорокин Ю.И. О микрофлоре железо-марганцевых конкреций со дна океана. – Микробиология, 1971, т. 40, вып. 3.

Старикова Н.Д. Органическое вещество в толще осадков Берингова моря. – Докл. АН СССР, 1956, т. 106, № 3.

Старикова Н.Д., Коржикова Л.И., Яблокова О.Г. Органический углерод, азот, аминокислоты в жидкой и твердой фазах осадков северо-западной части Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 2.

Страхов Н.М. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его контролирующие. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948, № 4.

Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5.

Страхов Н.М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. – В кн. К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

Страхов Н.М. 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, 1961а.

Страхов Н.М. К вопросу о факторах преобразования серы в отложениях Черного моря. – В кн.: Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961б.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 2.

Страхов Н.М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.

Страхов Н.М. Геохимическая асимметрия тихоокеанских отложений, ее причины и возраст. – Литол. и полезн. ископ., 1974а, № 1.

Страхов Н.М. Локализация рудных стяжений Fe и Mn в Тихом океане и ее генетический смысл. – Литол. и полезн. ископ., 1974б, № 5.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976а.

Страхов Н.М. Условия образования конкреционных железо-марганцевых руд в современных водоемах. – Литол. и полезн. ископ., 1976б, № 1.

Страхов Н.М. К вопросу о типах литогенеза в океанском секторе земли. – Литол. и полезн. ископ., 1976в, № 6.

Страхов Н.М. Гидродинамический механизм распределения $C_{орг}$, SiO_2, $CaCO_3$ в океанском осадкообразовании. – Литол. и полезн. ископ., 1978а, № 1.

Страхов Н.М. К познанию терригенной седиментации в океанах. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978б, № 7.

Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына Н.А. К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане. – Литол. и полезн. ископ., 1973, № 3.

Страхов Н.М., Залманзон Э.С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1.

Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калиненко В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцоворудного процесса. М.: Наука, 1968.

Тихий океан. Химия. М.: Наука, 1966.

Фомина Л.С. Окислительно-восстановительные процессы в донных отложениях юго-западной части Тихого океана. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1962, т. 54.

Фомина Л.С. Химический метод анализа железо-марганцевых конкреций. – В кн.: Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 1975.

Чеботарев Е.Н., Иванов М.В. Распространение и активность сульфатредуцирующих бактерий в донных отложениях Тихого океана и Калифорнийского залива. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Чердынцев В.В., Кадыров Н.В., Новичкова Н.В. Происхождение железо-марганцевых конкреций Тихого океана по данным о радиоизотопах. – Геохимия, 1971, № 3.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С. и др. О вернадите. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1978, № 6.

Чухров Ф.В., Горшков А.И., Сивцов А.В., Березовская В.В. О новых минеральных фазах океанических марганцевых микроконкреций. – Изв. АН СССР, сер. геол., 1979, № 1.

Шишкина О.В. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках. – Докл. АН СССР, 1955, т. 105, № 6.

Шишкина О.В. Хлоридно-натрий-кальциевые воды в четвертичных отложениях Черного моря. – Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 2.

Шишкина О.В. Химический состав иловых вод Тихого океана. – Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1959, т. 33.

Шишкина О.В. Некоторые данные о солевом составе иловых вод Азовского моря. – Океанология, 1961, т. 1, вып. 4.

Шишкина О.В. К вопросу о химическом составе иловых вод Атлантического океана. – Тр. Мор. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1962, т. 25.

Шишкина О.В. Основной солевой состав иловых вод Тихого океана. – В кн.: Тихий океан. Химия. М.: Наука, 1966.

Шишкина О.В. Биогенные элементы в иловых водах и роль обмена для транспорта фосфатов в придонные воды. – Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 3.

Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М.: Наука, 1972.

Шишкина О.В. Иловые воды. – В кн.: Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. (Сер. Океанология).

Шишкина О.В., Павлова Г.А. Об иловых водах Калифорнийского залива. – В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М.: Наука, 1976.

Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С. Преобразование в процессе диагенеза иловых вод Японского желоба. – Океанология, 1973, т. 13, вып. 4.

Штеренберг Л.Е. Главные марганцевые минералы океанских железо-марганцевых конкреций. – Литол. и полезн. ископ., 1978, № 1.

Штеренберг Л.Е., Вознесенский А.И., Елисеева Т.Г. Глинистые минералы в Fe-Mn конкрециях Тихого океана (восточная часть профиля через Тихий океан). – Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3.

Штеренберг Л.Е., Елисеева Т.Г., Ломова О.С., Фомина Л.С. Особенности состава разновозрастных Fe-Mn конкреций Тихого океана. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 7.

Штеренберг Л.Е., Куприянова Т.А., Воронин Б.И. О строении железо-марганцевых конкреций Тихого океана. – Литол. и полезн. ископ., 1977, № 2.

Штеренберг Л.Е., Шеко А.Б., Кудъяров И.С. Усовершенствование метода О.Б. Мира и М.Л. Джексона. – Литол. и полезн. ископ., 1976, № 1.

Штеренберг Л.Е., Щурина Г.Н. Глинистые минералы в железо-марганцевых конкрециях Тихого океана. – Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 4.

Ярилова Е.А. Исследования в области миграции марганца в почвах. – Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1940, т. 24.

Addy S.K. Distribution of Fe, Mn, Cu, Ni and Co in coexisting manganese nodules and micronodules. – Mar. Geol., 1978 vol. 28, N 1/2.

Almgren T.L., Danielsson L.G., Dyrssen D., Johannson T., Nyquist G. Release of inorganic matter from sediments in a stagnant basin. – Thalassia jugosl., 1975, vol. 11, N 1/2.

Arrhenius G. Pelagic sediments. – In: The Sea. New York: McGraw-Hill, 1963, vol. 3.

Arrhenius G., Bonatti E. Neptunism and vulcanism in the ocean. – In: Progress in oceanography. London: Pergamon Press, 1965, vol. 3.

Arrhenius G. Mero J., Korkish J. Origin of oceanic manganese minerals. – Science, 1964, vol. 144. N 3615.

Baas-Becking L. Biological processes in the estuarine environment. VI. The state of the iron in the estuarine mud iron sulphides. – Proc. Koninkl. Nederl. acad. wet., 1956, vol. 59, N 3.

Bagander L.E. Sulfur fluxes at the sediment-water interface – an in situ study of closed systems, Eh and pH: Ph.D.Thesis, Dept Geol. Stockholms Univ., Microbial geochem. Publ., 1977, N 1.

Barnes St. Minor element composition of ferromanganese nodules. – Science, 1967, vol. 157, N 3784.

Barnes S.S., Dymond J.R. Rates of accumulation of ferro-manganese nodules. – Nature, 1967, vol. 213, N. 5082.

Bavendamm W. Die mikrobiologische Kalkfällung in der tropischen See. – Arch. Mikrobiol., 1932, vol. 3.

Bejerinck M.W. Veber spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduction. – Centr. Bacteriol. Abt., 1895, vol. 11, N 1/(1).

Bender M.L., Ku T.L., Broecker W.S. Manganese nodules: their evolution. – Science, 1966, vol. 151, N 3708.

Berner R.A. Iron sulfides formed agueous solution of low temperatures and atmospheric pressure. – J. Geol., 1964a, vol. 72, N 3.

Berner R.A. Distribution and diagenesis of sulfur in sediments from the Gulf of California. – Mar. Geol., 1964b, vol. 1, N 1.

Berner R.A. Chemical changes affecting calcium during the bacterial decomposition of fish and clams in sea water. – Mar. Geol., 1969, v. 7.

Berner R.A. Sedimentary pyrite formation. – Amer. J. Sci., 1970, vol. 268, N 1.

Berner R.A. Principles of chemical sedimentology. New York: McGraw-Hill, 1971.

Berner R.A. Sulfate reduction, pyrite formation and oceanic sulfur budget. – In: The changing chemistry of oceans. Stockholm: Almgvist a. Wiksell, 1972.

Berner R.A. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1973, vol. 18, N 1.

Berner R.A. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments. – In: The Sea. New York; London; Sydney; Toronto: J. Wiley and Sons, 1974, vol. 5.

Berthelin J., Dommergues Y. The role of heterotrophic microorganisms in the deposition of iron and carbon in soil profiles. – In: Environmental biogeochemistry. Ann Arbor Sci., 1976, vol. 2.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic ocean and adjacent seas and oceans. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1965, vol. 76, N 7.

Bonatti E., Fischer D.E., Joensuu O., Rydell H. Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep sea sediments. – Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35, N 2.

Bonatti E., Nayudu I.R. The origin of manganese nodules on the ocean floor. – Amer. Sci., 1965, vol. 263, N 1.

Bricker O. Some stability relations in the system $MnO_2 \cdot H_2O$ at 25° and one atmosphere

total pressure. – Amer. Mineral., 1965, vol. 50, N 9.

Broecker W.S. Chemical oceanography. New York; Chicago; San Francisco; Atlanta: Harcourt Brace Jovanovich, Zic, 1974.

Broecker W.S., Ewing W.M., Heezen B.C. Evidence for a sudden climate change 11 000 years ago. – In: Intern. Oceanogr. Congr., Preprints, Washington: Amer. Ass. Adv. Sci., 1959.

Broecker W.S., Ewing W.M., Heezen B.C. Evidence for an abrupt change in climate close to 11 000 years ago. – Amer. J. Sci., 1960, v. 258.

Broecker W.S., Walton A., Heezen B.C., Turekian K.K. Sedimentation rates in the deep ocean. – In: Intern. Oceanogr. Congr., Preprints. Washington: Amer. Ass. Adv. Sci., 1959.

Brooks R.R., Presley B.J., Kaplan I.R. Trace elements in the interstitial water of marine sediments. – Geochim. et cosmochim. acta, 1968, vol. 32, N 4.

Brown F.S., Baedecker M.J., Nissenbaum A., Kaplan I.R. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. III. Changes in organic constituents of sediments. – Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36, N 11.

Burns R., Fuerstenau D. Electronprobe determination interelement relationships in manganese nodules. – Amer. Mineral., 1966, vol. 51, N 56.

Buser W. The narure of iron and manganese compounds in manganese nodules. – In: Intern. Oceanogr. Congr., Preprints. Washington: Amer. Ass. Adv. Sci., 1959.

Buser W., Grutter A. Über die Natur der Manganknollen. – Schweiz. mineral. und pertogr. Mitt., 1956, Bd. 36.

Calvert S.E., Price N.B. Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean. – Mar. Chem., 1977, vol. 5, N. 1.

Carrol D. Role of clay mineral in the transportation of iron. – Geochim. et cosmochim. acta, 1958, vol. 14, N 1.

Chester R., Hughes M.I. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and absorbed trace elements from pelagic sediments. – Chem. Geol., 1967, vol. 2, N 3.

Chester R., Hughes M.I. The trace element geochemistry of a North Pacific pelagic clay core. – Geochim. et cosmochim. acta, 1969, vol. 16, N 6.

Claypool G.E., Kaplan I.R. The origin and distribution of methane in marine sediments. – In: Natural gases in marine sediments. London; New York; Paris: Pergamon Press, 1974.

Crerar D., Barnes H. Deposition of deep-sea manganese nodules. – Geochim. et cosmochim. acta, 1974, vol. 38, N 2.

Cronan D.S. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits form the Atlantic Ocean. – J. Geophys. Res., 1975, vol. 80, N 27.

Cronan D., Tooms J. Geochemistry of manganese nodules from the N.W. Indian Ocean. – Deep-Sea Res., 1967, vol. 14, N 2.

Cronan D., Tooms J. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. – Deep-Sea Res., 1969, vol. 16, N 4.

Deelman J.C. Bacterial sulfate reduction affecting carbonate sediments soil. – Science, 1975, vol. 119, N 1.

Degens E.T., Ross D.A. Chronology of the Black sea over the last 25 000 years. – Chem. Geol., 1972, vol. 7, N 5.

Doelter C. Hydrotroilit. – Hadbuch d. Mineralchemie, 1926, Bd. 4.

Drever J.J. Magnesium – iron replacement in clay minerals in anoxic marine sediments. – Science, 1971, vol. 172, N 3990.

Emery K.O., Rittenberg S.C. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. – Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 1952, vol. 36, N 5.

Engvall A.G. The fate of nitrogen in early diagenesis of Baltic sediments. A study of the sediments-water interface: Ph. D. Thesis. Dept Geol. Stockholms Univ., Microbial Geochem. Publ., 1978, N 2.

Feld W. Über die Bildung von Eisenbisulfid (FeS_2) in Losungen und Entstehung der natürlichen Pyritlager. – Z. angew. Chem., 1911, Bd. 24, N 3.

Frondel C., Marvin U., Ito I. Notes and news date on birnessite and hollandite. – Amer. Mineral., 1960a, vol. 45, N 7/8.

Frondel C., Marvin U., Ito I. New occurrence of todorokite. – Amer. Mineral., 1960b, vol. 45, N 11–12.

Galliher E. Glauconite genesis. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1935, vol. 46, N 9.

Gayer K.H., Woontner L. The solubility of ferrous hydroxide in acide and basic media at 25°. – J. Phys. Chem., 1956, vol. 60.

Giovanoli R. A simplified scheme for polymorfhism in the manganese dioxide. – Chemia, 1969, vol. 23, N 12.

Giovanoli R., Stahli E., Feithnecht W. Über Struktur und reactivitet von Mangan (IV) oxiden. – Chemia, 1969, vol. 23, N 7.

Glasby G. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. – Mar. Geol., 1972, vol. 13, N 1.

Goldberg E. Marine geochemistry. – J. Geol., 1954, vol. 62, N 3.

Godberg E.D. Marine geochemistry. – Ann. Rev. Phys. Chem., 1961, vol. 12, N 1.

Goldberg E.D., Arrhenius G. Chemistry of Pacific pelagic sediments. – Geochim. et cosmochim. acta, 1958, vol. 13, N 2/3.

Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R. and *Smith R.* Rare-earth distributions in the marine environment. – J. Geophys. Res., 1963, vol. 68, N 14.

Goldhaber M.B., Kaplan I.R. The sulfur cycle. – In: The Sea. New York; London; Sydney; Toronto: J. Wiley and Sons, 1974, vol. 5.

Goldman M.B., Kaplan I.R. Controls and conseguences of sulfate reduction rates in recent marine sediments, soil. – Science, 1975, vol. 119, N 1.

Grill E., Murray I., Macdonald R. Todorokite in manganese nodules from a British Columbia fiord. – Nature, 1968, vol. 219.

Gundlach H., Marchig V., Schnier C. Zur Geochemie von Manganknollen aus dem Zentralpazifik und ihrer Sedimentunterlage. 2. Porenwasser und Meereswasser. – Geol. Jahrb., 1978, Bd. D, N 23.

Gunkel W. Bakteriologische Untersuchungen in Indischen Ozean. – Veröffent. Inst. Meersforsch. Bremenhaf, 1966, Sonder – band. 2.

Halbach P., Ozkara M., Hense I. The influence of metal content on the physical and mineralogical properties of pelagic manganese nodules. – Mineral. Deposita, 1975, vol. 10, N 4.

Hallberg R.O., Bagander L.E., Engvall A.G. Dynamics of phosphorus, sulfur and nitrogen at the sediment-water interface. – In: Environmental biogeochemistry. Ann. Arbor Sci., 1976, vol. 1.

Hartmann M., Kögler F.C., Müller P.J., Suess E. Ergebnisse der Untersuchungen zur Genese von Manganknollen. – In: Geowissenschaftliche Untersuchungen auf dem Gebiet der Manganknollenforschung. Bonn: Bundes Ministerium für Forschungen und Technologie, FBM 75–020, 1975.

Hartmann M., Müller P.J. Trace metals in interstitial waters Central Pacific Ocean sediments. – In: The dynamic environment of the ocean floor. Lexington: D.C. Heath and Co., 1979.

Hartmann M., Müller P.J., Suess E., Weijden C.H. van der. Chemistry of late quaternary sediments and their interstitial waters from the NW African continental margin. – "Meteor" Forsch.–Ergebn., 1976, N 24.

Hathaway J.C., Degens E.T. Methane – derived marine carbonates of Pleistocene age. – Science, 1969, vol. 165, N 3894.

Heezen B.C., Fischer A.G., Boyce R.E. et al. Initial reports of the deep-sea drilling project. Washington: U.S. Govern. Print. Office, 1971, vol. 6.

Hein I.R., Allwardt A.O., Griggs G.B. The occurrence of glauconite in Monterey Bay, California, diversity, origin and sedimentary environmental significance. – J. Sediment. Petrol., 1974, vol. 44, N 2.

Holm N.G. Phosphorus exchange through the sediment-water interface. Mechanism studies of dynamic processes in the Baltic sea: Ph.D. Thesis, Dept Geol. Stockholms Univ., Microbial Geochem. Publ., 1978, N 3.

Investigation of deep sea mineral resources in the Northwest Pacific Ocean/Ed. H. Takeda. – Geol. Surv. Jap. Cruise Rept, 1974, N 289.

Ioshimura T. Todorokite, a new manganese mineral from the Todorokite mine, Hokkaido, Japan. – J. Fac. Sci., Hokkaido Univ. Ser. 4, 1934, vol. 2, N 289.

Ivanov M.V. On the influence of microorganisms and microenvironments on the global cycle of sulphur. – In: Third International Symposium on Environmental Biogeochemistry. Abstracts. Univ. Oldenburg, Occas. Publ., 1977, N 1.

Jeffries D., Stumm W. The metaladsorption chemistry of Buserite. – Canad. Mineral., 1976, vol. 14.

Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C. The distribution and isotopic abundance of sulphur in recent marine sediments off southern California. – Geochim. et cosmochim. acta, 1963, vol. 27, N 4.

Krause H. Biochemische Untersuchungen über den postmortalen Abbau von toten Plankton unter aeroben und anaeroben-Bedingungen. – Arch. Hydrobiol., 1959, Bd. 24, N 3/4.

Ku T.L., Broecker W.S. Radiochemical studies on manganese nodules of deep-sea origin. – Deep-Sea Res., 1969, vol. 16, N 6.

Kurbatov L.M. Radioactivity of ferromanganese formation in seas lakes of the USSR. – Nature, 1935, vol. 136, N 3448.

Kurtenacker A. Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels. Stuttgart: Encke, 1938.

Lakin H.W. Geochemistry of selenium in relation to agriculture. – In: Agriculture Handbook, N 200. Washington: Agr. Res. Serv. U.S. Dept. Agr., 1961.

Lalou C., Brichet E. Signification des mesures radiochimique dans l'evaluation de la vitesse de croissance des nodules de manganese. – C.r. Acad. sci., 1972, vol. D275, N 7.

Lalou C., Brichet E., Rangue D. Certains nodules de manganese trouves en surface des sediments sont-ils des formations contemporaines de la sedimentation? – C.r. Acad. sci., 1973, v. D276, N 11.

Lalou C., Delibrias G., Brichet E., Labeyrie J. Existence de carbone–14 an centre de deux nodules de manganese du Pacifique: Ages carbone–14 et thorium–230 de ces nodules. – C.r. Acad. sci., 1973, vol. D276, N 23.

Lalou C., Brichet E., Bonte P. Do manganese nodules represent the slowest accretion phenomenon ever known or a very fast episodie reaction? – In: Joint Oceanographic Assembly. Book of abstracts. Edinburgh, 1976.

Lerman A. Migrational processes and chemical reactions in interstitial waters. – Tn: The Sea. New York; London; Sydney; Toronto: J. Wiley and Sons, 1977, v. 6.

Less H. Biochemistry of autotrophic bacteria. London: Butterworths Sci. Publ., 1955.

Li Y.H., Bischoff S., Mathien J. The migration of manganese in the Arctic basin sediments. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, vol. 7, N 3.

Ljungren P. Differential thermal analysis and x-ray examination of Fe and Mn boq ores. – Geol. Fören. Stockholm forhädl., 1955, bd. 77, h. 2, N 481.

Lynn D.C., Bonatti E. Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments. – Mar. Geol., 1965, vol. 3, N 6.

Manheim F.T. A geochemical profile on the Baltic Sea. – Geochim. et cosmochim. acta, 1961, vol. 25, N 1.

Manheim F.T. Manganese – iron accumulations in the shallow marine Environment. – Narragansett Mar. Lab., Univ. Rhode Island, Occas. Publ., 1965, vol. 3.

Manheim F.T. Interstitial waters studies on small core samples. – In: Deep-Sea Drilling Projects. Leg. 3. Initial Report, 1970, vol. 3.

McManus D.A., Burns R.E., von der Borch C. et al. Initial reports of the deep-sea drilling project. Washington: U.S. Govern. Print Office, 1970, vol. 5.

McMurdie H.F. Microscopic and diffraction studies on dry cells and their raw materials. – Trans. Electrochem. Soc., 1944, vol. 86.

McMurdie H.F. and Golovato E. Study of modiffications of mangan dioxide. – J. Res. Nat. Bur Standarts, 1948, vol. 41, N 6.

Mero J.L. Ocean-floor manganese nodules. – Econ. Geol., 1962, vol. 57.

Mero J.L. The mineral resources of the sea. Amsterdam: Elsevier, 1965.

Meylan M., Gudell H. Mineralogy of manganese nodules from the Southern Ocean (abstr.). – Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1968, N 115.

Morita L., ZoBell C.E. Occurrence of bacteria in pelagic sediments: collected during the Mid–Pacific expedition. – Deep-Sea Res., 1955, vol. 3, N 1.

Müller P.L. Diagenese stickstoffhaltiger organischer Substanzen in oxischen und anoxischen marinen Sedimenten. – "Meteor" Forsch.-Ergebn., 1975, N 22.

Müller P.J. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorged by clays. – Geochim. et cosmochim. acta, 1977, vol. 41, N 6.

Murray J., Irvine Z. On the manganese oxides and manganese nodules in marine deposits. – Trans. Soc. Edinburgh, 1894, vol. 37.

Murray J., Renard A.F. Report on Deep-Sea deposits Based on the Specimens Collected during the Voyage of H.M.S. "Challenger" in the Years 1872 to 1876. London, 1891.

Nadson G.A. Beitrag zur Kenntnis der bakteriogenen Kalkablagerungen. – Arch. Hydrobiol., 1928, vol. 19.

Nissenbaum A., Baedeker M.J., Kaplan J.R. Studies on dissolved organic matter from interstitial water of a reducing marine fjord. – Advences in Organic Geochemistry. Oxford; Braunschweig: Pergamon Press, 1971.

