

КОНТРОЛЬНЫЙ ВКЗ

ISSN 0024-497X



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

4

1979

ЛИТОЛОГИЯ И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1963 ГОДУ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
МОСКВА

4

ИЮЛЬ — АВГУСТ

1979

СОДЕРЖАНИЕ

• Холодов В. Н. Вклад академика Н. М. Страхова в развитие геохимии осадочных пород	3
• Сапожников Д. Г. Вопросы осадочного рудообразования в трудах Н. М. Страхова	16
• Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. Аутигенные минералы в осадках Мирового океана	29
• Валяшко М. Г., Гурский Ю. Н., Гричук Д. В. О направлении развития химического состава поровых вод в донных отложениях морей и океанов	43
• Волков И. И. Основные закономерности превращения органического вещества в раннем диагенезе современных осадков	64
• Базилевская Е. С., Ильичева Л. В., Степанец М. И. О механизме формирования железомарганцевых конкреций океана	85
• Дворецкая О. А., Бойко Т. Ф. Распределение редких щелочных элементов и таллия в поверхностном слое осадков Транстихоокеанского профиля	95
• Пушкина З. В., Степанец М. И., Яшкичева В. И. Основной химический состав иловых вод из осадков рассолоносных впадин Красного моря	105
• Грамберг И. С., Данюшевская А. И., Лопатин Б. Г., Шелованов Ю. С. Органическая геохимия нижнемеловых отложений восточной части Атлантического океана	117
• Гаврилов Ю. О. О диагенетическом ритмообразовании	132
• Мальцева А. К., Крылов Н. А., Абрамова Л. Б. Юрская песчано-глинистая формация Амударьинской синеклизы	144

Краткие сообщения

• Осипова А. И. Страхов Н. М. — педагог и организатор	156
---	-----

25

LITHOLOGY and MINERAL RESOURCES

4

JULY — AUGUST

1979

COTENTS

<i>Kholodov V. N.</i> Contribution of Academician N. M. Strakhov to development of geochemistry of sedimentary rocks	3
<i>Sapozhnikov D. G.</i> Problems of sedimentary ore-formation in the works by N. M. Strakhov	16
<i>Lisitsina N. A., Butuzova G. Yu.</i> Authigenic minerals in the World Ocean sediments	29
<i>Valyashko M. G., Gursky Yu. N., Grichuk D. V.</i> On direction in development of the chemical composition of interstitial waters in bottom sediments of the seas and oceans	43
<i>Volkov I. I.</i> The basic regularities in transformation of organic matter in diagenesis of recent sediments	64
<i>Bazilevskaya E. S., Il'icheva L. V., Stepanets M. I.</i> On mechanism of formation of iron-manganese nodules of the ocean	85
<i>Dvoretzkaya O. A., Boiko T. F.</i> Distribution of rare alkaline elements and thallium in the surface layer of sediments of the Transpacific profile	95
<i>Pushkina Z. V., Stepanets M. I., Yashkicheva V. I.</i> The basic chemical composition of ooze waters from sediments of brine-bearing depressions of the Red Sea	105
<i>Gramberg I. S., Danyushevskaya A. I., Lopatin B. G., Shelovanov Yu. S.</i> Organic chemistry of Lower Cretaceous deposits of the East Atlantic	117
<i>Gavrilov Yu. O.</i> On diagenetic rhythm formation	132
<i>Mal'tseva A. K., Krylov N. A., Abramova L. B.</i> Jurassic sandy-clayey formation of the Amu Darya syncline	144
<i>Brief communications</i>	
<i>Osipova A. I.</i> Strakhov N. M.— a teacher and organizer	156

УДК 550.4 : 552.5

**ВКЛАД АКАДЕМИКА Н. М. СТРАХОВА
В РАЗВИТИЕ ГЕОХИМИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

В. Н. ХОЛОДОВ

В статье рассматривается трактовка геохимии осадочных пород в работах В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, В. М. Гольдшмидта, Л. В. Пустовалова; показывается, что академиком Н. М. Страховым создана геохимическая концепция осадочного породо- и рудообразования, в принципе отличная от концепций предшественников.

13 июля 1978 г. советская наука понесла большую утрату: после тяжелой болезни скончался академик Николай Михайлович Страхов, крупнейший геолог современности, основоположник теоретической литологии и геохимии осадочных пород.

Н. М. Страхов был бесспорно выдающимся ученым. Творчески развивая сравнительно-литологический метод, намеченный и обоснованный в трудах Н. И. Андрусова, Я. В. Самойлова и А. Д. Архангельского, последовательно переключая внимание то на современные осадки, то на древние, уже сформированные осадочные отложения, отыскивая важнейшие закономерности, позволяющие понять условия их возникновения, он создал теорию типов литогенеза — теоретическую основу осадочного породо- и рудообразования.

Система, разработанная Н. М. Страховым, позволяет представить себе современный осадочный процесс в разных частях континентального блока Земли. Главные типы осадконакопления были прослежены им во времени на протяжении всего фанерозоя, открыты и изучены законы диагенеза, разработано представление о гумидном и вулканогенно-осадочном рудообразовании.

Теория типов литогенеза Н. М. Страхова представляет собой крупное достижение советской литологической науки — в области литологии в мире не было и нет теоретических обобщений такого же масштаба и ранга.