Ocada K. Thermal study on some birnessjite. – J. Jap. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geol., 1961, vol. 46, N 2.

Odin I. Les glauconites. Contribution, formation, age: These Doct. Etat. Paris, 1975.

Odin G.S., Gircsse P. Formation de mineraux phylliteux (berthierine, smectites ferriferes, glauconite ouverte) dans les sediments du Golfe de Guinee. – C.r. Acad. sci. 1972, vol. D 275, N 2.

Ostwald I. and Frazer F. Chemical and mineralogical investigation of deep-sea manganese nodules from the Southern Ocean. – Mineral. Deposita, 1973, vol. 8, N 4.

Pamatmat M.M. Benthic community metabolism on the continental terrace and the deep-sea in the North Pacific. – Intern. Rev. ges. Hydrobial. Hydrogr., 1973, vol. 58, N 3.

Petterson H. Manganese nodules and the chronology of the ocean floor. – Göteborgs Kgl. vet.-och vitterhets.-samhäl handl. Ser. B, 1943, vol. 2, N 8.

Piper D.Z. Rare-earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. – Geochim. et cosmochim. acta, 1974, vol. 38, N 7.

Porrenga D. Non marine glauconite illite in the lower oligocene of Aardebrug Belgium. – Clay Minerals, 1968, vol. 7.

Postgate J.K. The reduction of sulfur compounds by desulphovibrio desulphuricans. – J. Gen. Microbiol., 1951, vol. 5, N 4.

Pourbaix M.J. Atlas of electrochemical eguilibric in aqueous solutions. New York: Pergamon Press, 1966.

Pratt W. Glauconite from the see floor of Southern California. – In: Essays in honour of K.O. Emery. Los Angeles: Univ. S. Calif. Press, 1963.

Presley B.J., Brooks R.R., Kaplan I.R. Manganese and relatted elements in the interstitial water of marine sediments. – Science, 1967, vol. 158, N 3803.

Presley B.J. and *Kaplan I.R.* Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of near shore. – Geochim. et cosmochim. acta, 1968, vol. 32.

Presley B.J., Kolodny Y., Nissenbaum A., Kaplan I.R. Early diagenesis in a reducing fiord, Saanich inlet. British Columbia. II. Trace elements distribution in interstitial water and sediment. – Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36, N 10.

Price N. Some geochemical observations on manganese-iron ixode nodules from different environments. – Mar. Geol., 1967, vol. 5.

Price N., Calvert S. Compositional variation in Pacific ocean ferromanganese nodules and its relationship to sediment accumulation rates. – Mar. Geol., 1970, vol. 9, N 3.

Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. The influence of organisms on the composition of seawater. – In: The Sea. New York; London: Wiley and Sons, 1963, vol. 2.

Rheinheimer G. Aquatic microbiology. London: J. Wiley and Sons, 1974.

Richards F.A. Anoxic basins and fjiords. – In: Chemical oceanography. London: Acad. Press, 1965, vol. 1.

Rickard D.T. The chemistry of iron sulfide formation at low temperatures. – Stockholm. Contribs Geol., 1969, vol. 20.

Rickard D.T. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. – Amer. J. Sci., 1975, vol. 275, N 6.

Rittenberg S.C., Emery K.O., Orr W.L. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins. – Deep-Sea Res., 1955, vol. 3, N 1.

Roberts W.M.B., Walker A.L., Buchmann A.S. The chemistry of pyrite formation in aqueons solution and its relation to the depositional environment. – Mineral Deposta, 1969, vol. 4, N 1.

Ross D.A., Degens E.T., McIlvaine J. Black sea: recent sedimentary history. – Science, 1970, vol. 170, N 3954.

Rozanov A.G. Pacific sediments from Japan to Mexico: some redox charactericsics. – In: The dynamic environment of the ocean

floor. Lexington (Mass.): Publ. D.C. Heath and Co, 1979.

Schippel F.A., Bägander L.E., Halberg R.O. An apparatus for subaquatic in situ measurements of sediment dynamic. – Stockholm Contribs. Geol., 1973, vol. 24.

Schulz D.F., Turekian K.K. The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis. – Geochim. et cosmochim. acta, 1965, vol. 29, N 4.

Seky H., ZoBell C.E. Microbial assimilation of carbone dioxide in the Japane Trench. – J. Oceanogr. Soc. Jap., 1967, v. 23, N 4.

Shith R.E., Gassaway J.D., Giles N.M. Iron-manganese nodules from nares abyssal plain geochemistry and mineralogy. – Science, 1968, vol. 161, N 3843.

Simons F., Straczek I. Geology of the manganese deposits of Cuba. – U.S. Geol. Surv. Bull., 1958, N 1057.

Sorem R. Manganese nodules: Nature and significance of internal structure. – Econ. Geol., 1967, vol. 62.

Sorem R., Foster A.R. Marine manganese nodules: Importance of structural analysis. – In: 24th Intern. Geol. Congr., Montreal, Sec. 8, 1972.

Sorokin Yu.I. Microbial activity as a biogeochemical factor in the ocean. – In: The changing of chemistry of the ocean. Stockholm: Almgvist and Wiksell, 1972.

Spenser D.W., Robertson D.E., Turekian K.K., Folsom J.R. Trace element calibrations and profiles at the Geosecs test station in the North-east Pacific ocean. – J. Geophys. Res., 1970, vol. 75, N 36.

Sweeney R.E., Kaplan I.R. Pyrite framboid formation: laborary synthesis and marine sediments. – Econ. Geol., 1973, vol. 68, N 5.

Takahashi I. Sinopsis of glauconitization. – In: Recent Marine Sediments/Ed. P. Trask. Tulsa (Okla): AAPI, 1939.

Teder A. The spectra of aqueons polysulfide solutions. Part II: The effect of alkalinity and stoichiometric composition at equilibrium. – Ark. kem., 1971, bd. 31, N 17.

Tracey J.I., Sutton G.H. et al. Initial reports of the deep-sea drilling project. Washington: U.S. Govern. Print. Office, 1971, vol. 8.

van Andel T.H. Recent marine sediments of Gulf of California. – In: Symp. Marine Geology of the Gulf of California, AAPG, Mem. N 3, 1964.

Volkov I.I. Some aspects of chemistry of diagenesis if contemporary marine sediments: – Lecture Dept Geol. Univ. Stockholm, Dept. Analyt. Chem. Univ. Göteborg, 1975.

Volkov I.I. Rozanov A.G., Sokolov V.S. Redox processes in diagenesis of sediments in the Northwest Pacific ocean. – Soil Sci., 1975, vol. 119, N 1.

von Heimendahe N., Huberd G., Fuerstenau D., Thomas G. A transission electron microscope study of deep-sea manganese nodules. – Deep-Sea Res., 1976, vol. 23, N 1.

Zhabina N.N., Volkov I.I. A metod of determination of varions sulfur compounds in sea sediments and rocks. – In: Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology. Ann Arbor Sci., 1978.

ZoBell C.E. Marine microbiology. Waltham (Mass.), 1946.

ZoBell C.E. Occurrence and importance of bacteria in Indonesian waters. – J. Sci. Res. Indonesia, 1952a, vol. 1, N 1.

ZoBell C.E. Bacterial life at the bottom of the Philippine Tranch. – Science, 1952b, vol. 115, N 2993.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П. I

Результаты исследования осадков

Горизонт, см	Краткая характеристика пробы осадков	Влажность, %	pH	Eh, мв
1	2	3	4	5
	Станция 6158, глубина 490 м (42° 06′ 7 с.ш., 141° 29′ 9 в.д.)			
0–2	Ил глинистый с примесью алеврита, серого цвета с зеленовато-оливковым оттенком, полужидкий	70,2	7,6	Не опр.
15–20	Ил глинистый, с примесью алеврита и кусочков пемзы, серого цвета с зеленовато-оливковым оттенком	53,7	7,6	”
44–47	То же	60,8	7,8	”
92–97	Ил глинистый, однородный, пластичный, серого цвета с зеленовато-оливковым оттенком, появляется запах H_2S	59,3	7,8	”
150–160	То же	69,6	8,0	”
225–235	”	59,1	8,0	”
290–300	”	54,8	7,9	”
405–420	”	55,1	8,0	”
	Станция 6159, глубина 264 м (42° 06′ 5 с.ш., 141° 14′ 5 в.д.)			
0–1	Песок и крупный алеврит (пемза) с примесью глинистого ила серого цвета с зеленовато-буроватым оттенком	42,0	7,4	”
9–15	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, с небольшой примесью алеврита (пемза)	40,7	7,4	”
55–60	То же	40,3	7,7	”
130–140	”	30,8	7,7	”
210–220	”	29,1	7,7	”
262–270	”	33,2	7,7	”
	Станция 6160, глубина 1300 м (41° 25′ 4 с.ш., 142° 16′ 1 в.д.)			
0–1	Ил глинистый, с небольшой примесью алеврита, полужидкий, серого цвета с зеленовато-бурым оттенком	67,8	7,5	”
12–18	Ил глинистый, более плотный, зеленовато-серого цвета с оливковым оттенком, появляется запах H_2S	58,0	7,5	”
50–60	Ил глинистый, с небольшой примесью алеврита, серого цвета с зеленоватым оттенком	58,6	7,5	”
145–155	То же	51,0	7,5	”
260–270	”	53,6	7,5	”
370–382	”	53,2	7,6	”
515–525	Ил глинистый, с небольшой примесью алеврита, очень плотный, вязкий	50,5	7,5	”
630–646	То же	50,9	7,4	”
715–725	”	48,1	7,5	”
790–800	”	46,3	7,5	”
	Станция 6161, глубина 2220 м (40° 18′ 9 с.ш., 143° 29′ 1 в.д.)			
0–1	Ил глинистый, серого цвета с зеленовато-буроватым оттенком, содержит значительную примесь алеврита	58,3	7,5	”
0–10	Ил алевритово-глинистый с примесью песка, серого цвета с зеленоватым оттенком	43,4	7,5	”

Содержание, %								
$Fe_{вал}$	$Fe^{2+}_{H_2SO_4}$	$Fe^{3+}_{H_2SO_4}$	$Fe_{сульфидн}$	$Fe_{реакц}$	$Mn_{вал}$	Mn^{4+}	$CaCO_3$	$C_{орг}$
6	7	8	9	10	11	12	13	14
Станция 6158, глубина 490 м (42° 06′ 7 с.ш., 141° 29′ 9 в.д.)								
3,29	0,57	0,25	0,029	0,85	0,06		Не обн.	1,68
3,90	0,53	0,16	0,116	0,81	0,08		"	1,09
3,20	0,60	0,18	0,307	1,09	0,04		"	1,73
3,20	0,69	0,10	0,332	1,12	0,04		"	1,66
3,20	1,07	0,17	0,528	1,76	0,04		1,14	1,59
3,29	0,80	0,12	0,546	1,47	0,04		3,40	1,42
3,25	0,75	0,12	0,153	1,02	0,04		2,27	1,39
3,38	0,71	0,13	0,540	1,38	0,04		Не обн.	1,30
Станция 6159, глубина 264 м (42° 06′ 5 с.ш., 141° 14′ 5 в.д.)								
5,29	0,09	0,27	0,020	0,38	0,16		0,14	0,52
4,89	0,33	0,09	0,074	0,49	0,13		Не обн.	0,80
4,67	0,58	0,02	0,201	0,80	0,11		"	0,57
4,73	0,55	0,07	0,209	0,83	0,08		"	0,37
4,45	0,58	0,04	0,228	0,85	0,10		Следы	0,41
3,75	0,76	0,07	0,388	1,22	0,06		0,68	0,59
Станция 6160, глубина 1300 м (41° 25′ 4 с.ш., 142° 16′ 1 в.д.)								
3,17	0,31	0,36	0,027	0,70	0,06		Не обн.	1,60
3,28	0,57	0,05	0,683	1,29	0,04		"	1,65
3,11	0,71	Не обн.	0,686	1,40	0,04		7,72	1,28
3,39	0,62	0,03	0,814	1,46	0,04		9,99	0,99
3,90	0,64	0,05	0,892	1,58	0,04		5,08	1,08
3,56	0,58	0,06	0,755	1,40	0,04		2,00	1,11
3,50	0,81	0,06	0,739	1,61	0,04		7,04	1,18
3,76	0,84	0,08	0,816	1,74	0,04		1,66	1,12
3,56	0,86	0,04	0,877	1,78	0,04		1,91	1,65
3,80	0,73	0,04	0,758	1,53	0,06		1,61	1,32
Станция 6161, глубина 2220 м (40° 18′ 9 с.ш., 143° 29′ 1 в.д.)								
6,07	0,18	0,35	0,022	0,55	0,08		Не обн.	1,03
7,46	0,56	0,14		0,70	0,09		Следы	0,58

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
45–55	Ил алевролитово-глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком	41,2	7,5	Не опр.
115–120	Ил глинистый, с примесью алеврита и более грубого материала, серого цвета с зеленоватым оттенком	43,9	7,7	”
245–255	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, небольшая примесь алеврита	30,7	7,8	”
330–340	Ил глинисто-алевритовый, темно-серого цвета с зеленоватым оттенком	29,9	7,8	”
375–380	То же	28,3	7,7	”
560–570	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, неоднородный	37,8	7,6	”
667–675	То же	33,8	7,6	”
700–710	”	36,8	7,6	”
	Станция 6162, глубина 4110 м (39° 58′ 3 с.ш., 143° 52′ 3 в.д.)			
0–1	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, пластичный, однородный, сверху пленка ила бурого цвета	76,6	8,0	”
18–23	Ил глинистый, зеленовато-серого цвета с небольшой примесью алеврита, темно-серого цвета	76,0	7,6	”
40–50	Ил глинистый, мягкий, однородный, серого цвета с зеленоватым оттенком	62,0	7,6	”
90–100	Ил глинистый с примесью алеврита, серого цвета с зеленоватым оттенком, мягкий, пластичный, имеются примазки гидротроилита	59,2	7,8	”
170–180	То же	52,7	7,9	”
310–320	”	49,0	7,7	”
415–430	”	50,8	7,8	”
550–560	”	48,0	7,8	”
	Станция 6163, глубина 7430 м (40° 08′ 4 с.ш., 144° 20′ в.д.)			
0–1	Ил глинистый, серого цвета с серовато-зеленоватым оттенком полужидкий, однородный	78,9	7,5	”
1–1,5	Ил глинистый, ржаво-буровато-коричневого цвета	76,5		”
2–4	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, однородный	73,8		”
15–20	То же	69,9	7,6	”
90–100	Ил глинистый, серого цвета с черными примазками гидротроилита, однородный, пластичный	69,2	7,6	”
150–160	Ил глинистый, серого цвета с зеленовато-оливковым оттенком	65,3	7,8	”
200–210	То же	47,9	7,8	”
250–260	Алеврит с примесью глины серого цвета	28,1	7,6	”
280–290	Ил глинистый, зеленовато-серого цвета с примазками гидротроилита	66,6	7,6	”
390–400	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, комковатый, плотный	64,4	7,7	”
505–513	То же	62,5	7,7	”
555–570		63,0	7,8	”
	Станция 6164, глубина 5300 м (38° 32′ 0 с.ш., 145° 30′ 0 в.д.)			
0–3	Ил глинистый, желтовато-бурого цвета, полужидкий	74,4		
3–5	Ил глинистый, желтовато-бурого цвета	69,6	7,1	”
10–20	Ил глинистый, серого цвета с единичными включениями вулканических пород, с примазками гидротроилита	65,8	7,2	”

6	7	8	9	10	11	12	13	14
6,27	0,50	0,29	0,095	0,88	0,09		0,23	0,69
5,06	0,51	0,32		0,83	0,06		1,43	0,90
6,94	0,60	0,34	0,040	0,98	0,07		0,77	0,41
7,26	0,47	0,27		0,74	0,09		Не обн.	0,53
6,88	0,58	0,12		0,70	0,08		"	0,32
6,34	0,70	0,17	0,284	1,15	0,08		0,11	0,71
6,88	0,85	0,09		0,94	0,06		Следы	0,52
6,32	0,70	0,11	0,098	0,91	0,07		Не обн.	0,76
Станция 6162, глубина 4110 м (39° 58′ 3 с.ш., 143° 52′ 3 в.д.)								
2,37	0,24	0,33	0,028	0,60	0,07		"	2,10
2,34	0,45	0,07	0,132	0,65	0,03		"	1,54
3,27	0,62	0,10		0,72	0,06		0,45	1,60
3,36	0,62	0,11	0,460	1,19	0,06		1,52	1,51
3,80	0,61	0,09	0,479	1,19	0,06		Не обн.	1,31
3,76	0,62	0,09	0,489	1,20	0,06		1,48	0,97
3,59	0,88	0,163	0,605	1,65	0,06		Не обн.	1,19
3,45	0,62	0,08	0,498	1,20	0,06		"	0,91
Станция 6163, глубина 7430 м (40° 08′ 4 с.ш., 144° 20′ в.д.)								
2,32	0,05	0,57		0,62	0,11	0,03	"	0,92
2,08		0,49		0,49	0,23	0,27	Следы	1,06
2,34	0,38	0,24		0,62	0,04		"	1,43
3,25	0,78	0,17	0,078	1,03	0,03		"	1,70
3,29	0,72	0,12	0,148	0,99	0,04		0,11	1,34
2,40	0,57	0,09	0,165	0,82	0,03		Следы	1,16
3,15	0,60	0,01	0,401	1,01	0,04		0,34	0,78
3,33	0,39	0,08	0,191	0,66	0,06		0,20	0,18
3,46	0,72	0,24		0,96	0,04		Не обн.	1,39
2,93	0,67	0,138	0,182	0,99	0,04		"	1,39
3,64	0,71	0,11	0,321	1,14	0,04		"	1,26
3,20	0,72		0,213		0,04		"	1,27
Станция 6164, глубина 5300 м (38° 32′ 0 с.ш., 145° 30′ 0 в.д.)								
3,69		0,73		0,73	0,27	0,20	Следы	0,79
3,59		0,68		0,68	0,11	Не обн.	"	0,83
3,55	0,50	0,16		0,66	0,04		Не обн.	0,90

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
58–72	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком. Имеются многочисленные примазки гидротроилита	57,4	7,4	Не опр.
125–135	То же	56,4	7,5	"
235–245	"	55,8	7,6	"
340–350	Ил глинистый, зеленовато-серого цвета, тонкий, пластичный, вязкий, примазки гидротроилита	49,9	7,6	"
500–510	Ил глинистый, серого цвета, плотный, вязкий	56,4	7,7	"
	Станция 6165, глубина 5675 м (37° 39′ 0 с.ш., 146° 34′ 0 в.д.)			
0–3	Ил глинистый, коричневого цвета с шоколадным оттенком	62,1		"
	Станция 6166, глубина 5640 м (36° 00′ 5 с.ш., 147° 02′ 2 в.д.)			
5–20	Ил глинистый, желтовато-серого цвета, однородный, сверху имеет буровато-коричневый цвет	63,6		"
35–50	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, мягкий, пластичный	63,5		"
120–134	То же	60,3		"
185–200	"	59,0		"
268–280	"	50,2		"
	Станция 6267, глубина 6007 м (35° 07′ 5 с.ш., 150° 03′ в.д.)			
0–2	Ил глинистый, с небольшой примесью алеврита, буровато-коричневого цвета, более плотный, однородный	69,6	7,0	"
10–20	Ил глинистый, буровато-коричневого цвета, более плотный, однородный	62,0	6,9	"
20–30	Ил глинистый, буровато-коричневого цвета, неоднородный по окраске	59,4	7,0	"
30–40	Ил глинистый, серого цвета с зеленовато-буроватым оттенком	61,0	7,0	"
85–95	Ил глинистый, более светлый, серого цвета с желтовато-коричневым оттенком, пятнистый, примесь алеврита	53,8	7,1	"
125–130	Ил глинистый, серого цвета с желтовато-буроватым оттенком, пятнистый	51,0	7,1	"
167–173	То же	48,9	7,2	"
260	"	56,7	7,4	"
350–360	"	53,7	7,3	"
	Станция 6168, глубина 6030 м (36° 12′ 3 с.ш., 149° 48′ 1 в.д.)			
0–2	Ил глинистый, буровато-коричневого цвета, полужидкий	67,6	7,0	"
12–15	Ил глинистый, серого цвета, пластичный, включает прослои ила бурого цвета	62,5	7,0	"
8–13	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, мягкий, пластичный	61,6		"
13–14	Прослои того же ила, значительно более плотный, сцементированный	60,4		"
17–25	Ил глинистый, серого цвета с зеленовато-бурым оттенком, однородный	62,4		"
30–40	То же	65,8		"
47–60	Ил глинистый, серого цвета с голубоватым оттенком, мягкий, однородный	62,9		"
73–75	То же	61,1		"
110–120	"	56,0		"
180–190	Ил глинистый, серого цвета с желтоватым оттенком	53,4		"

6	7	8	9	10	11	12	13	14
3,46	0,57	0,13	0,088	0,79	0,06		Не обн.	0,82
3,86	0,83	0,13	0,139	1,10	0,06		Следы	0,74
3,16	0,52	0,10	0,147	0,77	0,04		Не обн.	0,52
3,59	0,55	0,09	0,155	0,80	0,06		Следы	0,49
3,73	0,64	0,14	0,188	0,97	0,06		Не обн.	0,61
Станция 6165, глубина 5675 м (37° 39′ 0 с.ш., 146° 34′ 0 в.д.)								
4,00		0,76		0,76	0,28	0,23	"	0,45
Станция 6166, глубина 5640 м (36° 00′ 5 с.ш., 147° 02′ 2 в.д.)								
4,50	0,08	0,55	–	0,63	0,06	Не обн.	0,11	0,69
3,95	0,73	0,14	0,104	0,97	0,04		0,23	0,68
3,64	0,59	0,14	0,123	0,85	0,04		0,32	0,62
3,46	0,59	0,11	0,098	0,80	0,06		0,34	0,66
4,08	0,50	0,01	0,057	0,57	0,07		Не обн.	0,30
Станция 6267, глубина 6007 м (35° 07′ 5 с.ш., 150° 03′ в.д.)								
4,08		1,05		1,05	0,37	0,25	Следы	0,63
4,18					0,63	0,15	"	0,29
4,31		0,76		0,76	1,25	0,92	Не обн.	0,35
4,40		0,76		0,76	0,13	0,11	"	0,62
3,64		0,48		0,48	0,35	0,17	Следы	0,14
4,89		0,62		0,62	0,82	0,28	Не обн.	0,19
1,85		0,19		0,19	0,79	0,87	Следы	0,05
4,66		0,49		0,49	1,27	0,88	"	0,08
4,66		0,43		0,43	0,23	0,06	Не обн.	0,20
Станция 6168, глубина 6030 м (36° 12′ 3 с.ш., 149° 48′ 1 в.д.)								
4,16		0,83		0,83	0,31	0,20	"	0,63
4,48		0,61		0,61	0,27	0,15	"	0,47
4,27		0,98		0,98	0,64	0,40	"	0,43
6,99		2,44		2,44	0,30	0,19	"	0,43
4,40	0,03	0,79		0,82	0,27	0,07	"	0,67
4,68	0,13	0,73		0,86	0,04	Не обн.	"	0,73
3,72	0,65	0,19	0,019	0,86	0,04		"	0,55
4,15	0,75	0,18		0,93	0,06		0,11	0,39
3,04	0,46	0,15	0,011	0,62	0,06		Не обн.	0,41
5,63	0,51	0,24	0,011	0,76	0,09		"	0,29

Таблица П.1 (продолжение)

1	2	3	4	5
220–230	То же с примесью алеврита	53,0		Не опр.
	Станция 6169, глубина 5980 м (35°56′0 с.ш., 150°02′1 в.д.)			
0–5	Ил глинистый, коричневого цвета, полужидкий, однородный	63,3		"
5–10	Ил глинистый, более плотный, шоколадно-коричневого цвета, неоднородный по окраске	65,2		"
15–20	Ил глинистый, серого цвета с зеленовато-буроватым оттенком, мягкий, более или менее однородный	61,5		"
35–50	То же	61,3		"
35–70	Ил глинистый, серого цвета с голубоватым оттенком, содержит примазки темного цвета (гидротроилит)	62,7		"
103–108	То же	61,8		"
165–175	Ил глинистый, серого цвета с желтоватым оттенком, окраска неоднородная	58,7		"
190–220	То же	54,6		"
232–240	Ил глинисто-алевритовый, серого цвета с желтоватым оттенком	48,6		"
242–246	Ил алевритовый (мелкопесчанистый), темно-коричневого (почти черного) цвета	43,5		"
270–280	Ил глинистый с примесью алеврита серого цвета с зеленовато-голубоватым оттенком	55,1		"
324–335	Ил глинистый, серого цвета с желтоватым оттенком	48,2		"
349–360	Ил глинистый, серого цвета с зеленоватым оттенком, однородный, пластичный			
	Станция 6171, глубина 5993 м (33°48′3 с.ш., 151°19′1 в.д.)			
0–2	Ил глинистый, коричневого цвета с шоколадным оттенком, полужидкий, однородный	68,6	7,2	"
15–20	То же, более плотный, вязкий	62,4	7,0	"
30–35	Ил глинистый, тонкий, вязкий, неоднородный по окраске, коричневого цвета с шоколадным оттенком, содержит пятна более темной окраски	59,9	6,8	"
40–45	Ил глинистый, плотный, комковатой структуры, темно-шоколадного (почти черного) цвета	56,1	6,8	"
60–65	Ил глинистый, очень плотный, серого цвета с коричневым оттенком, микрослоистый	61,5	6,9	"
70–80	Ил глинистый, серого цвета, тонкий, мягкий	63,8	7,0	"
120–130	Ил глинистый, черного цвета с микровключениями темного ила (гидротроилита)	65,8	7,4	"
160–170	То же	63,7	7,3	"
210–220	Ил глинистый, серого цвета, комковатый, плотный, содержит отпечатки черных "ниточек" (гидротроилит)	60,1	7,2	"
220–225	Тот же ил (вмещает конкреции родохрозита)	62,7	7,2	"
240–250	Тот же ил без конкреций	61,8	7,2	"
305–308	Ил глинистый, серого цвета с палевым оттенком, неравномерной, пятнистой окраски	60,5	7,1	"
305–308	Прослой сильно уплотненного ила зеленовато-серого цвета (мощностью 3–4 мм 2 прослоя)	50,0		
320–330	Ил глинистый, серого цвета с палевым оттенком	58,0	7,1	"
332–340	То же	49,6	7,1	"
350–355	"	58,8	7,1	"
410–420	Ил глинистый, серого цвета с коричневым оттенком	55,3	7,1	"

6	7	8	9	10	11	12	13	14
4,79	0,32	0,35		0,67	0,07		"	0,13
		Станция 6169, глубина 5980 м (35° 56′ 0 с.ш., 150° 02′ 1 в.д.)						
4,13		0,99		0,99	0,68	0,62	Следы	0,36
4,25		1,04		1,04	0,80	0,84	"	0,36
5,08	0,07	0,53	–	0,60	0,07		Не обн.	0,72
4,12	0,10	0,68		0,78	0,06		"	0,35
4,18	0,66	0,25	0,015	0,92	0,06		0,25	0,46
4,12	0,52	0,31	0,007	0,84	0,08		0,30	0,56
4,76	0,34	0,46		0,80	0,08		Не обн.	0,26
4,31	0,35	0,37	0,007	0,73	0,11		"	0,36
3,18	0,13	0,36		0,49	0,08		Следы	0,12
2,14		0,27		0,27	0,82	0,46	Не обн.	0,17
4,01	0,49	0,17		0,66	0,07		"	0,34
4,29		0,53		0,53	0,15	0,01	"	0,17
4,15					0,31			
		Станция 6171, глубина 5993 м (33° 48′ 3 с.ш., 151° 19′ 1 в.д.)						
4,14		1,23		1,23	0,48		0,20	0,61
5,48		1,12		1,12	0,66	0,54	Не обн.	0,36
4,20		1,02		1,02	2,34	1,92	0,23	0,32
3,59		0,76		0,76	11,05	10,61	0,23	0,26
6,19	0,11	1,79		1,90	0,16		Следы	0,68
3,86	0,75	0,31		1,06	0,09		0,23	0,74
4,29	0,85	0,35	0,026	1,23	0,16		0,14	0,47
4,29	0,86	0,30	0,029	1,19	0,11		Следы	0,48
4,78	0,73	0,35		1,08	0,11		Не обн.	0,38
4,62	0,71	0,47		1,18	0,11		"	0,34
4,38	0,71	0,34		1,05	0,09		Следы	0,57
4,60	0,61	0,45		1,06	0,09		Не обн.	0,26
8,57	0,82	1,34		2,16	0,34	Не обн.	"	0,31
4,74	0,48	0,44		0,92	0,11	"	"	0,20
6,27	0,33	0,46		0,79	0,13	"	"	0,27
5,04	0,36	0,69		1,05	0,10	"	Следы	0,20
4,31	0,33	0,40		0,79	0,10	"	Не обн.	0,28

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
	Станция 6172, глубина 5987 м (30° 00′ 8 с.ш., 155° 18′ 1 в.д.)			
0–2	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, полужидкий, однородный, содержит конкреции	66,5	7,1	Не опр.
20–25	То же, более плотный, содержит примазки ила более светлых тонов	56,3	7,0	”
30–35	То же	57,6	6,8	”
40–45	”	63,7	6,8	”
90–100	Ил глинистый, более плотный, шоколадно-коричневого цвета, однородный, мягкокомковатой (крупитчатой) структуры	58,1	6,9	”
135–145	Ил глинистый, очень плотный, шоколадно-коричневого цвета с примесью коричневого и светло-коричневого (пемза) материала	53,8	7,0	”
	Станция 6173, глубина 5790 м (29° 48′ 7 с.ш., 155° 38′ 5 в.д.)			
0–10	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, окраска неоднородная, мягкий, пластичный	58,7		”
12–20	То же	57,0		”
25–30	Ил глинистый, коричневого цвета, однородный, мягкий, пластичный	58,2		”
60–70	То же	56,4		”
100–110	”	58,5		”
110–117	Ил глинистый, темно-коричневого (почти черного) цвета с неясно выраженной полосчатой структурой	61,6		”
120–130	Ил глинистый, светло-коричневого цвета с неясно выраженной пятнистостью, мягкий, пластичный	66,9		”
170–180	То же	54,6		”
240–250	”	52,0		”
262–270	Ил глинистый, темно-коричневого цвета, преобладают темные (почти черные) прослойки, сравнительно плотный	68,0		”
275–285	То же	67,1		”
360–370	Ил глинистый, коричневого цвета, более плотный, пятнистый за счет примеси светло-коричневого цвета	56,9		”
372–380	То же	60,2		”
385–395	”	55,9		”
450–460	”	56,7		”
530–540	Ил глинистый, светло-коричневого цвета, однородный, тонкий, мягкий	62,2		”
	Станция 6174, глубина 5925 м (26° 28′ 4 с.ш., 160° 39′ 2 в.д.)			
0–1	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, полужидкий, однородный, вмещает конкреции.			
	Взяты 2 пробы: из-под конкреций	64,2	7,2	”
	без конкреций	68,2		”
2–4	То же, более плотный	61,1		”
20–25	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, сравнительно плотный, вязкий, имеет включения более светлого ила, окраска мраморовидная	55,5	7,2	”
70–80	То же	53,5	7,2	”
155–165	”	53,6	7,1	”
270–280	”	52,3	7,0	”
370–380	”	52,8	7,0	”
470–480	”	54,1	6,9	”
550–560	”	54,6	6,9	”

6	7	8	9	10	11	12	13	14
			Станция 6172, глубина 5987 м (30° 00′ 8 с.ш., 155° 18′ 1 в.д.)					
4,38		0,89		0,89	0,61	0,54	0,34	0,29
4,76		0,75		0,75	0,58	0,46	Не обн.	0,29
4,79		0,87		0,87	0,51	0,46	”	0,03
4,80		0,83		0,83	0,18	0,16	”	0,17
4,73		0,72		0,72	0,45	0,28	0,16	0,10
4,99		0,74		0,74	0,49	0,27	Не обн.	0,12
			Станция 6173, глубина 5790 м (29° 48′ 7 с.ш., 155° 38′ 5 в.д.)					
4,48		0,97		0,97	0,56	0,51	0,11	0,24
4,80		0,79		0,79	0,49	0,50	Не обн.	0,21
4,84		0,88		0,88	0,37	0,31	”	0,16
4,84		0,83		0,83	0,44	0,38	”	0,17
4,75		0,88		0,88	0,62	0,58	”	0,11
4,66		0,97		0,97	1,97	1,81	”	0,21
4,57		0,95		0,95	0,58	0,47	”	0,15
4,27		0,94		0,94	0,28	0,20	”	0,21
4,00		0,61		0,61	0,40	0,32	Следы	0,07
3,95		0,61		0,64	2,60	2,09	”	0,17
4,42		0,74		0,74	0,35	0,29	Не обн.	0,14
5,01		0,72		0,72	1,30	0,78	”	0,20
5,09		0,88		0,88	0,80	0,94	”	0,10
5,00		0,81		0,81	0,95	0,74	”	0,15
5,01		0,78		0,78	0,31	0,25		0,06
4,79		0,83		0,83	0,32	0,26		0,08
			Станция 6174, глубина 5925 м (26° 28′ 4 с.ш., 160° 39′ 2 в.д.)					
5,32		1,23		1,23	0,44	0,40	0,23	0,27
5,30		1,30		1,30	0,44	0,39	0,23	0,34
5,35		1,26		1,26	0,47	0,42	Не обн.	0,32
5,44		1,03		1,03	0,47	0,49	”	0,14
5,54		1,18		1,18	0,44	0,37	”	0,14
5,39		1,10		1,10	0,44	0,44	”	0,05
5,34		1,04		1,04	0,51	0,48	”	0,02
5,56		1,12		1,12	0,52	0,51	”	0,06
5,56		0,73		0,73	0,59	0,52	Следы	0,05
5,62		1,05		1,05	0,72	0,78	”	0,05

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
610–620	То же	54,1	6,9	Не опр
	Станция 6175, глубина 5930 м (23° 22′ 6 с.ш., 164° 38′ 2 в.д.)			
0–1	Ил глинистый, коричневого цвета, полужидкий, тонкий, однородный, содержит конкреции	64,0		”
20–25	Ил глинистый, коричневого цвета с шоколадным оттенком, однородный	53,2		”
50–60	То же	49,4	7,2	”
150–160	”	52,5	7,0	”
260–270	”	49,0	7,0	”
340–350	”	51,7	7,0	”
410–420	”	51,0	7,0	”
470–480	”	49,8	7,0	”
510–520	”	54,5	7,0	”
	Станция 6176, глубина 5550 м (21° 02′ 5 с.ш., 167° 17′ 5 в.д.)			
0–2	Ил глинистый, шоколадно-коричневого цвета, полужидкий, однородный	61,1	7,4	”
15–20	То же, более плотный, далее вниз по колонке ил уплотняется, по мере уплотнения темнеет	55,2	7,3	”
40–50	То же	53,2		”
90–100	”	58,8		”
140–150	”	62,3		”
180–190	”	63,5		”
	Станция 611, глубина 4190 м (17° 29′ 1 с.ш., 171° 30′ 5 в.д.)			
0–2	Ил полужидкий, тонкий, пластичный, бежево-коричневого цвета, пятнистый	57,3	7,5	+540
2–5	То же, более плотный	49,6		–
5–10	”	47,6		–
10–15	Более плотный и вязкий, более темный	46,8	7,5	+560
15–20	То же	46,5		–
30–40	”	48,9	7,4	+530
47–50	Линзообразный прослой несортированного гравийного материала размером от долей миллиметра до 1 см			–
50–55	Ил глинистый, тонкий, однородный, пластичный, более плотный, чем в верхних горизонтах	52,4		+530
55–57	Песчано-алевритовый прослой, обломки неокатанные, угловатые			–
57–65	Ил глинистый, тонкий, однородный, очень вязкий, темно-коричневого цвета	53,9		+530
89–95	Более плотный и вязкий, более темный	53,8	7,4	+550
116–126	То же	54,4		+560
	Станция 612, глубина 4470 м (17° 57′ 0 с.ш., 177° 38′ 4 в.д.)			
0–2	Ил глинистый полужидкий, однородный, кофейно-коричневого цвета, на поверхности немного мелких железо-марганцевых конкреций	57,2	7,4	+540
2–5	То же, более плотный	53,0	7,4	–
5–10	”	50,5		+600
10–20	”	49,4	7,4	+540
20–30	Ил глинистый тонкий, вязкий, более темный	57,6		–
30–40	То же	56,7		+560
49–60	”	57,2	7,4	–
70–80	Ил плотный, вязкий, более темный, рассеянные белые включения	57,7		+580
110–117	То же	56,2	7,4	+580
117–119	Карбонатный ил, тонкослоистый, бежевато-коричневого цвета	32,6	–	+590

6	7	8	9	10	11	12	13	14
5,56		0,99		0,99	0,70	0,73	Не обн.	0,03
		Станция 6175, глубина 5930 м (23° 22′ 6 с.ш., 164° 38′ 2 в.д.)						
5,22		1,06		1,06	0,34	0,33	”	0,33
5,28		0,96		0,96	0,34	0,34	0,20	0,22
5,39		0,87		0,87	0,35	0,27	Не обн.	0,25
5,56		0,86		0,86	0,54	0,45	”	0,06
5,45		0,80		0,80	0,51	0,44	”	0,05
5,56		0,83		0,83	0,66	0,49	Следы	0,05
5,56		0,85		0,85	0,71	0,58	Не обн.	0,06
5,56		0,88		0,88	0,75	0,56	”	0,03
5,78		0,98		0,98	0,80	0,87	”	0,08
		Станция 6176, глубина 5550 м (21° 02′ 5 с.ш., 167° 17′ 5 в.д.)						
5,28		1,20		1,20	0,73	0,67	0,27	0,14
5,45		1,08		1,08	0,79	0,80	Не обн.	0,06
5,40		1,04		1,04	0,90	0,82	”	0,06
5,34		0,97		0,97	0,97	0,98	Следы	0,12
5,45		0,82		0,82	1,07	1,16	Не обн.	0,04
5,34		0,74		0,74	1,52	1,59	”	0,03
		Станция 611, глубина 4190 м (17° 29′ 1 с.ш., 171° 30′ 5 в.д.)						
3,78		0,67		0,67	0,39	0,23	33,75	0,15
3,37		0,52		0,52	0,21	0,20	–	–
3,36	–	0,73		0,73	0,19	0,15	–	–
4,75	–	0,82		0,82	0,31	0,28	–	–
5,67	–	0,71		0,71	0,55	0,51	–	–
5,68	–	0,75		0,75	0,52	0,46	–	–
8,45	–	–		–	0,59	–	–	–
6,48	–	1,39		1,39	0,98	0,69	–	–
–	–	–			–	–	–	–
5,73	–	1,09		1,09	0,97	0,79	–	–
5,49	–	0,79		0,79	1,25	1,00	–	–
5,24	–	0,73		0,73	1,14	1,00	–	–
		Станция 612, глубина 4470 м (17° 57′ 0 с.ш., 177° 38′ 4 в.д.)						
5,34	–	0,68		0,68	0,58	0,43	2,00	0,13
5,46	–	0,68		0,68	0,45	0,39		
5,51	–	0,72		0,72	0,48	0,43		
5,59	–	0,73		0,73	0,51	0,46		
5,46	–	0,72		0,72	1,15	0,82		
5,07	–	0,67		0,67	1,23	1,04		
5,24	–	0,68		0,68	1,41	1,08		
5,29	–	0,71		0,71	1,41	1,19		
4,81	–	0,70		0,70	1,45	1,23		
1,31	–	0,08		0,08	0,51	0,30		

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
119–130	Карбонатный ил, плотный, вязкий, белого цвета со слабым розоватым оттенком	33,6	7,9	+550
147–158	То же	35,9	–	+550
174–180	”	35,2	7,6	–
	Станция 613, глубина 4960 м (19°06′3 с.ш., 175°52′5 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, бежево-коричневый, пятнистый	51,5	7,4	+550
2–5	Тот же ил, более плотный	53,0	–	–
5–10	Ил полужидкий, бежево-коричневый, пятнистый	51,7	–	–
10–15	Тот же ил, более плотный, однородный, вязкий	52,5	7,5	+560
15–20	То же	47,2	7,2	+590
35–45	Ил плотный, вязкий, пластичный, шоколадно-коричневый, пятнистый	64,9	–	+600
50–60	Тот же ил, однородной окраски	64,5	7,5	–
90–100	Ил известковый, фораминиферовый, мелкоалевритовой размерности, белого цвета с примазками и прослойками коричневого цвета	54,8	7,6	+530
170–180	То же	54,9	7,6	+520
200–210	”	51,1	–	–
210–230	”			
240–250	Ил плотный, вязкий, однородный, шоколадно-коричневый	64,4	7,5	+600
270–280	Ил известковый, фораминиферовый, алевритовый, белого цвета с тонкими прослойками темно-коричневого глинистого материала	51,4	–	+550
290–300	Ил вязкий, плотный, однородный, шоколадно-коричневый	64,1	–	+600
310–315	Ил шоколадно-коричневый с белыми известковыми прослоями мощностью 2–5 мм	57,2	–	+610
315–328	Ил плотный, вязкий, однородный, шоколадно-коричневый	62,5	–	+610
328–332	Ил фораминиферовый, белый	57,5	–	+600
332–338	Ил однородный, темно-шоколадный	57,5	–	–
338–342	Мелкозернистый песок, полимиктовый, слабосортированный	—	–	+570
350–360	Ил плотный, вязкий, однородный, темно-шоколадный	55,0	7,6	+610
	Станция 615, глубина 5080 м (20°06′7 с.ш., 165°45′2 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, светло-коричневый	68,0	7,3	+580
2–5	То же, более плотный	58,8	–	–
5–10	То же	65,2	–	–
10–20	”	59,9	7,3	+580
20–30	Ил тонкий, слегка вязкий, однородный, кофейно-коричневый	55,0	7,1	+600
60–70	То же	55,5	–	–
115–125	”	58,7	7,1	+600
160–170	”	58,2	7,0	+570
220–230	”	68,6	7,3	+570
270–280	”	60,8	–	–
310–320	”	58,3	–	+570
360–370	”	59,0	7,4	+570
	Станция 626, глубина 4650 м (20°50′0 с.ш., 160°08′9 з.д.)			
0–5	Ил тонкий, полужидкий, кофейного цвета	69,6	7,3	+590
10–20	То же	68,2	7,3	+570

6	7	8	9	10	11	12	13	14
0,07	–				0,06			
0,04	–				0,03			
0,03	–				0,03			
		Станция 613, глубина 4960 м (19° 06′ 3 с.ш., 175° 52′ 5 з.д.)						
2,27	–	0,33		0,33	0,26	0,23	7,95	0,08
2,19	–	0,39	–	0,39	0,22			
2,45	–	0,39		0,39	0,26	0,24		
4,72	–	0,71		0,71	0,39	0,35		
5,90	–	0,80		0,80	0,57	0,54		
5,68	–	0,87		0,87	1,69	1,50		0,24
5,77	–	0,84		0,84	2,02	1,69		
0,11	–	–	–	–	0,07			
0,09	–	–			0,04	–		
–	–	–						
	0,18							
5,77	–				0,04	–		
		0,75		0,75	1,64	–		
5,46	–	0,18		0,18		0,09		
3,63	–	0,73		0,73	1,77	1,75		
0,08	–	0,53		0,53	1,21			
0,08	–	0,69		0,69	2,04	1,95		
–	–	–			0,19			
–	–	0,81		0,81		1,68		
4,54	–	0,06		0,06	1,42	1,34		
		Станция 615, глубина 5080 м (20° 06′ 7 с.ш., 165° 45′ 2 з.д.)						
6,18	–	1,13		1,13	0,47	–	0,32	0,16
6,56	–	0,87		0,87	0,42	–		
5,32	–	1,04		1,04	0,34	–		
6,56	–	1,03		1,03	0,40	–		0,63
6,73	–	0,94		0,94	0,44	–		
6,90	–	1,06		1,06	0,53	–		
7,08	–	1,08		1,08	0,51	–		
7,08	–	1,22		1,22	0,46	–		
7,41	–	1,69		1,69	0,41	–		
7,12	–	1,25		1,25	0,44	–		
7,43	–	1,18		1,18	0,46	–		
7,17	–	1,16		1,16	0,41	–		
		Станция 626, глубина 4650 м (20° 50′ 0 с.ш., 160° 08′ 9 з.д.)						
7,33	–	1,50		1,50	0,30	–	0,13	0,21
8,02	–	1,23		1,23	0,30	0,21		

Таблица П.I (продолжение)

1	2	3	4	5
50–60	Тот же ил, но более плотный	54,2	7,3	+570
80–90	Ил плотный, вязкий, серовато-коричневый	61,3	7,4	+550
120–130	То же	65,8	7,4	+560
140–150	Ил однородный, плотный, вязкий, шоколадно-коричневый	56,3	7,4	+580
200–210	То же	59,4	7,4	+570
260–270	”	64,2	7,4	+580
320–330	Тот же ил, коричневого цвета	69,9	7,4	+570
370–380	То же	67,3	–	–
435–450	”	64,4	7,4	+570
	Станция 627, глубина 4730 м (21°10′4 с.ш., 158°54′9 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, коричневый с более светлыми пятнами	68,4	7,4	+540
2–5	То же, более плотный	63,9	–	–
5–10	То же	63,8	–	–
10–20	”	69,3	7,4	+540
5–10	Ил однородный, кофейного цвета	77,9	7,5	+520
20–30	Тот же ил, но более плотный	64,6	–	–
40–46	Ил кофейного цвета с линзовидными прослойками, более темными	67,0	7,6	+450
60–65	То же	63,1	–	+510
65–70	Ил бежевого цвета с коричневыми пятнами	57,4	–	+550
75–80	То же	43,1	–	+530
90–94	Ил с примесью алеврита, тонкослоистый, светло-серый	37,4	–	+530
95–105	Ил тонкий, вязкий, однородный, светло-коричневый	58,9	–	+490
110–120	То же	58,3	7,6	+430
180–192	”	48,3	–	+440
192–202	Ил слоистый, темно-серый	36,6	–	+490
206–215	Ил плотный, вязкий, коричневый	53,6	7,5	+440
220–230	То же	51,8	–	–
245–255	”	58,0	–	–
266–276	”	54,9	–	–
278–288	Ил с примесью алеврита, серый	44,9	7,5	+400
320–325	Ил однородный, коричневый	56,2	–	+370
350–358	Ил светло-коричневый, пятнистый	57,7	7,5	+440
	Станция 628, глубина 2990 м (21°09′4 с.ш., 158°24′4 з.д.)			
0–2	Ил с примесью алеврита, полужидкий, бежевого цвета	56,7	7,4	+570
2–5	То же, более плотный	51,0	–	–
5–10	То же	50,0		
10–15	”	47,6	7,4	+540
10–20	Ил с примесью алеврита, карбонатный, бежевого цвета	45,7	7,4	+510
50–60	То же	44,6	7,5	+520
60–70	Алеврит (песок), светло-серый	37,0	–	–
75–85	Ил палево-серый	42,5	–	+520
85–88	Песок средне-зернистый, светло-серый	29,8	–	+510
88–95	Ил однородный, вязкий, палево-серый	43,0	–	+510
120–130	То же	39,4	7,5	+520
	Станция 629, глубина 2760 м (21°20′2 с.ш., 158°29′3 з.д.)			
0–2	Ил глинисто-алевритовый, палево-серого цвета	53,0	7,4	+570
2–5	То же	49,8	–	–
5–10	”	46,4	7,4	+540
10–20	”	41,9	7,5	+510

6	7	8	9	10	11	12	13	14
7,69	–	1,12		1,12	0,23	–		
8,22	–	1,33		1,33	0,29	–		
8,04	–	1,81		1,81	0,14	–		
8,74	–	1,20		1,20	0,29	0,15		0,10
9,44	–	1,41		1,41	0,44	0,43		
8,13	–	1,24		1,24	0,35	–		0,01
7,90	–	1,67		1,67	0,40	–		
9,26	–	1,70		1,70	0,35	0,32		
8,79	–	1,64		1,64	0,33	–		
		Станция 627, глубина 4730 м (21° 10′ 4 с.ш., 158° 54′ 9 з.д.)						
9,08	–	1,43		1,43	0,27	0,23	0,27	0,32
9,10	–	1,33		1,33	0,31	0,17	0,41	0,46
8,49	–	1,21		1,21	0,20	0,14	–	0,63
7,55	–	1,06		1,06	0,34	0,09	15,62	0,15
6,59	–	1,12		1,12	0,18	0,08	0,23	0,75
	–	1,22		1,22		0,11	0,45	–
7,76	–	1,11		1,11	0,21	0,18	6,95	0,15
8,48	–	1,33		1,33	0,24	0,14	1,59	0,45
6,94	–	0,99		0,99	0,18	0,10	22,88	–
5,33	–	0,44		0,44	0,12	0,04	42,22	0,82
2,92	–	0,37		0,37	0,08	0,03	68,46	0,40
8,35	–	1,19		1,19	0,17	Не обн.	0,73	0,34
7,08	–	1,09		1,09	0,15	”	12,80	0,27
7,32	–	1,25	–	1,25	0,24		11,67	0,22
7,01	–	0,62	–	0,62	0,12		14,66	0,04
8,16	–	0,65	–	0,65	0,11		Не обн.	0,26
8,88	0,02	0,61	–	0,61	0,11		”	0,35
8,21	Нет	1,04	–	1,04	0,11	0,01		0,33
7,27	Нет	0,98		0,98	0,19	0,02	17,57	0,14
8,09	0,04	0,79		0,79	0,15	–	3,18	0,15
8,21	0,08	1,11		1,11	0,20	–	3,50	0,08
6,29	0,57	1,02		1,02	0,19	–	22,43	0,11
		Станция 628, глубина 2990 м (21° 09′ 4 с.ш., 158° 24′ 4 з.д.)						
4,49	–	0,78		0,78	0,013	–	54,30	0,29
4,59	–	0,74		0,74	0,05	0,02	–	–
4,20		0,71		0,71	0,10	0,02	–	–
4,31	–	0,67		0,67	0,10	0,03	–	–
4,28	–				0,06	–	–	–
4,46	–	0,54		0,54	0,11	0,06	–	Не обн.
1,22	–	0,61		0,61	Следы	–	–	–
3,99	–				0,10	0,02	–	”
1,17	–	0,47		0,47	0,05	–	–	”
4,80	–	0,26		0,26	0,11	0,03	–	”
4,46		0,60		0,60	0,07	0,01	–	”
		Станция 629, глубина 2760 м (21° 20′ 2 с.ш., 158° 29′ 3 з.д.)						
3,35		0,64		0,64	0,07	0,01	63,70	0,26
3,76		0,60		0,60	0,07	0,02	–	–
3,76		0,59		0,59	0,07	0,01	–	–
4,33		0,54		0,54	0,03	0,01	–	–

Таблица П.1 (продолжение)

1	2	3	4	5
30–40	Ил глинисто-алевритовый, палевого цвета	42,8	–	+530
50–58	То же	43,6	7,5	+540
	Станция 686, глубина 5400 м (18°52′8 с.ш., 154°36′1 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, тонкий, зеленовато-серого цвета	45,9	7,6	+520
2–5	Ил с примесью алеврита, серый	28,3	–	–
4–5	То же	56,0		
5–10	Ил тонкий, пластичный, зеленовато-коричневый	61,5	7,6	+510
	Станция 685, глубина 5000 м (18°55′9 с.ш., 153°16′23 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, серо-коричневого цвета	69,4	7,4	+540
2–5	То же, но более плотный	65,9	–	–
5–10	То же	65,3	–	–
10–25	”	64,9	7,5	+530
20–30	Ил мелкопятнистый, пятна –.примесь алеврита (пепла), серо-коричневого цвета	63,6	7,4	+540
60–70	Ил однородный, вязкий, коричневый	58,6	7,5	+520
90–100	То же, но с более сероватым оттенком	–	7,5	+520
111–112	Песок, сцементированный гидроокисями, темно-бурый	52,2	–	–
100–115	Ил однородный, вязкий, коричневый с сероватым оттенком	52,2	7,5	–
115–124	Песок, сцементированный гидроокислами железа, темно-бурого цвета	52,9	7,5	+530
130–140	Ил однородный, тонкий, серовато-коричневый	51,1	7,5	+540
	Станция 641, глубина 5030 м (18°51′7 с.ш., 152°29′0 з.д.)			
0–5	Ил с примесью алеврита, полужидкий, пятнистый, коричневого цвета	74,7	7,3	+530
5–10	То же, более плотный	75,6	–	–
10–20	То же	75,0	7,4	+530
30–40	Ил тонкий, вязкий, плотный, коричневый	59,9	7,4	+550
40–50	Ил коричневый, обогащен темными примазками	55,3	–	–
50–60	Ил тонкий, вязкий, однородный, коричневый	58,9	7,3	+550
100–110	То же		7,3	+560
147–157	Ил темно-коричневый с большим количеством черных примазок	64,4	7,3	+570
157–167	То же, черных примазок меньше	65,2	–	–
167–177	Ил тонкий, однородный, вязкий, горчично-коричневого цвета	69,0	–	–
230–240	То же	68,2	–	–
290–300	”	62,9	7,4	+530
340–350	Ил тонкий, вязкий, темно-коричневый, пятнистый	68,4	7,5	+530
400–410	Ил с примесью алеврита, темно-коричневый с оливковым оттенком, пятнистый	63,7	7,6	+530
420–430	То же, но более однородный по окраске	75,5	–	–
460–470	Ил с примесью алеврита, темно-оливково-коричневый, пятнистый	63,6	7,6	+530
475–491	То же	–	7,4	+530
	Станция 678, глубина 5300 м (18°56′0 с.ш., 151°11′8 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, желтовато-коричневый	69,0	7,3	+560
2–5	То же, более плотный	68,2	–	–
5–10	То же	66,7	–	–
10–15	”	57,6	7,3	+560

6	7	8	9	10	11	12	13	14
4,37		0,64		0,64	0,09	0,02	–	–
4,11		0,50		0,50	0,07	0,04	–	Не обн.
		Станция 686, глубина 5400 м (18° 52′ 8 с.ш., 154° 36′ 1 з.д.)						
8,66	1,46	2,01			0,14		0,77	0,13
9,24	0,94	1,24			0,16	–	–	–
	0,69	2,48				–	–	–
8,79	8,79	4,07			0,13	–	–	–
		Станция 685, глубина 5000 м (18° 55′ 9 с.ш., 153° 16′ 23 з.д.)						
8,35	0,10	2,18			0,18	Не обн.	1,09	0,23
8,43	0,14	1,83			0,19	”	–	–
8,12	0,31	1,58			0,17	”	–	–
8,07	0,24	1,44			0,16	”	–	–
7,71	0,31	1,56		1,87	0,16	”	–	–
8,25	Не обн.	1,64		1,64	0,26	0,08	–	–
8,48	0,46	1,20		1,66	0,14	Не обн.	–	–
8,48	Не обн.	1,57		1,57	0,15	0,07	–	–
8,34	Не обн.	1,53		1,53	0,27	0,05	–	–
7,87	”	1,41		1,41	0,25	0,08	–	–
		Станция 641, глубина 5030 м (18° 51′ 7 с.ш., 152° 29′ 0 з.д.)						
7,25	”	1,57		1,57	0,24	0,08	1,45	0,19
6,80	”	1,58		1,58	0,19	Не обн.	Не обн.	Не обн.
6,81	”	1,62		1,62	0,19	”	0,91	–
8,02	”	1,54		1,54	0,29	0,09	0,64	0,14
8,06	”	1,48		1,48	0,27	0,03	1,41	–
7,32	”	1,03		1,03	0,32	0,19	0,77	–
7,27	”				0,35		1,32	–
9,10	”	1,77		1,77	1,23	0,83	0,66	0,05
8,21	”	1,52		1,52	0,47	0,24	1,00	–
7,32	”	1,25		1,25	0,35	0,21	0,73	–
7,16	”	1,44		1,44	0,35	0,26	0,95	–
7,94	”	1,44		1,44	0,34	0,26	0,68	Не обн.
7,24	”	1,62	0,013	1,88	0,17	Не обн.	0,73	–
7,80	”	1,51	0,006	1,72	0,17	”	Не обн.	–
7,05	0,21	2,02	0,013	2,24	0,17	”	”	Не обн.
7,60	0,38	1,40	0,006	1,79	0,17	–	–	”
–	–	–	–	–	–	–	–	”
		Станция 678, глубина 5300 м (18° 56′ 0 с.ш., 151° 11′ 8 з.д.)						
7,60		1,41		1,41	0,31	0,14	0,14	0,19 (0,14)
7,89		1,44		1,44	0,31	0,13	–	–
8,03		1,59		1,59	0,38	0,20	–	–
8,07		1,47		1,47	0,41	0,24	–	–

Таблица П.1 (продолжение)

1	2	3	4	5
20–30	Ил творожистый, однородный, желтовато-коричневый	72,5	7,2	+560
50–60	То же	64,9	7,2	+560
90–100	"	61,7	7,3	+570
135–147	"	66,1	7,3	+570
190–200	"	73,4	7,2	+570
290–300	"	71,5	7,3	+540
360–370	Тот же ил, но пятнистой окраски: мягкие и крупные пятна зеленовато-темного и буро-коричневого цвета	73,6	–	–
430–440	То же	71,3	7,2	+520
450–460	Ил творожистый, однородный, светло-коричневый	77,4	–	–
520–535	То же	76,2	7,3	+570
	Станция 677, глубина 5300 м (18° 58′ 2 с.ш., 149° 35′ 0 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, кофейно-коричневого цвета	77,4	7,3	+550
2–5	То же, более плотный	77,7	–	–
5–10	То же	75,2	–	–
10–20	"	72,1	7,3	+570
20–30	Ил однородный, коричневый	65,4	7,3	+560
50–60	Ил однородный, коричневый с расплывчатыми темными пятнами	58,8	7,2	+570
90–100	Ил однородный, коричневый	69,5	7,2	+580
140–150	То же	65,4	7,2	+580
190–200	"	64,1	7,4	+590
240–250	Ил тонкий, однородный, коричневый с серовато-зеленых пятен	79,7	7,2	+550
305–317	То же	77,4	7,4	+520
330–340	Ил тонкий, однородный, коричневый с серовато-зеленых пятен	74,2	–	–
	Станция 643, глубина 5350 м (18° 32′ 9 с.ш., 146° 59′ 0 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, вмещает конкреции, цвет шоколадно-коричневый	65,1	7,4	+580
2–5	То же, более плотный	63,2	–	–
5–10	То же	63,2	–	–
10–20	"	63,4	7,4	+590
40–50	"	59,5	7,2	+580
80–90	"	65,0	–	–
140–150	Ил кофейно-коричневый, местами шарообразные пятна светло-бежевого цвета	62,9	7,0	+580
210–220	Ил плотный, вязкий, однородный, коричневый	58,6	7,0	+590
310–320	То же	58,8	–	–
325–335	"	58,8	7,0	+600
335–340	То же, встречены конкреции	58,5	7,1	+600
340–350	То же, без конкреций	58,7	–	–
360–370	То же	58,3	7,0	+610
	Станция 645, глубина 5480 м (18° 11′ 1 с.ш., 141° 08′ 8 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, кофейно-коричневый, вмещает конкреции	68,8	7,3	+580
2–5	То же, более плотный	63,8	–	–
5–10	То же	60,8	–	–
10–20	"	59,9	7,3	+600
30–40	"	60,0	–	–
50–60	"	60,4	–	–
70–80	"	58,9	7,2	+600

6	7	8	9	10	11	12	13	14
6,91		1,28		1,28	0,37	0,23	–	–
7,80		1,30		1,30	0,43	0,28	–	0,36
7,49		1,08		1,08	0,49	0,40	–	Не обн.
8,34		1,65		1,65	0,89	0,87	–	–
7,09		1,15		1,15	0,45	0,38	–	0,03
7,31		1,28		1,28	0,43	0,32	–	–
7,18		1,44		1,44	0,20	0,11	–	0,23
7,40		1,58		1,58	0,19	Нет	–	–
7,00		1,53		1,53	0,31	0,15	–	–
6,64		1,35		1,35	0,26	0,28	–	0,36
		Станция 677, глубина 5300 м (18° 58′ 2 с.ш., 149° 35′ 0 з.д.)						
5,94		1,11		1,11	0,37	0,40	Не обн.	0,14
5,92		1,04		1,04	0,38	0,24	–	–
6,05		0,69		0,69	0,35	0,31	–	–
6,10		1,14		1,14	0,38	0,27	–	–
6,55		1,29		1,29	0,40	0,38	–	–
6,86		0,80		0,80	0,44	0,40	–	–
6,91		1,20		1,20	0,61	0,41	–	0,11
7,04		1,06		1,06	0,60	0,41	–	–
7,09		1,14		1,14	0,56	0,46	–	–
6,44		1,56		1,56	0,31	0,19	–	0,27
6,95		1,66		1,66	0,30	0,17	–	–
6,59		1,26		1,26	0,37	0,26	–	–
		Станция 643, глубина 5350 м (18° 32′ 9 с.ш., 146° 59′ 0 з.д.)						
6,35		0,94		0,94	0,59	0,47	0,45	0,20
6,59		0,95		0,95	0,55	0,52	–	–
6,46		0,92		0,92	0,57	0,60	–	–
6,77		1,00		1,00	0,66	0,60	–	–
6,64		0,92		0,92	0,56	0,53	–	–
6,64		0,96		0,96	0,51	0,56	–	0,52
6,77		1,00		1,00	0,57	0,59	–	–
6,19		0,74		0,74	0,79	0,70	–	–
6,10		0,61		0,61	1,20	1,11	–	–
6,10		0,67		0,67	0,89	0,85	–	0,35
6,01		0,64		0,64	0,87	0,83	–	0,35
6,05		0,68		0,68	0,94	0,89	–	–
6,10		0,57		0,57	1,06	1,06	–	0,04
		Станция 645, глубина 5480 м (18° 11′ 1 с.ш., 141° 08′ 8 з.д.)						
5,69		0,93		0,93	0,65	0,62	0,45	0,18 (0,53)
6,10		0,98		0,98	0,59	0,56	–	–
6,32		0,95		0,95	0,57	0,50	–	–
6,10		0,88		0,88	0,57	0,47	–	–
6,10		0,67		0,67	0,68	0,59	–	–
6,28		0,67		0,67	0,68	0,64	–	–
5,74		0,80		0,80	0,71	0,65	–	–

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
120–130	Ил однородный, шоколадно-коричневый	55,8	7,0	+610
170–180	То же	57,9	–	+610
190–200	”	58,0	7,0	+620
230–240	Ил однородный, темно-красно-шоколадного цвета	58,0	7,0	+630
285–295	То же	60,7	–	+600
318–328	”	59,7	7,0	+630
	Станция 647, глубина 5280 м (18° 02′ 9 с.ш., 135° 32′ 9 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, тонкий, однородный, кофейного цвета, содержит конкреции	64,3	7,3	+600
2–5	То же, более плотный	58,5	–	–
5–10	То же	57,9	7,3	+610
10–15	”	56,3		
30–40	Ил тонкий, однородный, кофейно-коричневого цвета, окраска мраморовидная	56,2	7,1	+590
60–70	То же		7,1	+600
100–110	”	68,4	–	–
140–150	”	58,1	7,0	+600
200–210	”	57,9	7,0	+600
250–260	”	56,0	6,9	+600
300–310	”	51,0	6,7	+570
340–350	”	55,2	6,7	+600
370–380	”	54,9	–	–
	Станция 649, глубина 4950 м (17° 58′ 3 с.ш., 130° 09′ 0 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, однородный, кофейно-коричневого цвета, содержит конкреции	59,5	7,4	+600
2–5	То же, более плотный	52,8	–	–
5–10	То же	54,2	–	–
10–20	”	53,7	7,3	+610
30–40	Ил тонкий, вязкий, коричневого цвета, мраморовидный благодаря светлым пятнам неопределенной формы	53,6	7,1	+600
60–70	То же	53,0	7,2	+600
150–160	”	52,4	7,1	+610
200–210	”	52,8	7,1	+600
250–260	”	51,4	–	–
275–285	”	52,3	7,1	+610
290–300	”	52,6	7,0	+600
	Станция 651, глубина 4350 м (17° 49′ 5 с.ш., 124° 41′ 0 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, тонкий, однородный, кофейно-коричневого цвета, на поверхности конкреции	61,6	7,4	+600
2–5	То же, более плотный, без конкреций	59,5	–	–
5–10	То же	60,8	–	–
10–25	”	59,5	7,2	+610
30–40	Ил тонкий, вязкий, кофейно-коричневого цвета, мраморовидный	55,3	7,0	+590
60–70	То же	56,1	–	–
100–110	”	57,2	–	–
150–160	”	58,1	6,8	+610
190–200	”	57,2	–	–
230–240	”	–	–	–
240–250	”	56,4	–	–
270–280	”	–	–	–
280–290	”	45,2	6,8	+600
330–340	”	–	–	–
340–350	”	53,6	6,8	–

6	7	8	9	10	11	12	13	14
5,29		0,52		0,52	0,98	0,86	–	–
5,05		0,38		0,38	1,05	0,95	–	0,04
5,05		0,40		0,40	1,14	1,07	–	–
5,83		0,43		0,43	1,11	1,08	–	–
6,55		0,60		0,60	1,16	1,16	–	–
7,04		0,65		0,65	1,49	1,36	–	Не обн.
		Станция 647, глубина 5280 м (18° 02′ 9 с.ш., 135° 32′ 9 з.д.)						
5,69		0,89		0,89	0,53	0,49	0,55	0,12 (0,30)
5,65		0,82		0,82	0,48	0,52	Не обн.	0,27
5,88		0,80		0,80	0,49	0,50	11,12	0,10
5,88		0,77		0,77	0,51	0,53	0,32	0,11
5,83		0,65		0,65	0,55	0,56	Не обн.	Не обн.
5,97							”	0,27
5,97		0,66		0,66	0,45	0,53	”	0,08
5,83		0,70		0,70	0,57	0,47	”	0,05
5,92		0,63	0,046	0,68	0,71	0,64	”	0,10
5,79		0,71		0,71	0,76	0,69	”	0,05
5,74		0,60		0,60	0,81	0,71	”	Не обн.
5,70		0,54		0,54	0,76	0,79	”	”
5,65		0,58		0,58	0,93	0,78	”	”
		Станция 649, глубина 4950 м (17° 58′ 3 с.ш., 130° 09′ 0 з.д.)						
5,46		0,67		0,67	0,77	0,52	0,14	0,10
5,69		0,63		0,63	0,58	0,48	–	–
5,81		0,62		0,62	0,56	0,46	–	–
5,59		0,59		0,59	0,56	0,57	–	–
5,81		0,56		0,56	0,57	0,52	–	–
5,81		0,54		0,54	0,67	0,50	–	–
5,54		0,54		0,54	0,93	0,87	–	–
5,59		0,48		0,48	0,90	0,78	–	Не обн.
5,72		0,43		0,43	0,97	0,87	–	–
5,29		0,41		0,41	1,21	1,13	–	–
5,16		0,39		0,39	1,05	0,90	–	–
		Станция 651, глубина 4350 м (17° 49′ 5 с.ш., 124° 41′ 0 з.д.)						
5,29		0,64		0,64	0,51	0,46	0,86	0,17
5,42		0,62		0,62	0,43	0,42	–	–
5,38		0,59		0,59	0,49	0,44	–	–
5,42		0,53		0,53	0,46	0,56	–	–
5,46		0,55		0,55	0,76	0,60	–	–
5,55		0,75		0,75	0,64	0,60	–	0,13
5,59		0,70		0,70	0,63	0,62	–	–
5,59		0,54		0,54	0,63	0,55	–	–
5,42		0,54		0,54	0,57	0,63	–	–
5,42		–		–	0,58	–	–	Не обн.
		0,51		0,51	–	0,50	–	–
5,46		–		–	0,58	–	–	–
–		0,50		0,50	–	0,48	–	–
5,64		–		–	0,74	–	–	–
–		0,53		0,53	–	0,64	–	Не обн.

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
380–390	То же	–	–	–
390–400	”	53,8	6,8	+610
440–450	”	–	–	–
450–460	Тот же ил, но более темный	52,8	6,9	+600
460–480	То же	–	–	–
470–490	”	53,3	–	–
	Станция 653, глубина 4070 м (18° 39′ 0 с.ш., 119° 00′ 8 з.д.)			
0–2	Ил полужидкий, тонкий, однородный, коричневый, на поверхности конкреции	66,8	7,3	+610
2–5	То же, более плотный, без конкреций	64,0	–	–
5–10	То же	60,9	–	–
10–25	”	61,1	7,3	+610
25–35	Ил однородный, тонкий, вязкий, коричневый	58,9	7,1	+610
38–41	Ил тонкий, вязкий, окраска пятнистая, на коричневом фоне бежевые пятна	61,3	–	–
60–70	Ил тонкий, однородный, коричневый	61,0	7,1	+610
107–120	То же	61,1	–	–
155–165	”	57,9	7,0	+610
205–210	Ил тонкий, вязкий, однородный, темно-коричневый	56,5	7,0	+610
264–273	То же	60,8	7,1	+620
300–308	”	56,0	7,0	+610
	Станция 675, глубина 3910 м (19° 02′ 1 с.ш., 116° 22′ з.д.)			
0–5	Ил полужидкий, кофейно-коричневый, вмещает конкреции	65,0	7,1	+600
5–10	Ил тонкий, кофейно-коричневый, пятнистой окраски	70,6	7,2	–
10–20	То же	69,0	–	–
20–30	”	67,1	7,0	+600
60–70	”	62,3	–	–
100–110	”	64,1	7,0	+600
150–160	Ил плотный, коричневый, более темный	63,1	7,3	+600
210–222	То же	63,1	7,0	+590
222–227	”	64,0	–	–
227–240	Ил плотный, палевого цвета	65,7	7,3	+510
250–260	Ил пятнистый, кофейно-коричневого цвета	60,7	–	–
260–270	Ил плотный, пятнистый, коричневый с серовато-тым оттенком	59,7	6,9	+600
360–370	То же	61,8	–	–
425–440	Ил плотный, вязкий, темно-коричневый с редкими светлыми пятнами	61,4	7,0	+560
500–518	То же	64,9	7,3	+560
	Станция 655, глубина 3200 м (18° 59′ 9 с.ш., 113° 33′ 1 з.д.)			
0–5	Ил полужидкий, однородный, очень тонкий, красновато-коричневый, на поверхности конкреции	75,2	7,3	+600
5–10	То же, более плотный, без конкреций	72,6	–	–
10–20	”	71,0	7,2	+610
20–22	”	64,6	–	–
20–28	Ил тонкий, вязкий, коричневый с бежевыми пятнами	67,3	7,1	+610
28–35	Ил более плотный, мраморовидной окраски на коричневом фоне	63,9	–	–
35–45	Ил вязкий, однородный, темно-коричневый	63,2	–	–
50–56	То же, но с более светлыми пятнами	66,9	7,1	+610
56–60	Ил плотный, слабовязкий, комковатой структуры, темно-красно-коричневый	67,5	–	–

6	7	8	9	10	11	12	13	14
5,59				–	0,82	–	–	Не обн.
–		0,52		0,52	–	0,70	–	–
5,59				–	1,08	–	–	–
–		0,57		0,57	–	0,84	–	–
5,55		–		–	1,16	–	–	–
–		0,56		0,56	–	1,08	–	–
		Станция 653, глубина 4070 м (18° 39′ 0 с.ш., 119° 00′ 8 з.д.)						
5,29		0,95		0,95	0,75	0,76	0,86	0,18
5,51		0,90		0,90	0,85	0,73	–	–
5,64		0,85		0,85	0,96	0,72	–	–
5,64		0,79		0,79	0,81	0,71	–	–
–		0,60		0,60	–	0,78	–	–
5,49		0,64		0,64	0,57	0,31	–	–
5,55		0,67		0,67	0,78	0,69	–	–
5,38		0,55		0,55	0,78	0,69	–	–
5,38		0,61		0,61	0,68	0,68	–	–
5,59		0,54		0,54	0,91	0,84	–	–
5,42		0,74		0,74	1,15	1,09	–	–
5,64		0,64		0,64	1,13	1,15	–	–
		Станция 675, глубина 3910 м (19° 02′ 1 с.ш., 116° 22′ з.д.)						
6,29		0,67		0,67	1,47	1,45	0,55	0,30
5,46		1,04		1,04	0,74	0,75	1,14	–
5,51		1,02		1,02	0,63	0,46	–	–
5,59		0,99		0,99	0,83	1,12	–	–
5,33		0,78		0,78	0,76	0,74	–	0,07
5,42		0,82		0,82	0,88	0,83	–	–
5,29		0,68		0,68	0,71	0,78	–	0,40
5,39		0,68		0,68	0,82	0,80	–	–
5,46		0,58		0,58	0,76	0,63	–	0,01
5,45		0,41		0,41	0,09	0,01	–	–
5,56		0,39		0,39	0,68	0,47	–	–
5,51		0,72		0,72	1,01	0,88	–	–
5,68		0,81		0,81	1,60	1,21	–	–
5,81		0,78		0,78	2,06	1,63	–	–
5,68		0,73		0,73	1,28	0,73	–	0,05
		Станция 655, глубина 3200 м (18° 59′ 9 с.ш., 113° 33′ 1 з.д.)						
5,51		1,38		1,38	1,15	1,00	0,55	0,33
5,36		1,32		1,32	1,12	0,96	Не обн.	0,33
5,11		1,29		1,29	1,10	1,04	0,32	0,54
5,64		0,96		0,96	1,24	1,36	0,32	0,27
5,44		1,11		1,11		0,77	0,32	0,26
5,77		0,71		0,71	1,42	2,48	Не обн.	0,20
7,22		0,70		0,70	2,69	2,45	4,40	0,46
8,21		1,10		1,10	2,43	2,09	Не обн.	Не обн.
8,49		1,25		1,25	2,62	1,89	"	0,64

Таблица П. 1 (продолжение)

1	2	3	4	5
60–70	То же	71,2	–	–
90–100	”	73,1	7,3	+620
100–105	Включения в виде яйцеподобных образований диаметром 3–5 см. Толщина ”скорлупы” составляет 5–6 мм. По внешнему виду ”скорлупа” имеет 2 слоя: наружный с заметным коричневым оттенком и внутренний, почти белый. Внутренняя часть образования менее коричневая, чем вмещающий ил			
	средняя проба ”скорлупы”	72,9	–	–
	светлая часть ”скорлупы”	–	–	–
	вмещающий ил	71,9	–	–
	ил внутри образования	–	–	–
130–140	Тот же ил, что в горизонте 90–100 см	71,1	–	+610
170–180	То же	69,9	7,2	+610
220–230	”	72,2	7,3	+610
	Станция 674, глубина 3470 м (19° 32′ 3 с.ш., 112° 25′ 0 з.д.)			
0–2	Полужидкий, однородный красновато-коричневого цвета	73,4	7,2	+600
2–5	То же, более плотный	68,9	–	–
5–10	То же	69,8	–	–
10–25	Тонкий, красновато-коричневого цвета, окраска пятнистая, мраморовидная	67,2	7,2	+600
20–30	Тонкий, светло-коричневого, темно-палевого цвета, окраска пятнистая	67,9	7,2	+600
35–45	То же	67,2	–	–
45–56	То же, еще более светлый	67,5	–	–
85–100	Палевого цвета, с увеличенным количеством темных пятен	67,4	7,2	+490
100–105	Линза темного цвета	68,7	–	–
105–118	То же	68,1	–	–
125–140	Тонкий, вязкий, палево-серого цвета, пятнистой окраски	67,3	7,1	+480
200–212	То же	68,6	7,1	+490
262–280	Палевого цвета однородный	67,7	7,2	+500
340–360	То же	70,3	7,0	+490
403–420	Палевого цвета, пятнистый, пятна сероватого цвета	69,6	7,3	+500
460–470	Коричневого цвета с палевыми пятнами	66,9	6,5	+500
500–515	То же	55,5	6,7	+500
520–530	Темно-палевого цвета с сероватым оттенком, пятнистый, с примесью алеврита	51,9	6,9	+500
530–550	То же	51,4	7,2	+440
	Станция 673, глубина 3280 м (20° 29′ 2 с.ш., 110° 53′ 0 з.д.)			
0–2	Полужидкий, тонкий, красновато-коричневого цвета, содержит конкреции	68,7	7,1	+600
2–5	То же, более плотный	69,6	–	–
5–10	Полужидкий тонкий, красновато-коричневого цвета содержит конкреции	69,5	–	–
10–20	Более плотный серовато-коричневого цвета, пятнистый	68,4	–	+500
5–15	Красновато-коричневого цвета, тонкий, окраска пятнистая	67,2	7,4	+490
20–30	Бурого цвета с темно-коричневыми пятнами	67,6	7,4	+470
35–45	То же	67,2	–	–
48–52	Темно-коричневого цвета с пятнами бурого цвета	63,9	7,6	+460

6	7	8	9	10	11	12	13	14
9,10		1,41		1,41	2,82	2,76	–	Не обн.
8,77		1,34		1,34	2,76	2,74	0,18	”
–		1,51		1,51	–	0,28	–	–
–		–		–	–	0,19	–	–
–		1,37		1,37	–	2,27	–	–
–		0,95		0,95	–	1,35	–	–
10,03		1,90		1,90	1,91	1,86	Не обн.	–
9,76		2,00		2,00	3,03	3,17	”	0,51
9,90		1,94		1,94	1,94	1,82	”	0,52
Станция 674, глубина 3470 м (19° 32′ 3 с.ш., 112° 25′ 0 з.д.)								
5,20	–	1,19	–	1,19	1,62	1,46	1,09	0,37
5,07	–	1,13	–	1,13	1,58	1,50	–	–
5,27	–	1,12	–	1,12	1,80	1,36	–	–
5,29	–	1,10	–	1,10	1,02	0,90	–	–
5,29	–	1,22	–	1,22	0,97	0,94	–	0,29
5,33	–	1,16	–	1,16	0,68	0,72	–	–
5,38	–	1,08	–	1,08	0,53	0,38	–	–
5,55	–	0,98	–	0,98	0,44	0,23	–	–
–	–	0,95	–	0,95	–	0,68	–	–
5,03	–	1,00	–	1,00	0,44	0,22	–	0,20
5,23	–	0,84	–	0,84	0,23	0,24	–	–
4,98	–	0,77	–	0,77	0,33	0,12	–	–
4,94	–	0,82	–	0,82	0,51	0,36	–	Не обн.
5,05	–	0,33	–	0,33	0,17	0,04	–	–
5,20	–	0,65	–	0,65	0,41	0,23	–	–
4,94	–	0,89	–	0,89	0,61	0,43	–	Не обн.
5,59	–	0,72	–	0,72	0,59	0,31	–	–
5,91	–	0,67	–	0,67	0,18	0,03	–	–
5,86	–	0,61	–	0,61	0,48	Не обн.	–	Не обн.
Станция 673, глубина 3280 м (20° 29′ 2 с.ш., 110° 53′ 0 з.д.)								
4,80	–	0,94	–	0,94	3,82	3,16	1,73	0,34
4,78	–	1,03	–	1,03	3,41	2,00	0,32	1,38
4,82	–	1,17	–	1,17	2,64	2,21	2,16	0,51
4,55	–	1,06	–	1,06	1,66	1,38	3,22	1,36
4,65	–	0,97	–	0,97	1,64	1,41	3,81	1,37
4,74	–	0,96	–	0,96	1,15	0,46	5,27	1,37
4,83	–	0,96	–	0,96	0,93	0,81	1,91	1,30
4,65	–	0,73	–	0,73	1,71		1,00	0,98

Таблица П. I (продолжение)

1	2	3	4	5
52–60	Бурого цвета с пятнами темно-коричневого цвета	64,6	7,4	+470
60–70	То же	65,2	–	–
90–100	Тонкий, вязкий светло-коричневого цвета (палевый)	67,6	7,3	+470
140–150	То же	67,7	7,4	+130
190–200	Вязкий однородный, палево-серого цвета	69,6	7,5	–50
250–260	То же	67,7	–	–
305–315	Плотный светло-палевого цвета	66,8	7,5	–70
320–335	То же	64,9	–	–
	Станция 672, глубина 2900 м (21°27′7 с.ш., 109°13′9 з.д.)			
0–1	Полужидкий, темно-бурого цвета	78,5	7,1	+580
1–3	Коричневого цвета	76,5	7,3	+480
3–10	Зеленовато-серого цвета, однородный, сравнительно мягкий	73,6	7,5	+60
10–20	То же	69,9	7,5	–50
20–30	Тонкий, однородный, темно-серого цвета, редкие примазки гидротроилита	66,7	7,6	–30
50–60	То же	67,5	7,6	–50
100–110	”	66,5	7,6	–50
150–165	”	64,1	7,6	–80
210–223	Вязкий зеленовато-серого цвета с примазками гидротроилита	63,3	7,6	–10
290–305	То же	67,6	7,6	–60
360–375	”	65,6	7,6	–40
460–475	Тонкий, вязкий, зеленовато-голубовато-серого цвета, более частые примазки гидротроилита	64,2	7,5	–60
515–530	То же	–	7,6	–150
570–583	”	63,8	7,4	–150
	Станция 671, глубина 2650 м (22°02′1 с.ш., 108°19′8 з.д.)			
0–0,5	Полужидкий, окисленная пленка	76,7	–	–
0,5–2	Полужидкий, зеленовато-темно-серого цвета	76,2	7,5	+150
2–5	То же, более плотный	71,5	–	–
5–10	То же	68,6	–	–
10–25	”	68,1	7,6	–150
20–30	Зеленовато-серого цвета, тонкий, вязкий, содержит черные включения	59,4	7,6	–40
50–60	То же	59,0	–	–
100–110	”	60,8	7,5	–130
160–170	”	58,6	7,7	–120
225–235	”	57,0	7,5	–180
290–300	”	62,4	7,5	–60
360–369	Более плотный, более светлой окраски, содержит черные пятна сульфидов	59,6	7,7	0
369–371	Линзообразный прослой белого алеврита, граница четкая выполнена темно-зеленым илом мраморовидной окраски		–	–50
371–380	Плотный серого цвета с зеленоватым оттенком содержит черные пятна сульфидов	61,5	–	–100
415–425	То же, более темного цвета	63,0	7,5	–150
	Станция 670, глубина 1450 м (22°36′3 с.ш., 107°24′5 з.д.)			
0–2	Полужидкий, тонкий, коричневого цвета, с зеленоватым оттенком	74,0	7,4	+110
2–5	Более плотный, тонкий, темно-оливково-зеленого цвета с бурым оттенком	68,7	–	–
5–10	Тонкий, оливково-зеленого цвета	67,8	–	–
10–25	То же	66,6	7,5	–50
20–30	”	55,6	7,5	–100

6	7	8	9	10	11	12	13	14
4,37	–	0,61	–	0,61	0,55	0,07	1,41	0,22
3,82	–	0,66	–	0,66	0,27	0,10	0,73	0,03
4,87	–	0,68	–	0,68	0,26	0,08	7,54	0,46
4,33	–	0,55	–	0,55	0,21	0,06	9,03	1,21
4,60	0,31	0,77	0,024	1,10	0,20	Не обн.	3,68	0,73
4,97	0,23	0,62	–	–	0,13	"	0,86	0,46
4,92	0,14	0,56	–	0,70	0,15	–	1,91	0,65
5,15	0,05	0,72	0,020	0,79	0,16	–	2,22	0,81
Станция 672, глубина 2900 м (21° 27′ 7 с.ш., 109° 13′ 9 з.д.)								
5,02	Не обн.	0,77	–	0,77	1,48	–	1,27	1,44
5,01	"	0,81	0,036	0,85	0,84	–	0,59	1,48
4,97	0,53	0,36	0,030	0,92	0,14	–	2,27	1,50
4,74	0,72	0,45	–	–	0,14	–	1,91	1,59
4,28	0,69	0,25	0,037	0,98	0,16	–	10,26	1,48
3,87	0,57	0,20	0,075	0,85	0,15	–	11,44	1,19
4,51	0,56	0,14	0,121	0,82	0,12	–	3,81	1,79
4,19	0,58	0,14	0,091	0,81	0,10	–	3,72	1,63
4,74	0,57	0,10	0,172	0,84	0,09	–	1,91	1,57
4,65	0,74	0,26	0,164	1,16	0,11	–	8,94	1,16
4,05	0,54	0,09	0,295	0,93	0,10	–	6,17	1,04
4,78	0,62	0,12	0,266	1,01	0,10	–	2,09	1,29
4,17	0,58	0,12	0,386	1,09	0,11	–	11,67	1,41
4,65	0,57	0,12	0,257	0,15	0,13	–	8,40	1,44
Станция 671, глубина 2650 м (22° 02′ 1 с.ш., 108° 19′ 8 з.д.)								
–	Не обн.	0,67	–	–	–	0,19	–	–
4,99		0,67	0,055	0,73	0,13	0,14	1,09	2,52
4,92	0,68	0,16	–	–	0,07	–	Не обн.	2,38
5,11	1,09	0,14	–	–	0,09	–	0,91	2,24
5,01	0,78	0,15	0,040	0,97	0,09	–	0,64	2,34
4,28	0,81	0,04	0,415	1,27	0,05	–	1,82	1,18
4,28	0,51	0,03	0,104	0,64	0,04	–	2,95	1,96
–	0,46	0,06	0,360	0,86	0,05	–	6,76	1,68
3,91	0,41	0,04	0,394	0,84	0,04	–	11,53	1,52
3,55	0,47	0,02	0,319	0,81	0,05	–	16,93	1,20
4,60	0,62	0,04	0,522	1,18	0,04	–	0,27	1,03
3,78	0,29	0,01	0,306	0,61	0,04	–	0,36	0,98
3,27	–	–	–	–	0,05	–	Не обн.	0,68
3,50	0,36	0,03	0,198	0,59	0,05	–	"	0,87
4,78	0,52	0,02	0,235	0,78	0,05	–	"	1,10
Станция 670, глубина 1450 м (22° 36′ 3 с.ш., 107° 24′ 5 з.д.)								
3,08	0,31	0,14	–	–	0,03	–	14,68	6,35
2,99	0,47	0,38	–	–	0,03	–	15,94	6,29
2,99	0,40	0,07	–	–	0,03	–	18,39	6,21
2,85	0,38	0,05	–	–	0,02	–	13,17	5,69
3,91	0,35	0,01	0,394	0,75	0,02	–	23,88	3,54

Таблица П. I (окончание)

1	2	3	4	5
52–65	Оливково-зеленого цвета с запахом H_2S и примесью алеврита	49,9	7,7	–310
95–108	То же	48,0	7,6	–340
150–165	Серо-зеленого цвета, с пятнами черного песчанистого ила	39,5	7,5	–350
200–214	Тонкий, вязкий, оливково-зеленый, мраморовидный с черными расплывчатыми пятнами	39,3	7,5	–350
	Станция 669, глубина 1000 м (23° 13′ 9 с.ш., 107° 07′ 0 з.д.)			
0–2	Полужидкий, однородный, зеленовато-серого цвета	74,8	7,4	+10
2–5	То же, более плотный	72,5	–	–
5–10	То же	70,8	–	–
10–25	То же, внизу запах H_2S	69,6	7,6	–200
25–35	Сравнительно плотный, вязкий, оливково-зеленого цвета, содержит вкрапленность фораминифер, с запахом H_2S	62,8	7,8	–260
70–80	То же	59,0	7,7	–250
124–140	”	62,6	7,5	–280
195–210	”	59,0	7,3	–300
265–280	”	56,0	7,4	–300
297–310	”	55,0	–	–
	Станция 668, глубина 140 м (23° 23′ 0 с.ш., 106° 56′ 9 з.д.)			
0–2	Полужидкий, оливково-темно-зеленого цвета с буроватым оттенком	69,6	7,5	–80
2–5	То же, более плотный	66,8	–	–
5–10	То же	64,4	–	–
10–25	То же, внизу запах H_2S	65,1	7,7	–250
20–30	Оливково-зеленого цвета, с запахом H_2S	56,8	7,7	–160
50–60	То же	62,5	7,6	–250
100–110	”	60,6	7,6	–250
150–160	Оливково-зеленого цвета, с запахом H_2S	60,4	7,4	–260
200–215	То же, с включением обломков ракуши	59,6	–	–
250–260	Оливково-зеленого цвета, с запахом H_2S	57,3	7,5	–270
300–315	То же	51,6	–	–
345–358	Однородный, серо-зеленого цвета, с запахом H_2S	49,3	7,5	–290

Таблица П. II

Содержание реакционносопособных форм (по Честеру)

Номер станции	Fe			Mn			Cu	
	I	II	III	I	II	III	I	II
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6165	0,28 / 7,1	0,10 / 2,6	0,39 / 9,7	0,210 / 75,0	0,012 / 4,4	0,222 / 79,4	54 / 41,5	9 / 6,9
6168	0,40 / 9,6	0,13 / 3,1	0,53 / 12,7	0,230 / 72,9	0,010 / 3,3	0,240 / 76,2	68 / 52,3	12 / 9,2
6167	0,39 / 9,6	0,14 / 3,3	0,53 / 12,9	0,277 / 74,7	0,013 / 3,5	0,290 / 78,2	84 / 60,0	12 / 8,6
6171	0,42 / 10,2	0,14 / 3,5	0,57 / 13,7	0,325 / 67,8	0,014 / 2,9	0,339 / 70,7	92 / 51,1	15 / 8,3

6	7	8	9	10	11	12	13	14
3,87	0,28	0,01	0,328	0,62	0,02	–	30,24	2,57
4,83	0,61	0,04	0,611	1,26	0,02	–	24,24	2,57
6,90	0,37	0,02	0,368	0,76	0,02	–	11,44	1,73
8,65	0,57	0,02	0,496	1,09	0,02	–	6,36	2,04
Станция 669, глубина 1000 м (23° 13′ 9 с.ш., 107° 07′ 0 з.д.)								
2,76	0,38	0,07	–	–	0,02	–	7,08	7,80
2,80	0,35	0,06	–	–	0,02	–	7,76	8,70
2,80	0,32	0,10	–	–	0,02	–	7,83	8,70
2,94	0,40	0,02	–	–	0,02	–	8,35	8,30
2,99	0,37	0,12	0,369	0,86	0,02	–	11,58	4,25
2,99	0,29	0,06	0,850	1,20	0,03	–	7,26	2,70
2,99	0,36	Не обн.	0,863	1,22	0,02	–	7,04	3,40
3,08	0,28	0,05	0,982	1,31	0,03	–	4,04	3,30
3,08	0,29	0,08	0,927	1,30	0,03	–	4,99	3,27
3,08	0,26	0,06	–	–	0,03	–	9,53	5,30
Станция 668, глубина 140 м (23° 23′ 0 с.ш., 106° 56′ 9 з.д.)								
3,73	0,48	0,11	0,265	0,85	0,04	–	4,86	3,66
3,59	0,40	0,15	–	–	0,04	–	4,00	3,31
3,59	0,47	0,11	–	–	0,05	–	4,77	3,35
3,50	0,51	0,14	0,595	1,25	0,04	–	7,04	3,21
3,48	0,39	0,10	0,558	1,05	0,04	–	6,26	3,29
3,55	0,48	0,12	0,894	1,49	0,03	–	7,63	3,38
3,50	0,48	0,14	0,805	1,42	0,03	–	4,54	3,49
3,50	0,44	0,13	0,743	1,31	0,02	–	6,95	3,48
3,29	0,42	0,14	0,751	1,31	0,03	–	8,81	2,97
3,22	0,43	0,07	0,694	1,19	0,03	–	8,17	3,62
3,04	0,37	0,18	0,808	1,36	0,03	–	7,54	2,70
3,15	–	–	0,846	–	0,04	–	11,03	2,70

Cu	Co			Ni			Zn		
III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
63/48,4	5/25,0	Не обн.	5/25,0	22/27,9	5/6,3	27/34,2	–	–	–
80/61,5	7/33,8	,,	7/33,8	23/31,9	Не обн.	23/31,9	–	–	–
96/68,6	10/41,7	,,	10/41,7	31/35,2	1/1,1	32/36,3	–	–	–
107/59,4	12/50,0	,,	12/50,0	37/39,4	Не обн.	37/39,4	–	–	–

Таблица П. II (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6191	0,24 / 7,3	0,07 / 2,2	0,31 / 9,5	0,319 / 81,9	0,013 / 3,3	0,332 / 85,2	80 / 36,4	12 / 5,5
6190	0,22 / 6,6	0,08 / 2,4	0,30 / 9,0	0,286 / 71,4	0,011 / 2,8	0,297 / 74,2	77 / 31,3	12 / 4,9
6172	0,42 / 9,6	0,12 / 2,6	0,54 / 12,3	0,428 / 70,2	0,092 / 15,0	0,520 / 85,2	103 / 68,7	15 / 10,0
6180	0,40 / 8,2	0,12 / 2,5	0,52 / 10,7	0,340 / 68,0	0,012 / 3,1	0,352 / 71,1	71 / 26,1	18 / 6,6
6174	0,39 / 7,4	0,14 / 2,6	0,53 / 10,0	0,345 / 78,5	0,019 / 4,3	0,364 / 82,8	71 / 50,7	15 / 10,7
6177	0,36 / 7,8	0,10 / 2,1	0,46 / 9,9	0,377 / 72,5	0,017 / 3,3	0,394 / 75,8	100 / 43,5	18 / 7,8
611	0,25 / 6,6	0,10 / 2,5	0,35 / 9,1	0,292 / 74,8	0,010 / 2,6	0,302 / 77,4	59 / 46,8	6 / 4,8
612	0,29 / 5,4	0,09 / 1,8	0,38 / 7,2	0,438 / 75,4	0,018 / 3,0	0,456 / 78,4	90 / 44,3	15 / 7,4
617	0,38 / 5,6	0,13 / 1,9	0,51 / 7,5	0,333 / 63,9	0,015 / 2,9	0,348 / 66,8	78 / 26,6	15 / 5,1
619	0,35 / 5,3	0,12 / 1,8	0,47 / 7,1	0,327 / 68,2	0,014 / 2,9	0,341 / 71,1	78 / 29,1	12 / 4,5
620	0,32 / 4,6	0,14 / 2,2	0,46 / 6,8	0,290 / 63,0	0,013 / 2,8	0,303 / 65,8	72 / 25,2	20 / 7,1
621 (I)	0,44 / 6,5	0,17 / 2,4	0,61 / 8,9	0,332 / 55,3	0,016 / 2,7	0,348 / 58,0	93 / 30,0	20 / 6,5
621 (II)	0,33 / 4,8	0,13 / 2,0	0,46 / 6,8	0,333 / 67,9	0,013 / 2,7	0,346 / 70,6	78 / 27,7	12 / 4,3
622	0,31 / 5,6	0,15 / 2,6	0,46 / 8,2	0,289 / 64,2	0,015 / 3,3	0,304 / 67,5	78 / 27,2	15 / 5,2
623	0,54 / 8,3	0,17 / 2,6	0,71 / 10,9	0,490 / 72,1	0,023 / 3,3	0,513 / 75,4	108 / 30,9	15 / 4,3
686	0,59 / 6,8	0,33 / 3,8	0,92 / 10,6	0,040 / 28,7	0,004 / 2,7	0,044 / 31,4	23 / 25,8	8 / 9,0
685	0,50 / 6,0	0,30 / 3,6	0,80 / 9,6	0,094 / 52,1	0,006 / 3,2	0,100 / 55,3	37 / 22,0	14 / 8,3
641	0,47 / 6,5	0,30 / 4,2	0,77 / 10,7	0,137 / 57,1	0,011 / 4,6	0,148 / 61,7	45 / 36,3	9 / 7,3
677	0,36 / 7,8	0,10 / 2,1	0,46 / 9,9	0,377 / 72,5	0,017 / 3,3	0,394 / 75,8	100 / 43,5	18 / 7,8
643	0,44 / 6,9	0,14 / 2,2	0,58 / 9,1	0,427 / 72,4	0,022 / 3,7	0,449 / 76,1	84 / 34,0	12 / 4,9
645	0,47 / 8,3	0,15 / 2,6	0,62 / 10,9	0,646 / 99,4	0,029 / 4,5	0,675 / 103,9	171 / 42,3	15 / 3,7
647	0,29 / 5,1	0,12 / 2,0	0,41 / 7,1	0,386 / 72,8	0,018 / 3,4	0,404 / 76,2	87 / 28,7	12 / 4,0

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	92/41,9	10/29,4	„	10/29,4	84/50,0	1/0,6	85/50,6	–	–	–
	89/36,2	10/16,4	„	10/16,4	68/45,0	1/0,7	69/45,7	–	–	–
	118/78,7	27/52,9	„	27/52,9	89/49,4	Не обн.	89/49,4	–	–	–
	89/32,7	44/65,7	„	44/65,7	73/59,8	1/0,8	74/60,6	–	–	–
	86/61,4	46/63,9	„	46/63,9	63/43,5	2/1,4	65/44,8	–	–	–
	118/51,3	66/75,0	„	66/75,0	110/60,8	5/2,8	115/63,6	–	–	–
	65/51,6	73/57,9	„	73/57,9	106/84,1	1/0,8	107/84,9	–	–	–
	105/51,7	86/97,7	„	86/97,7	130/64,0	1/0,5	131/64,5	–	–	–
	93/31,7	51/83,6	„	51/83,6	72/54,1	1/0,8	73/54,9	–	–	–
	90/33,6	49/87,5	„	49/87,5	50/39,8	2/1,6	52/41,4	–	–	–
	92/32,3	49/94,2	„	49/94,2	55/41,3	Не обн.	55/41,3	–	–	–
	113/36,5	51/78,4	„	51/78,4	87/57,6	Не обн.	87/57,6	–	–	–
	90/31,9	49/90,7	„	49/90,7	51/36,7	5/3,6	56/40,3	–	–	–
	93/32,4	49/86,0	„	49/86,0	51/40,2	5/3,9	56/44,1	–	–	–
	123/35,2	95/81,2	„	95/81,2	106/61,3	7/4,1	113/65,3	–	–	–
	31/34,8	11/42,3	„	11/42,3	10/8,5	4/3,4	14/11,9	14/16,3	11/12,8	25/29,1
	51/30,4	13/43,3	„	13/43,3	17/16,5	5/4,9	22/21,4	13/18,1	8/11,1	21/29,2
	54/43,6	22/75,9	„	22/75,9	15/14,9	2/2,0	17/16,8	24/23,5	14/13,7	38/37,2
	118/51,3	66/75,0	„	66/75,0	110/60,8	5/2,8	115/63,5	26 –	5 –	31 –
	96/38,9	78/89,0	„	78/89,7	82/65,6	Не обн.	82/65,6	24/21,5	13/11,5	37/33,5
	186/46,0	117/92,1	„	117/92,1	217/80,1	2/0,7	219/80,8	36/16,0	14/7,5	50/23,5
	99/32,7	73/90,1	„	73/90,1	100/69,8	Не обн.	100/69,8	23/19,7	10/8,6	33/28,3

Таблица П. II (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
649	0,33 / 6,0	0,11 / 2,0	0,43 / 8,0	0,559 / 72,6	0,028 / 3,6	0,587 / 76,2	144 / 50,7	18 / 6,3
651	0,31 / 5,8	0,11 / 2,1	0,42 / 7,9	0,378 / 74,1	0,018 / 3,5	0,396 / 77,6	96 / 31,5	15 / 4,9
653	0,39 / 7,3	0,13 / 2,5	0,52 / 9,8	0,541 / 72,1	0,026 / 3,5	0,567 / 75,6	117 / 39,4	15 / 5,1
675	0,44 / 7,1	0,11 / 1,7	0,55 / 8,8	0,795 / 54,1	0,045 / 3,1	0,840 / 57,2	198 / 39,7	20 / 4,0
655	0,66 / 12,0	0,19 / 3,4	0,85 / 15,4	0,762 / 66,3	0,046 / 4,0	0,808 / 70,3	138 / 46,9	12 / 4,1
674	0,73 / 14,0	0,18 / 3,4	0,91 / 17,4	0,958 / 59,1	0,050 / 3,1	1,008 / 62,2	207 / 64,1	20 / 6,2
673	0,75 / 15,7	0,15 / 3,1	0,90 / 18,8	2,356 / 61,7	0,121 / 3,2	2,477 / 64,8	285 / 87,4	23 / 7,1
672	0,37 / 7,4	0,13 / 2,5	0,50 / 9,9	0,837 / 56,6	0,040 / 2,7	0,877 / 59,3	50 / 31,9	9 / 5,7
671	0,15 / 3,1	0,08 / 1,7	0,23 / 4,8	0,041 / 31,8	0,004 / 3,3	0,045 / 35,1	12 / 8,8	3 / 2,2
670	0,07 / 2,1	0,06 / 2,0	0,13 / 4,1	0,004 / 12,9	0,001 / 2,6	0,005 / 15,5	Не обн.	Не обн.
669	0,08 / 2,7	0,07 / 2,4	0,15 / 5,1	0,001 / 5,7	0,001 / 3,5	0,002 / 9,2	„	„
668	0,09 / 2,3	0,10 / 2,6	0,19 / 4,9	0,003 / 6,4	0,002 / 4,1	0,005 / 10,5	„	„
657	0,86 / 16,8	0,23 / 4,5	1,09 / 21,3	3,040 / 64,7	0,162 / 3,5	3,302 / 68,1	102 / 31,2	18 / 5,5
659	0,19 / 1,8	0,12 / 1,1	0,31 / 2,9	0,002 / 7,4	0,001 / 1,6	0,003 / 9,0	Не обн.	Не обн.
660	0,37 / 4,2	0,21 / 2,4	0,58 / 6,6	0,010 / 16,1	0,007 / 11,8	0,017 / 27,9	„	„
661	0,20 / 2,0	0,12 / 1,3	0,32 / 3,3	0,004 / 9,6	Следы	0,004 / 9,6	„	„
662	0,26 / 4,6	0,12 / 2,1	0,38 / 6,7	0,503 / 62,1	0,027 / 3,3	0,530 / 65,4	„	„
663	0,11 / 3,6	0,07 / 2,1	0,18 / 5,7	0,034 / 36,9	0,009 / 9,5	0,043 / 46,4	„	„
664	0,07 / 3,0	0,06 / 2,4	0,13 / 5,4	0,009 / 23,8	0,001 / 2,1	0,010 / 25,9	„	„
665	0,21 / 5,8	0,11 / 3,0	0,32 / 8,8	0,062 / 6,9	0,040 / 4,5	0,102 / 11,4	„	„
666	0,13 / 4,5	0,09 / 3,2	0,22 / 7,7	0,002 / 5,2	0,001 / 3,0	0,003 / 8,2	„	„
667	0,12 / 3,1	0,09 / 2,3	0,21 / 5,4	0,084 / 42,0	0,010 / 4,9	0,094 / 46,9	„	„

Примечание. В числителе – содержание в % на сухое вещество, в знаменателе – в % от валового содержания в осадке. I – вытяжка I; II – вытяжка II; III – сумма вытяжек.

10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
162 / 57,0	113 / 100,0	„	113 / 100,0	182 / 67,2	2 / 0,7	184 / 67,9	24 / 19,7	6 / 8,6	30 / 28,3
111 / 36,4	83 / 95,4	„	83 / 95,4	92 / 56,1	Не обн.	92 / 56,1	22 / 17,7	5 / 4,0	27 / 21,7
132 / 44,5	95 / 96,9	„	95 / 96,9	102 / 55,1	„	102 / 55,1	27 / 22,0	5 / 4,1	32 / 26,1
218 / 43,7	90 / 97,8	„	90 / 97,8	315 / 75,2	10 / 2,4	325 / 77,6	45 / 28,8	8 / 5,1	53 / 33,9
150 / 51,0	83 / 88,3	„	83 / 88,3	164 / 70,1	Не обн.	164 / 70,1	42 / 34,2	7 / 4,1	49 / 38,3
227 / 70,3	73 / 84,9	„	73 / 84,9	222 / 72,3	5 / 1,6	227 / 73,9	54 / 39,7	12 / 8,8	66 / 48,5
308 / 94,9	73 / 93,6	1 / 1,3	74 / 94,9	430 / 86,2	20 / 4,0	450 / 90,2	185 / 54,6	13 / 3,8	198 / 58,4
59 / 37,6	17 / 53,1	Не обн.	17 / 53,1	79 / 43,6	11 / 7,0	90 / 50,6	80 / 31,3	19 / 7,4	99 / 38,7
15 / 11,0	1 / 4,8	„	1 / 4,8	22 / 18,2	5 / 4,1	27 / 22,3	46 / 22,8	14 / 6,9	60 / 29,7
Не обн.	1 / 8,3	„	1 / 8,3	8 / 9,6	8 / 9,6	16 / 19,2	24 / 19,8	12 / 9,9	36 / 29,7
„	Не обн.	„	Не обн.	16 / 21,9	8 / 11,0	24 / 32,9	17 / 24,3	9 / 12,9	26 / 37,2
„	„	„	„	Не обн.	Не обн.	Не обн.	10 / 8,6	5 / 4,3	15 / 12,9
120 / 36,7	29 / 67,4	Не обн.	29 / 67,4	177 / 54,1	25 / 7,6	202 / 61,7	222 / 80,1	25 / 9,0	247 / 89,1
Не обн.	Не обн.	„	Не обн.	2 —	Не обн.	2 —	7 / 9,3	3 / 4,0	10 / 13,3
„	„	„	„	Не обн.	„	Не обн.	7 / 10,3	3 / 4,4	10 / 14,7
„	„	„	„	2 —	„	2 —	7 / 10,3	4 / 5,9	11 / 16,2
„	„	„	„	20 —	„	20 —	30 —	7 —	37 —
„	„	„	„	15 —	„	15 —	18 —	5 —	23 —
„	„	„	„	13 —	„	13 —	13 —	5 —	18 —
„	„	„	„	13 / 31,7	„	13 / 31,7	29 —	6 —	35 —
„	„	„	„	Не обн.	„	Не обн.	12 —	5 —	17 —
„	„	„	„	8 —	5 —	13 —	40 —	28 —	68 —

Таблица II. III

Соединения серы в иловых водах осадков профиля

Номер станции	Горизонт, см	Влажность, %	H_2S, мг/л	S_2O_3, мг/л	$S_{сульфатов}$, %		
					иловая вода	в осадке в расчете на влагу	в твердой фазе, расчет
1	2	3	4	5	6	7	8
6158	0–2	65,12	Нет	Не обн.	0,086	0,103	0,032
	15–20	52,45	”	”	0,084	0,122	0,042
	44–47	60,80	”	0,69	0,081	0,114	0,051
	92–97	59,30	0,54	0,45	0,082	0,093	0,016
	150–160	69,57	0,91	2,60	0,077	0,083	0,014
	225–235	56,09	1,06	4,26	0,074	0,100	0,033
	290–300	54,85	2,02	1,64	0,076	0,094	0,022
	405–420	55,14	0,78	0,76	0,067	0,101	0,042
6160	0–2	67,84	Нет	Не обн.	0,087	0,110	0,049
	12–18	58,05	< 0,1	1,30	0,093	0,134	0,057
	50–60	58,56	2,36	3,04	0,102	0,128	0,037
	145–155	54,01	37,5	15,2	0,054	0,092	0,045
	260–272	53,59	68,6	18,35	0,066	0,076	0,012
	370–382	53,17	122,0	23,40	0,052	0,081	0,033
	515–525	50,54	153,0	31,42	0,027	0,067	0,031
	630–646	50,94	134,0	39,60	0,013	0,049	0,037
	715–725	48,14	143,0	–	–	0,027	–
	790–800	46,30	124,0	–	–	0,047	–
6162	0–2	76,62	Нет	Нет	0,086	0,136	0,165
	18–23	70,98	”	Не обн.	0,086	0,118	0,078
	90–100	59,16	”	”	0,093	0,113	0,030
	170–180	52,73	2,53	1,69	0,069	0,098	0,032
	310–320	48,97	21,5	16,49	0,046	0,097	0,049
6162	415–430	50,71	51,7	28,70	0,025	0,086	0,062
	550–560	47,98	81,0	24,80	0,004	0,079	0,069
6163	0–1	78,86	Не обн.	–	0,085	–	–
	15–20	69,91	Нет	Нет	0,086	0,127	0,095
	90–100	69,23	”	Не обн.	0,066	0,115	0,111
	150–160	65,27	< 0,1	0,65	0,047	0,084	0,069
	200–210	47,94	< 0,1	0,94	0,033	0,086	0,049
	250–260	28,13	< 0,1	–	–	0,104	–
	310–330	66,57	< 0,1	1,07	0,019	0,069	0,100
	390–400	64,38	< 0,1	1,17	0,003	0,053	0,090
	505–513	62,46	< 0,1	1,44	0,002	0,052	0,083
	555–570	63,03	Нет	1,77	0,003	0,042	0,068
663	0–5	68,8	Не обн.	–	0,084	0,133	0,108
	25–32	70,4	”	1,90	0,094	0,106	0,029
	70–80	58,7	< 0,1	3,26	0,086	0,114	0,040
	110–120	64,2	< 0,1	7,76	0,078	0,103	0,045
	170–180	65,2	< 0,1	2,53	0,088	0,098	0,019
	260–270	61,8	< 0,1	3,04	0,102	0,114	0,019
	335–345	53,4	< 0,1	4,48	0,074	0,115	0,047
664	0–5	78,4	Не обн.	–	0,086	0,108	0,080
	20–30	71,0	”	0,23	0,089	0,132	0,105
	40–53	69,2	0,5	2,18	0,105	0,112	0,016
	90–105	65,3	5,2	4,70	0,086	0,122	0,068
	165–180	61,6	11,3	10,10	0,098	0,102	0,006

Таблица II. III (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
	240–250	65,8	12,0	21,80	0,086	0,130	0,084
	310–320	63,8	–	15,35	0,075	0,082	0,012
	360–375	61,7	29,4	20,95	0,087	0,112	0,040
665	0–5	68,6	Не обн.	–	0,085	0,112	0,058
	20–30	50,8	< 0,1	2,29	0,077	0,095	0,019
	42–51	71,9	< 0,1	2,51	0,082	0,088	0,015
	85–95	53,9	< 0,1	1,95	0,063	0,097	0,040
	190–206	58,3	< 0,1	1,86	0,057	0,057	
	245–259	47,3	< 0,1	–	0,036	0,042	0,005
	360–370	56,4	< 0,1	1,87	0,019	0,046	0,035
667	0–5		Не обн.	–	–	–	–
	20–30	66,6	0,5	1,54	–	0,106	–
	80–90	62,2	2,5	5,60	–	0,096	–
	180–190	57,0	5,9	–	–	0,078	–
	210–225	55,1	0,9	–	–	0,060	–
668	0–5	69,6	Не обн.	–	0,087	0,098	0,025
	5–25	65,1	–	–	0,100	0,098	–
	50–60	62,5	15,0	4,65	0,073	0,071	–
	150–160	60,4	26,0	9,10	0,057	0,070	0,020
	250–260	57,3	22,9	15,10	0,060	0,081	0,028
	345–358	49,3	10,9	22,80	0,069	0,075	0,006
669	0–5	73,7	Не обн.	–	0,084	–	–
	25–35	62,8	2,8	2,29	0,105	0,099	–
	70–80	59,0	3,3	7,36	0,092	0,111	0,026
	124–140	62,6	5,9	–	0,090	0,095	0,008
	195–210	59,0	13,0	–	0,090	0,099	0,013
	265–280	56,0	6,3	24,30	0,093	0,091	
670	0–5	69,35	< 0,1		–	–	–
	20–30	55,6	< 0,1	3,0	–	0,114	–
	52–65	49,9	< 0,1	3,62	–	0,108	–
	150–165	39,5	< 0,1		–	0,096	–
671	0–5	74,60	Не обн.	–	–	0,105	–
	20–30	59,4	”	2,18	–	0,109	–
	50–60	59,0	”	5,91	–	0,106	–
	160–170	58,6	”	4,25	–	0,100	–
	290–300	62,6	”	4,05	–	0,080	–
	415–425	63,0	”	10,01	–	0,094	–

Таблица II. IV

Соединения серы в осадках

Горизонт, см	Влажность, %	S сульфатов, % от влаги	S, % от сухого вещества				ΣS_{H_2S}, %	$C_{орг}$, %
			сульфидная	свободная	пиритная	органическая		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Станция 6158, глубина 490 м (42° 06′7 с.ш., 141° 29′ 9 в.д.)								
0–2	65,12	0,103	0,001	0,003	0,032	0,002	0,038	1,68
3–5	62,60	0,131	0,005	Не обн.	0,038	0,002	0,045	–
15–20	52,45	0,122	0,002	0,004	0,116	0,002	0,124	1,09
44–47	60,80	0,114	0,002	0,003	0,346	0,053	0,404	1,73
92–97	59,30	0,093	0,002	0,002	0,378	0,053	0,435	1,66

Таблица II. IV (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Станция 6158, глубина 490 м (42° 06′7 с.ш., 141° 29′9 в.д.)							
150–160	69,57	0,083	0,007	–	0,576	0,051	0,634	1,59
225–235	59,06	0,100	0,003	0,002	0,564	0,053	0,622	1,42
290–300	54,85	0,094	0,002	0,002	0,286	0,044	0,334	1,39
405–420	55,14	0,101	0,002	0,003	0,613	0,073	0,691	1,30
	Станция 6159, глубина 264 м (42° 06′ 5 с.ш., 141° 14′5 в.д.)							
0–1	45,70	0,107	Не обн.	0,002	0,023	0,024	0,049	0,52
9–15	40,81	0,167	0,006	0,004	0,073	0,018	0,101	0,80
55–60	40,33	0,103	0,001	0,001	0,227	0,034	0,263	0,57
130–140	30,93	0,112	0,002	0,003	0,234	0,034	0,273	0,37
210–220	29,11	0,173	0,004	0,005	0,252	0,035	0,296	0,42
262–270	33,17	0,112	0,005	0,006	0,433	0,046	0,490	0,59
	Станция 6160, глубина 1300 м (41° 25′3 с.ш., 142° 16′1 в.д.)							
0–2	67,84	0,110	Не обн.	0,003	0,031	0,029	0,063	1,60
12–18	58,05	0,134	0,007	0,004	0,767	0,083	0,861	1,65
50–60	58,56	0,128	0,006	0,005	0,772	0,111	0,894	1,28
145–155	54,01	0,092	0,008	0,005	0,914	0,101	1,028	0,99
260–272	53,59	0,076	0,011	0,008	0,998	0,070	1,087	1,08
370–382	53,17	0,081	0,013	0,012	0,837	0,121	0,983	1,06
515–525	50,54	0,067	0,012	0,040	0,821	0,111	0,984	1,18
630–646	50,94	0,049	0,017	0,033	0,898	0,176	1,124	1,12
715–725	48,14	0,027	0,012	0,008	0,978	0,116	1,114	1,63
790–800	46,30	0,047	0,006	0,006	0,855	0,076	0,943	1,32
	Станция 6161, глубина 2220 м (40° 18′9 с.ш., 143° 29′1 в.д.)							
0–1	58,29	0,127	Не обн.	–	0,025	0,016	0,041	1,03
45–55	41,18	0,123	0,003	0,003	0,103	0,012	0,121	0,69
245–255	30,73	0,097	0,003	0,002	0,042	0,019	0,066	0,41
560–570	37,85	0,149	0,004	0,014	0,317	0,052	0,387	0,71
700–710	36,84	0,123	0,002	0,003	0,107	0,020	0,132	0,76
	Станция 6162, глубина 4110 м (39° 58′3 с.ш., 143° 52′3 в.д.)							
0–1	76,62	0,136	Не обн.	–	0,032	0,036	0,068	2,10
18–23	70,98	0,118	0,003	0,005	0,145	0,031	0,184	1,54
90–100	59,16	0,113	0,006	0,007	0,514	0,044	0,571	1,51
170–180	52,73	0,098	0,006	0,005	0,547	0,038	0,596	1,31
310–320	48,97	0,097	0,004	0,006	0,551	0,053	0,614	0,95
415–430	50,71	0,086	0,011	0,011	0,601	0,095	0,718	1,19
550–560	47,98	0,079	0,012	0,017	0,545	0,039	0,613	0,91
	Станция 6163, глубина 7430 м (40° 08′4 с.ш., 144° 20′8 в.д.)							
15–20	69,91	0,127	0,005	–	0,079	0,029	0,113	1,70
90–100	69,23	0,115	0,014	0,020	0,140	0,036	0,210	1,37
150–160	65,27	0,084	0,004	0,009	0,181	0,031	0,225	1,16
200–210	47,94	0,086	0,005	0,014	0,448	0,040	0,507	0,78
250–260	28,13	0,104	0,004	0,013	0,212	0,029	0,258	0,20
310–330	66,57	0,069	0,113	0,001	0,070	0,037	0,221	1,39
390–400	64,38	0,053	0,008	0,009	0,186	0,039	0,242	1,39
505–513	62,46	0,052	0,007	–	0,346	0,046	0,399	1,26
555–570	63,03	0,042	0,009	0,008	0,225	0,048	0,290	1,27
	Станция 6164, глубина 5300 м (38° 32′0 с.ш., 145° 30′0 в.д.)							
10–20	65,77	0,140	Не обн.	–	0,113	–	0,113	0,90
58–72	57,42	0,138	0,005	0,004	0,090	–	0,099	0,82
125–135	56,42	0,122	0,005	0,002	0,149	0,028	0,184	0,74
235–245	55,82	0,132	0,007	0,003	0,154	0,026	0,190	0,52
340–348	49,86	0,138	0,007	0,010	0,163	0,022	0,202	0,49
500–510	56,37	0,116	0,009	0,007	0,196	–	0,212	0,61

Таблица II. IV (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Станция 6166, глубина 5740 м (36° 00′5 с.ш., 147° 02′2 в.д.)							
5–20	63,61	0,133	Не обн.	–	0,023	–	0,023	0,69
35–50	63,47	0,144	0,004	0,002	0,111	0,023	0,140	0,68
120–134	60,34	0,118	0,006	0,004	0,129	0,023	0,162	0,62
185–200	59,03	0,117	0,005	0,003	0,102	0,019	0,129	0,66
268–280	50,24	0,131	0,002	0,001	0,060	0,016	0,079	0,30
	Станция 6168, глубина 6030 м (36° 12′3 с.ш., 149° 48′1 в.д.)							
47–60	62,91	0,134	0,003	0,001	0,016	0,014	0,034	0,55
75–81	61,08	0,132	0,004	0,020	0,011	0,013	0,048	0,39
110–120	55,98	0,143	0,004	0,001	0,015	0,014	0,034	0,41
180–190	53,37	0,139	0,004	0,009	0,003	0,006	0,022	0,29
220–235	53,05	0,099	Не обн.	–	0,009		0,009	0,13
	Станция 6169, глубина 5980 м (35° 56′0 с.ш., 150° 02′1 в.д.)							
35–50	61,33	0,101	Не обн.	–	0,015	–	0,015	0,35
35–70	62,72	0,092	0,007	0,004	0,004	0,012	0,027	0,46
103–118	61,75	0,108	Не обн.	–	0,008	0,013	0,021	0,56
190–200	54,61	0,135	”	–	0,008	0,008	0,016	0,36
270–280	55,06	0,088	”	–	0,021	–	0,021	0,34
349–360	55,06	0,113	”	–	0,009	–	0,009	0,17
	Станция 6171, глубина 6000 м (33° 49′4 с.ш., 151° 22′0 в.д.)							
120–125	65,80	0,128	0,007	< 0,001	0,014	0,013	0,035	0,47
160–170	63,70	0,134	0,008	0,002	0,017	0,012	0,039	0,48
210–220	60,07	0,119	Не обн.	–	0,019	–	0,019	0,38
240–250	61,80	0,125	”	–	0,015	–	0,015	0,57
	Станция 657, глубина 3150 м (19° 40′1 с.ш., 108° 00′8 з.д.)							
0–2	77,3	0,071	Не обн.	0,001	0,018	0,011	0,029	1,37
10–20	76,6	0,086	”	0,001	0,016	0,017	0,034	1,55
20–25	76,6	0,109	”	0,007	0,029	0,017	0,053	1,56
30–40	74,1	0,124	”	0,021	0,061	0,021	0,103	1,88
40–50	74,1	0,104	0,001	0,0105	0,042	0,017	0,070	1,37
70–80	73,8	0,125	Не обн.	0,004	0,057	0,013	0,074	1,21
110–120	75,7	0,113	”	0,014	0,171	0,033	0,218	1,07
125–135	74,0	0,121	0,018	0,009	0,123	0,030	0,180	1,27
200–210	75,9	0,115	0,001	0,018	0,129	0,029	0,177	1,29
230–240	74,2	0,124	0,007	0,016	0,189	0,032	0,244	1,10
290–300	73,0	0,115	0,004	0,044	0,287	0,033	0,368	0,87
330–340	70,2	0,104	Не обн.	0,013	0,209	0,030	0,252	1,12
	Станция 668, глубина 140 м (23° 23′0 с.ш., 106° 56′9 з.д.)							
0–2	69,6	0,098	0,005	0,019	0,293	0,044	0,361	3,66
10–25	65,1	0,098	0,002	0,005	0,675	0,050	0,0732	3,21
20–30	56,8	0,100	0,002	0,004	0,633	0,037	0,676	3,29
50–60	62,5	0,071	0,004	0,006	1,013	0,067	1,090	3,38
100–110	60,6	0,071	0,006	0,012	0,898	0,078	0,994	3,49
150–160	60,4	0,070	0,006	0,007	0,838	0,081	0,932	3,48
200–215	59,6	0,086	0,005	0,005	0,848	0,079	0,973	2,97
250–260	57,3	0,081	0,003	0,003	0,788	0,082	0,876	3,62
300–315	51,6	0,068	0,003	0,005	0,918	0,061	0,987	2,70
345–358	49,3	0,075	0,004	0,007	0,959	0,058	1,028	2,70
	Станция 669, глубина 1000 м (23° 13′9 с.ш., 108° 07′0 з.д.)							
25–35	62,8	0,099	0,004	0,004	0,413	0,055	0,476	4,25
70–80	59,0	0,111	0,002	0,005	0,986	0,060	1,036	2,70
124–140	62,6	0,095	0,006	0,005	0,975	0,090	1,076	3,40
195–210	59,0	0,099	0,004	0,005	1,116	0,090	1,215	3,30
265–280	56,0	0,091	0,003	0,005	1,054	0,093	1,155	3,27

Таблица II. IV (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Станция 670, глубина 1450 м (22° 35′3 с.ш., 107° 24′5 з.д.)								
20–30	55,6	0,114	0,002	0,004	0,466	–	0,452	3,54
52–62	49,9	0,108	0,003	0,004	0,369	0,035	0,411	2,57
95–108	48,0	0,111	0,003	0,006	0,692	0,056	0,757	2,57
150–165	39,5	0,096	0,003	0,005	0,145	0,032	0,455	1,73
200–214	39,3	0,104	0,002	0,006	0,562	0,053	0,623	2,04
Станция 671, глубина 2650 м (22° 02′1 с.ш., 108° 19′8 з.д.)								
0–2	76,2	0,105	Не обн.	0,005	0,063	0,028	0,096	2,36
10–25	68,1	0,119	0,001	0,005	0,043	0,021	0,070	2,34
20–30	59,4	0,109	0,002	0,009	0,470	0,048	0,529	1,18
50–60	59,0	0,106	0,002	0,014	0,114	0,021	0,151	1,96
100–110	60,8	0,103	0,004	0,003	0,403	0,032	0,442	1,68
160–170	58,6	0,100	0,001	0,007	0,448	0,043	0,499	1,52
225–235	57,0	0,087	0,003	0,010	0,359	0,038	0,410	1,20
290–300	62,6	0,080	0,001	0,0214	0,595	0,060	0,677	1,03
360–369	59,6	0,098	Не обн.	0,010	0,350	0,034	0,394	0,98
371–380	61,5	0,091	”	0,014	0,226	0,035	0,275	0,87
415–425	63,0	0,094	0,004	0,043	0,260	0,027	0,334	1,10

Таблица II. V **Химический состав конкреций и вмещающих илов**

Тип осадков	Номер станции	Вид стяжения	Содержание, %			
			Mn/Fe	Fe		
				I	II	III
1	2	3	4	5	6	7
Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки (тип II)	6165	Конкреции	0,57	12,13	4,30	0,76
Пелагические глины переходного типа (тип III)	6168	”	0,27	6,90	4,42	0,83
	6167		0,40	8,29	4,42	1,05
	6171		0,08	5,78	4,71	1,23
	6191		0,50	7,20	3,68	0,83
	Среднее для типов II и III		0,35	9,22	4,30	0,94
Гемипелагические красные глины с вулканическими пеплами (тип IVA)	6190	”	0,96	20,43	3,65	0,89
	6172		0,80	15,62	4,42	0,89
	6180		1,39	17,25	4,82	1,28
	6174		1,65	15,11	5,44	1,23
	Среднее для типа IVA		1,18	17,10	4,58	1,07
с цеолитами (тип IVБ)	6175		1,78	13,72	5,33	1,06
	6177		1,21	19,26	4,74	1,27
	Среднее для типа IVБ		1,44	16,49	5,03	1,16
	Среднее для типов IVБ + IVA		1,27	16,90	4,73	1,10
глины с подводного поднятия Маркус-Некер (тип V)	611	Корка конкреции	0,88	16,74	5,88	1,01
	612		1,57	14,44	5,51	0,68
	Среднее для типа V		1,20	15,59	5,69	0,84
глины с промежуточного полигона	617	Корка конкреции	1,00	10,51	6,73	1,03
	619		0,88	17,20	6,59	1,16
	620	Корка	0,63	13,49	6,82	0,92

Таблица II. IV (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Станция 672, глубина 2900 м (21° 27′7 с.ш., 109° 13′9 з.д.)							
1–3	76,5	0,093	Не обн.	0,006	0,041	0,018	0,065	1,48
3–10	73,6	0,106	0,001	0,006	0,032	0,018	0,057	1,50
20–30	66,7	0,096	0,003	0,007	0,037	0,021	0,068	1,48
50–60	67,5	0,116	0,003	0,006	0,080	0,021	0,110	1,19
100–110	66,5	0,126	0,003	0,008	0,133	0,023	0,167	1,79
150–165	64,1	0,096	0,002	0,008	0,100	0,017	0,127	1,63
210–223	63,3	0,106	0,002	0,013	0,192	0,025	0,232	1,57
290–305	67,7	0,093	0,004	0,011	0,180	0,029	0,224	1,16
360–375	65,6	0,090	0,006	0,007	0,326	0,033	0,372	1,04
460–475	64,0	0,108	0,004	0,005	0,296	0,029	0,334	1,29
515–530	64,0	0,114	0,004	0,015	0,433	0,046	0,498	1,41
570–583	63,8	0,117	0,005	0,013	0,284	0,036	0,338	1,44
	Станция 673, глубина 3280 м (20° 29′2 с.ш., 110° 53′0 з.д.)							
190–200	69,6	0,131	Не обн.	0,005	0,028	0,021	0,054	0,84
320–325	64,9	0,134	”	0,004	0,023	0,018	0,045	0,81
320–335	64,9	0,133	”	0,004	0,023	0,018	0,045	–

Содержание, %									Содержание, 10^{-4}/%	
Mn			Ti		P		Ba		Cu	
I	II	III	I	II	I	II	I	II	I	II
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
6,92	0,30	0,23	0,97	0,29	0,129	0,062	Не опр.	Не опр.	1060	140
1,88	0,33	0,20	0,88	0,33	0,096	0,062	”	”	450	139
3,36	0,40	0,25	0,88	0,31	Не опр.	0,064	”	”	780	151
0,47	0,52	Не опр.	0,77	0,26	”	0,064	”	”	260	196
3,61	0,60	0,42	0,62	0,26	0,085	0,087	”	”	500	172
3,25	0,43	0,27	0,82	0,29	0,103	0,068	”	”	610	160
19,63	0,57	0,45	1,48	0,36	0,242	0,074	”	”	2550	192
12,52	0,62	0,54	1,29	0,34	0,178	0,55	”	”	2580	151
23,98	0,50	0,44	1,72	0,32	0,271	0,104	”	”	4850	272
24,90	0,45	0,41	1,35	0,34	0,198	0,067	”	”	5140	143
20,26	0,53	0,46	1,46	0,34	0,222	0,075	”	”	3780	189
24,40	0,35	0,33	1,21	0,34	0,180	0,074	”	”	6230	163
23,33	0,53	0,36	2,56	0,35	0,238	0,245	”	”	2630	233
23,86	0,44	0,34	1,88	0,34	0,209	0,158	”	”	4430	198
21,46	0,50	0,42	1,60	0,34	0,218	0,102	”	”	3997	192
14,72	0,61	0,35	1,28	0,64	0,397	0,305	0,090	”	1430	196
22,66	0,60	0,43	1,18	0,66	0,314	0,321	0,140	”	3080	209
18,69	0,60	0,39	1,23	0,65	0,356	0,313	0,110	”	2255	202
10,50	0,52	0,42	0,97	0,73	0,156	0,146	0,020	”	4590	293
15,13	0,48	0,50	1,13	0,74	Не опр.	0,144	Не опр.	”	2610	268
8,57	0,46	0,40	1,86	0,81	0,177	0,135	0,050	Не опр.	2800	285

Таблица П.V (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
	621 (I)	Корка	0,72	13,68		
	621 (II)	"	0,65	18,52		
	621*		0,70	14,70	6,77	1,07
	622 (I)	Корка конкреции	0,70	18,22		
	622 (II)		0,55	14,59		
	622*		0,63	16,43	5,61	1,10
	623 (I)	Крупная конкреция	0,92	17,73		
	623 (II)	Наружный слой крупной конкреции	0,91	16,87		
		Внутренняя часть				
	623 (III)	Средняя конкреция	0,89	18,52		
	623 (IV)	Мелкие конкреции	0,79	17,37		
	623**		0,90	17,73	6,49	1,35
	623, горизонт 170–180 см	Конкреция	0,73	19,70	6,82	1,18
	623, горизонт 242–244 см	"	0,66	21,22	Не опр.	Не опр.
	623, горизонт 265 см	"	0,75	19,39	7,10	1,30
с цеолитами (тип IVБ)	643 (I)	Конкреции крупные	1,26	14,24		
	643 (II)	Конкреции мелкие	1,54	12,81		
	643*	Конкреции	1,29	13,67	6,41	0,97
	645 (I)	крупные	2,41	8,38		
	645(II)	Конкреции	2,14	9,15		
	645*	мелкие	2,32	8,76	5,81	0,93
	647	Конкреции	4,20	6,80	5,78	0,89
	649	"	3,15	8,32	5,54	0,66
	651	"	3,52	7,25	5,39	0,64
	Среднее для типа IVБ		1,20	13,94	6,30	1,01
с вулканическими пеплами (тип IVA)	653	"	2,53	9,31	5,39	0,95
	675	"	3,10	8,41	6,42	0,67
	Среднее для типа IVA		2,81	8,86	5,90	0,81
	Среднее для типов IVБ + IVA		1,33	13,30	6,24	0,99
Пелагические глины переходного типа (тип III)	655	"	1,24	15,02	5,81	1,38
Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки и пелагические глины переходного типа (типы II и III)	Средние данные для трансокеанского профиля		0,57	10,18	4,55	1,01
Пелагические красные глины						
тип IVA			1,52	14,35	5,02	0,98
тип IVБ			1,23	14,25	6,13	1,03
тип IVБ без полигона* и без ст. 643			2,32	10,68	5,43	0,91
тип IV			1,31	14,28	5,81	1,02

Примечания. I – конкреции; II – илы; III – реакционноспособные Fe и Mn(IV) в осадках; ст. 617–623 соответствуют промежуточному полигону.

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
9,89			2,34		0,241		0,110	"	3420	
12,14			2,25		0,246		0,090	"	2130	
10,36	0,54	0,40	2,32	0,77	0,230	0,155	0,100	"	3040	296
12,77			1,44		0,234		0,080	"	3300	
8,08			1,09		0,244		0,070	"	2080	
10,42	0,45	0,40	1,26	0,66	0,240	0,108	0,075	"	2690	287
16,27			1,79		0,296		0,150	"	2380	
15,35			1,73		0,297		0,140	"	2500	
16,44			1,95		0,283		0,170	"	2630	
13,78			1,76		0,369		0,180	"	2410	
15,91	0,68	0,43	1,82	0,68	0,350	0,125	0,160	"	2450	350
14,38	0,55	0,45	2,38	0,72	0,309	Не опр.	0,280	"	1970	315
14,50	Не опр.	Не опр.	2,52	Не опр.	0,317	"	Не опр.	"	2030	Не опр.
14,53	0,61	0,52	2,40	0,87	0,280	"	0,220	"	2080	363
17,93			1,22		0,254		0,180		3730	
19,74			1,33		0,232		4490		6620	
18,65	0,60	0,47	1,26	0,77	0,244	0,128	0,180	0,130	4250	498
21,13			0,64		0,171		0,230		7073	
19,61			0,59		0,196		0,220		7110	
20,37	0,66	0,62	0,61	0,95	0,186	0,168	0,225	0,060	7090	328
28,53	0,54	0,49	0,42	0,59	0,161	0,111	0,220	0,090	11680	308
25,27	0,78	0,55	0,48	0,57	0,477	0,109	0,250	0,120	9450	288
26,56	0,52	0,46	0,37	0,49	0,157	0,152	0,250	0,610	9910	311
16,69	0,57	0,47	1,41	0,72	0,253	0,134	0,169	0,200	4760	322
23,70	0,76	0,76	0,49	0,51	0,194	0,169	0,300	0,830	7140	302
26,12	1,50	1,45	0,33	0,45	0,193	0,164	0,270	1,430	8650	509
24,91	1,13	1,10	0,41	0,48	0,194	0,166	0,285	1,13	7895	405
17,72	0,64	0,55	1,29	0,69	0,244	0,139	0,186	0,47	5152	333
18,73	1,21	1,0	0,62	0,48	0,313	0,165	0,260	0,730	3020	310
5,83	0,56	0,42	0,79	0,32	0,156	0,084			1012	185
21,80	0,73	0,67	1,11	0,38	0,213	0,105	0,285		5152	261
17,59	0,55	0,45	1,47	0,63	0,247	0,119	0,169	0,200	4719	287
24,74	0,56	0,47	0,94	0,55	0,233	0,142	0,236		6132	272
18,74	0,60	0,52	1,37	0,56	0,237	0,115	0,186		4837	280

* Среднее для двух видов конкреций с учетом продуктивности каждого вида.
** Среднее для четырех видов конкреций с учетом продуктивности каждого вида.

Таблица П.V (продолжение)

Тип осадков	Номер станции	Вид стяжения	Содержание, 10^{-4}/%			
			Ni		Co	
			I	II	I	II
1	2	3	19	20	21	22
Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки (тип II)	6165	Конкреции	1270	85	382	21
Пелагические глины переходного типа (тип III)	6168	"	320	77	130	22
	6167		410	95	153	22
	6171		250	102	Не опр.	26
	6191		710	131	300	27
	Среднее для типов II и III		592	98	193	24
Гемипелагические красные глины						
с вулканическими пеплами (тип IVA)	6190	"	4640	118	1750	48
	6172		3630	182	1180	51
	6180		7770	122	3020	67
	6174		8850	148	3300	73
	Среднее для типа IVA		6222	142	2312	60
с цеолитами (тип IVБ)	6175		9440	172	3370	84
	6177		5000	184	4990	89
	Среднее для типа IVБ		7220	178	4180	86
	Среднее для типов IVБ + IVA		6555	154	2935	68
глины с подводного поднятия Маркус-Некер (тип V)	611	Корка конкреции	2790	196	3190	112
	612		4770	210	4330	91
	Среднее для тина V		3765	203	3760	101
глины с промежуточного полигона	617	Корка конкреции	5180	133	1830	61
	619		2900	128	2460	56
	620	Корка	3530	133	1146	52
	621 (I)	"	4500		1120	
	621(II)	"	3360		1700	
	621*		4260	139	1240	59
	622 (I)	Корка конкреции	1680		1950	
	622 (II)		1680		1060	
	622*		1680	127	1500	57
	623(I)	Крупная конкреция	3400		3420	
	623(II)	Наружный слой крупной конкреции	3400		2140	
	623(III)	Внутренняя часть Средняя конкреция	5530		2470	
	623 (IV)	Мелкие конкреции	3070		2230	
	623**		3950	173	2810	117
	623, горизонт 170–180 см	Конкреция	1770	114	2340	84
	623, горизонт 242–244 см	"	1700	Не опр.	2410	Не опр.
	623, горизонт 265 см	"	1680	194	2620	121
с цеолитами (тип IVБ)	643 (I)	Конкреции крупные	5660		2590	

Содержание, 10^{-4} %									
V		Zr		W		Mo		As	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
123	129	340	148	117	47	74	10,7	21,0	5,1
116	128	185	121	44	33	17	2,7	9,0	9,3
100	130	200	189	68	38	27	5,4	Не опр.	7,8
97	130	148	143	32	32	7,0	2,7	"	9,0
90	36	232	76	69	45	21	11,1	1,75	3,8
106	111	221	135	66	39	29	6,5	10,6	7,0
294	108	233	99	272	56	241	10,7	79,0	6,8
190	121	370	154	196	46	176	2,5	102,3	11,8
244	141	423	133	506	54	474	9,0	114,4	8,0
240	133	511	201	474	46	544	6,6	126,5	13,8
242	126	384	147	362	50	359	7,2	105	10,1
152	133	406	134	408	46	677	4,3	97,7	13,7
298	132	531	175	584	54	439	7,6	95,7	14,2
225	132	468	154	496	50	558	5,9	96,7	13,9
236	128	412	149	406	50	425	6,8	102	11,4
478	155	600	Не опр.	88	54	176	7,6	115	15,5
540	131	720	"	162	45	306	8,0	150	17,1
509	143	660	"	125	49	241	7,8	132	16,3
300	98	410	"	60	28	96	3,3	45	7,5
430	104	620	"	23	28	38	2,1	Не опр.	15,6
400	101	610	"	68	28	75	2,1	103	7,5
410		600		87		63		79	
530		950		109		88		132	
470	102	670	"	92	27	68	3,4	90	11,9
390		1550		87		98		78	
380		580		54		58		97	
385	101	1060	"	70	26	78	2,9	87	8,3
540		700		119		179		110	
480		800		110		151		157	
540		740		113		161		96	
430		680		116		117		131	
520	104	730	"	117	26	163	3,7	117	8,6
629	109	780	"	171	28	135	5,0	158	Не опр.
605	Не опр.	940	"	180	Не опр.	132	Не опр.	44	Не опр.
663	106	1020	"	163	26	127	4,0	237	"
412		960		97		118		172	"

Таблица П. V (окончание)

1	2	3	19	20	21	22
	643 (II)	Конкреции мелкие	2990			
	643*	Конкреции	6040	333	2750	122
	645(I)	крупные	9680		2070	
	645(II)	Конкреции	9490		2090	
	645*	мелкие	9580	126	2080	79
	647	Конкреции	12110	154	2130	82
	649	”	12310	274	2600	113
	651	”	13390	167	2990	89
	Среднее для типа IVБ		5720	169	2207	84
с вулканическими	653	”	1270	188	2790	100
пеплами (тип IVA)	675	”	11960	428	1350	94
	Среднее для типа IVA		12330	302	4140	87
	Среднее для типов IVБ + IVA		6546	187	2449	86
Пелагические глины переходного типа (тип III)	655	”	6240	247	1770	99
Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки и пелагические глины переходного типа (типы II и III)	Средние данные для трансокеанского профиля		1533	123	547	36
Пелагические красные глины						
тип IVA			8258	198	2922	72
тип IVБ			5907	170	2454	84
тип IVБ без полигона* и без ст. 643			10305	146	3026	89
тип IV			6548	180	2582	81

Таблица П. VI

Химический состав конкреций, в % на рудную часть

Номер станции	Тип осадков	Сумма рудных компонентов в расчете на металлы	Fe	Mn	Ti	Cu
1	2	3	4	5	6	7
6165	Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки (тип II)	20,49	59,20	33,77	4,73	0,52
6168	Пелагические глины	9,88	69,84	19,03	8,91	0,45
6167	переходного типа	12,70	65,28	26,46	6,93	0,62
6171	(тип III)	7,10	81,41	6,62	10,85	0,37
6191		11,71	61,48	30,83	5,29	0,43
	Среднее для типов II–III	12,38	67,34	23,24	7,34	0,48

23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
420		760		140		316		188	
415	124	880	"	114	31	197	4,2	178	17,8
366		470		152		261		117	
360		480		137		334		167	
363	97	470	"	144	31	297	5,5	142	13,8
360	103	390	"	122	30	452	5,5	114	17,9
368	74	310	"	165	30	400	6,3	187	12,3
405	105	440	"	122	27	407	5,9	184	15,4
451	102	666	"	115	28	190	4,1	130	12,4
488	86	680	"	91	26	286	5,5	111	11,5
406	100	470	"	90	41	424	17,3	44	10,7
447	93	575	"	90	33	355	11,4	77	11,1
450	101	655	"	112	29	211	5,1	123	12,2
540	92	620	"	99	23	200	4,8	289	19,2
179	104	287	135	71	36	57	6,2	80,2	9,03
310	115	448	147	271	45	359	8,6	96,2	10,4
423	106	642	154	163	31	236	4,4	125	12,6
225	107	424	Не. выч.	257	36	443	5,8	137	14,5
392	109	589	149	192	35	270	5,6	117	12

Ni	Co	V	Zr	W	Mo	As	Ba	P
8	9	10	11	12	13	14	15	16
0,62	0,18	0,06	0,16	0,057	0,036	0,002	Не опр.	0,63
0,32	0,13	0,12	0,19	0,044	0,017	0,009	"	0,97
0,32	0,12	0,08	0,16	0,053	0,021	Не опр.	"	Не опр.
0,35	Не опр.	0,14	0,21	0,045	0,010	Не опр.	"	"
0,61	0,26	0,08	0,20	0,059	0,018	0,002	"	0,74
0,44	0,17	0,10	0,18	0,052	0,020	0,004	"	0,78

Таблица П. VI (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
6190	Пелагические (крас-	42,79	47,74	45,87	3,46	0,59
6172	ные) глины с вулка-	30,45	51,30	41,12	4,23	0,85
6180	ническим пеплом	44,96	38,37	53,33	3,82	1,08
6174	(тип IVA)	43,48	34,75	57,27	3,10	1,18
	Среднее для типа IVA	40,42	43,04	49,40	3,65	0,92
6175	Пелагические (красные)	41,59	32,99	58,67	2,92	1,50
6177	глины с цеолитами (тип IVБ)	46,85	41,11	49,80	5,46	0,56
	Среднее для типа IVБ	44,22	37,05	54,24	4,19	1,03
	Среднее для пелагических глин	41,67	41,04	51,01	3,83	0,96
611	Тип V	34,07	49,1	43,3	3,7	0,42
612		40,13	35,9	56,4	2,9	0,76
	Среднее для типа V	37,10	42,0	50,4	3,3	0,61
617	Пелагические (красные)	23,40	44,9	44,9	4,1	1,96
619	глины с цеолитами	34,33	50,1	44,1	3,2	0,76
620	(тип IVБ)	25,00	53,9	34,3	7,4	1,04
621 (I)		27,31	50,1	36,2	8,6	1,25
621 (II)		34,15	54,2	35,5	6,6	0,62
621*		28,76	51,1	36,0	8,1	1,06
622 (I)		33,71	54,0	37,9	4,3	0,98
622 (II)		24,67	59,1	32,9	4,4	0,84
622*		29,19	56,3	35,7	4,3	0,92
623 (I)		37,32	47,5	43,6	4,8	0,64
623 (II)		35,36	47,7	43,3	4,9	0,70
623 (III)		38,59	48,0	42,2	5,1	0,68
623 (IV)		34,38	50,5	40,1	5,2	0,70
623**		37,06	47,8	42,9	4,9	0,66
623 (горизонт 170–180 см)		37,82	52,1	38,0	6,2	0,52
623 (горизонт 242–244 см)		39,36	53,9	36,8	6,4	0,51
623 (горизонт 265 см)		37,68	51,4	38,5	6,4	0,55
643 (I)		35,19	40,5	50,9	3,4	1,06
643 (II)		35,88	35,7	55,0	3,7	1,25
643*		35,48	38,5	52,6	3,55	1,20
645 (I)		32,57	25,7	64,9	1,9	2,17
645 (II)		31,78	28,8	61,7	1,8	2,23
645*		32,16	27,2	63,3	1,89	2,20
647		38,86	17,5	73,4	1,08	3,01
649		37,38	22,3	67,6	1,28	2,53
651		37,37	19,4	71,1	0,99	2,65
	Среднее для типа IVБ	33,85	41,88	48,5	4,27	1,40
653	Пелагические (крас-	36,42	25,6	65,1	1,34	1,96
675	ные) глины с вулка- ническим пеплом (тип IVA)	37,66	22,3	69,4	0,87	2,30

* Среднее для двух видов конкреций с учетом продуктивности каждого вида.
** Среднее для четырех видов конкреций с учетом продуктивности каждого вида.

8	9	10	11	12	13	14	15	16
1,08	0,41	0,07	0,05	0,063	0,056	0,018	"	0,56
1,19	0,39	0,06	0,12	0,064	0,058	0,033	"	0,58
1,73	0,67	0,05	0,09	0,112	0,105	0,025	"	0,60
2,03	0,76	0,05	0,12	0,109	0,125	0,029	"	0,45
1,51	0,56	0,06	0,09	0,087	0,085	0,026	"	0,55
2,27	0,81	0,03	0,10	0,098	0,163	0,025	"	0,43
1,07	1,06	0,06	0,11	0,124	0,094	0,020	"	0,51
1,67	0,94	0,05	0,10	0,111	0,128	0,023	"	0,47
1,56	0,68	0,05	0,10	0,095	0,100	0,025	"	0,52
0,82	0,93	0,14	0,17	0,02	0,05	0,03	0,26	1,16
1,19	1,08	0,13	0,18	0,04	0,07	0,03	0,35	0,80
1,01	1,01	0,14	0,18	0,03	0,06	0,03	0,29	0,96
2,21	0,78	0,13	0,17	0,02	0,04	0,02	0,08	0,66
0,84	0,71	0,12	0,18	0,01	0,01	–	–	–
1,41	0,46	0,16	0,24	0,03	0,03	0,04	0,20	0,71
1,65	0,41	0,15	0,22	0,03	0,02	0,03	0,40	0,88
0,98	0,50	0,15	0,28	0,03	0,02	0,04	0,26	0,72
1,48	0,43	0,16	0,23	0,03	0,02	0,03	0,35	0,76
0,50	0,58	0,12	0,46	0,02	0,03	0,02	0,24	0,69
0,68	0,43	0,15	0,23	0,02	0,02	0,04	0,28	0,99
0,57	0,51	0,13	0,36	0,02	0,02	0,03	0,25	0,82
0,91	0,92	0,14	0,19	0,03	0,05	0,03	0,40	0,79
0,96	0,60	0,13	0,22	0,03	0,04	0,04	0,39	0,84
1,43	0,63	0,14	0,19	0,03	0,04	0,02	0,44	0,73
0,89	0,65	0,62	0,20	0,03	0,03	0,04	0,52	1,07
1,06	0,76	0,14	0,20	0,03	0,04	0,03	0,43	0,83
0,47	0,62	0,17	0,20	0,04	0,03	0,04	0,74	0,82
0,43	0,61	0,15	0,24	0,04	0,03	0,01	–	0,80
0,44	0,69	0,17	0,27	0,04	0,03	0,06	0,58	0,74
1,61	0,73	0,12	0,27	0,03	0,03	0,05	0,51	0,72
1,84	0,83	0,12	0,21	0,04	0,09	0,05	0,50	0,64
1,70	0,78	0,12	0,25	0,03	0,06	0,05	0,51	0,69
2,97	0,63	0,11	0,14	0,05	0,08	0,03	0,70	0,52
2,98	0,66	0,11	0,15	0,04	0,10	0,05	0,69	0,61
2,98	0,65	0,11	0,15	0,04	0,09	0,04	0,70	0,58
3,12	0,55	0,09	0,10	0,03	0,12	0,03	0,57	0,41
3,29	0,70	0,10	0,08	0,04	0,11	0,05	0,67	1,28
3,58	0,80	0,11	0,12	0,03	0,11	0,05	0,67	0,42
1,68	0,68	0,13	0,20	0,03	0,05	0,03	0,50	0,73
3,49	0,77	0,13	0,19	0,03	0,08	0,03	0,82	0,53
3,18	0,36	0,11	0,12	0,02	0,11	0,01	0,72	0,51

Таблица II VI (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
	Среднее для типа IVA	37,04	23,95	67,3	1,10	2,13
	Среднее для пелагических глин	34,24	39,64	50,85	3,88	1,49
655	Пелагические глины переходного типа (тип III)	36,22	41,5	51,7	1,71	0,83
Средние данные для трансокеанского профиля	Гемипелагические кремнисто-глинистые осадки (тип II), пелагические глины переходного типа (тип III)	16,35	63,11	28,66	6,40	0,54
	Пелагические (красные) глины					
	тип IVA	39,29	36,48	55,25	2,80	1,32
	тип IVБ	35,14	41,28	49,13	4,26	1,49
	тип IVБ без полигона и ст. 643	38,92	27,44	63,56	2,41	1,57
	Тип IV	36,27	40,02	50,80	3,86	1,44

8	6	10	11	12	13	14	15	16
3,33	0,56	0,12	0,15	0,02	0,10	0,02	0,77	0,52
1,89	0,63	0,13	0,19	0,03	0,06	0,03	0,52	0,70
1,72	0,49	0,15	0,17	0,03	0,06	0,08	0,72	0,86
0,65	0,20	0,10	0,18	0,05	0,03	0,024	Не выч.	0,64
2,12	0,56	0,08	0,11	0,06	0,09	0,02	0,77	0,54
1,68	0,68	0,12	0,19	0,04	0,06	0,035	0,50	0,70
2,65	0,78	0,06	0,11	0,06	0,11	0,03	0,60	0,60
1,80	0,65	0,11	0,17	0,05	0,07	0,030	0,52	0,65

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 3

Глава I

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКАХ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ (*И.И. Волков, В.С. Соколов, Л.С. Фомина*) 6
Реакционноспособное железо 7
Реакционноспособные формы марганца и элементов его подгруппы 17

Глава II

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ФОРМЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ОСАДКАХ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ (*А.Г. Розанов, И.И. Волков, В.С. Соколов*) 22
Методы определения 23
Физико-химические условия осадкообразования 25
Характеристика окислительно-восстановительных условий в осадках 27
Формы железа в осадках 32
Формы марганца в осадках 35
Железо и марганец в иловой воде 38
Баланс окислительно-восстановительных процессов 46

Глава III

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ В ДИАГЕНЕЗЕ ОСАДКОВ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ (*И.И. Волков, А.Г. Розанов, Н.Н. Жабина*) 51
Образование восстановленных соединений серы в диагенезе и их распределение в осадках 52
Окислительно-восстановительный потенциал и развитие сульфатредуцирующего процесса . 57
Сумма производных сероводорода (ΣS_{H_2S}), ее составляющие и закономерности распределения 59
Органическое вещество и интенсивность сульфатредуцирующего процесса 62
Динамика сульфатредуцирующего процесса в осадках 64

Глава IV

ИЛОВЫЕ ВОДЫ ОСАДКОВ ТРАНСОКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ДИАГЕНЕЗЕ (*З.В. Пушкина*) 70
Основной солевой состав иловых вод 70
Биогенные элементы (аммонийный азот, кремний, фосфор) 75
Железо, марганец, медь, никель и ванадий в иловых водах осадков северо-восточной части Тихого океана 81
К вопросу о формах железа, марганца, меди, никеля и ванадия в осадках 93

Глава V

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ (*И.И. Волков*) 99
Основные закономерности превращения органического вещества в седиментогенезе . . . 99
Соотношение аэробного и анаэробного распада органического вещества в диагенезе . . . 102
Превращения органического вещества при аэробном распаде 103
Превращения органического вещества при анаэробном распаде 106

Глава VI

РАСПРОСТРАНЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ И ИХ РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ (*М.В. Иванов, А.Ю. Леин*) 117
Общее число микроорганизмов и закономерности распределения сапрофитных бактерий 117
Анаэробная микрофлора в осадках 123
Интенсивность диагенетического преобразования сероводорода микробного происхождения в осадках 126

Геохимические доказательства активности микробиологического процесса сульфатредукции в тихоокеанских осадках . . . 128
Изотопный состав углерода в осадках и роль анаэробной микрофлоры в диагенетическом карбонатообразовании . . . 134

Глава VII

ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЕ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЕ В ОСАДКАХ. ГЛАУКОНИТЫ (*Н.В. Логвиненко, И.И. Волков*) . . . 138
Условия нахождения и свойства аутигенного глауконита . . . 138
Глауконит в глубоководных осадках профиля . . . 140
Происхождение аутигенного глауконита . . . 140

Глава VIII

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ДИАГЕНЕЗЕ ОСАДКОВ (*И.И. Волков*) . . . 144
Перераспределение элементов в восстановленных осадках . . . 145
Механизм обогащения восстановленных осадков трансокеанского профиля селеном, мышьяком и молибденом . . . 153
Перераспределение элементов на границе окислительной и восстановительной зон в толще осадков . . . 157

Глава IX

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ (*И.И. Волков, Л.Е. Штеренберг, Л.С. Фомина*) . 169
Общая характеристика железо-марганцевых конкреций . . . 170
Продуктивность конкреций . . . 174
Минеральный состав конкреций . . . 176
Глинистые минералы в конкрециях . . . 176
Основные марганцевые минералы конкреций . . . 179
Химический состав конкреций . . . 190
Соотношения между конкрециями и вмещающими осадками . . . 202
Причины, возраст и механизм образования железо-марганцевых конкреций океана . . . 214

ЛИТЕРАТУРА . . . 224

ПРИЛОЖЕНИЕ . . . 236

ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА ОСАДКОВ ТИХОГО ОКЕАНА
(трансокеанский профиль)

Утверждено к печати
Институтом океанологии им. П.П. Ширшова

Редактор А.Г. Розанов
Редактор издательства Т.П. Трифонова
Художник В.А. Кобрин
Художественный редактор С.А. Литвак
Технические редакторы Н.А. Посканная,
И.И. Джиоева

ИБ № 16243

Подписано к печати 05.09.80. Т – 15831
Формат 70x108 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл. печ. л. 25,2 + 0,6 вкл. Уч.-изд. л. 29,4
Тираж 700 экз. Тип. зак. 1421
Цена 4 р. 90 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90;
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

4р. 80к.

3466