Дальнейшее совершенствование теории литогенеза, с одной стороны, протекало по линии охвата новых объектов — океанского сектора Земли и докембрия, а с другой — по пути ее «химизации», т. е. сопровождалось постепенным переходом с «породного» и «молекулярного» на «атомарный» уровень познания. Благодаря усиленному проникновению в глубь вещественного состава осадочных горных пород и руд в недрах литологии зародилась, а в середине 60-х годов начала обособляться геохимия осадочных пород — наука, качественно отличная от классической геохимии. В рождении геохимии осадочных пород огромную роль сыграли труды Н. М. Страхова. Он по праву считается основоположником этой молодой науки.

I

Для того чтобы правильно оценить вклад Н. М. Страхова в развитие геохимии, следует вспомнить, что первые геохимические представления об осадочном процессе зародились в 20—30-х годах в трудах

Ф. У. Кларка (Clark, 1924), В. И. Вернадского (1926, 1960) и особенно В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1930), идеи которого были позднее развиты А. Е. Ферсманом (1933, 1934) и Л. В. Пустоваловым (1940).

Известно, что американский геохимик Ф. У. Кларк собрал огромный химико-аналитический материал, позволяющий в виде точных цифровых данных охарактеризовать поведение химических элементов в морях, реках и горных породах, слагающих внешние оболочки планеты. Книга Ф. У. Кларка «The Date of Geochemistry» (Clark, 1924) подвела итог многолетним исследованиям Северо-Американского континента и сделалась отправным пунктом для расчета средних содержаний различных элементов в земной коре, стратиффере и в слагающих ее осадочных образованиях.

В. И. Вернадский (1926, 1927), опираясь на свои исследования в области генетической минералогии, а также на большой оригинальный химико-аналитический материал, разработал учение о парагенезисе элементов в разных природных процессах и нарисовал планетарную картину миграции и концентрации химических элементов в земной коре (в первую очередь кремния, марганца и углерода).

Хотя масштаб исследований В. И. Вернадского был значительно шире, чем собственно осадочный процесс, осадки, осадочные породы и связанные с ними воды всегда привлекали внимание этого выдающегося ученого.

Идея планетарного круговорота элементов, их перемещение от одной геосферы к другой, высказанная и обоснованная В. И. Вернадским еще в его ранних работах, родила впоследствии представление о принципиальном тождестве осадочного и магматического процесса.

Вслед за Я. В. Самойловым, В. И. Вернадский (1926) большое значение придавал изучению роли организмов в геологических процессах. Его работы заложили основы биогеохимии; он сформулировал закон постоянства жизни, связал появление кислорода в атмосфере Земли с жизнедеятельностью живого вещества, рассмотрел древнейшие отложения планеты как области былых биосфер. Им был обоснован тезис о жизни как о новом геологическом факторе, меняющем облик Земли в целом.

Совершенно особое и своеобразное направление геохимии развивал в Геттингене В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1930, 1933, 1954). Этот исследователь, начав с изучения распределения редких элементов (германий, галлий, селен, бор, ванадий, литий и др.) в различных горных породах, попытался затем создать общую модель строения Земли, классифицировать слагающие ее химические элементы, представить процессы магматического и осадочного породообразования как результат многоэтапного разделения (дифференциации) вещества в ходе формирования нашей планеты и последующих магматических пароксизмов, выветривания, деятельности живых организмов и соленакопления. В. М. Гольдшмидт объяснял миграцию и концентрацию химических элементов в самых разнообразных геохимических процессах сочетанием их внутренних кристаллохимических свойств и внешних физико-химических параметров геохимической среды. Признавая, что осадочный процесс представляет собой сложное сочетание физико-химических и механических явлений, В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1930), а позднее и А. Е. Ферсман (1934) выделили в нем наиболее яркие физико-химические типы, причем именно те, в которых реализовались определенные химические реакции и можно было разглядеть влияние кристаллохимических свойств элементов на их поведение. Напомним, что в одной из своих обобщающих работ В. М. Гольдшмидт писал: «Мы можем иллюстрировать процессы, ведущие к образованию осадков, при помощи следующей классификации их продуктов, аналогично процессам химического анализа».

1. Остатки	кварц, циркон
2. Продукты гидролиза	боксит, глины
3. Продукты окисления	лимонит, псиломелан
4. Карбонаты	кальцит, доломит
5. Продукты испарения	хлориды, сульфаты, бариты»

(1938, стр. 232, курсив наш. — В. Х.). «Прежде всего, — писал В. М. Гольдшмидт далее, — в виде остатка отлагаются нерастворимые вещества, большей частью в виде зернистого материала, образующие пески, грубые песчаники и т. п. Затем оседает тонкий ил, состоящий из продуктов гидролиза и содержащий водные силикаты или гидроокиси алюминия, тонко измельченные слюды и хлориты, тонко измельченный кремнезем; образуются глины, бокситы, глинистые сланцы и т. п. Следующая стадия заключается в осаждении трехвалентного и четырехвалентного марганца; такому осаждению должен предшествовать процесс окисления, происходящий обычно в мелких поверхностных водах...» (там же).

В другой работе он подчеркивал, что «...процесс образования осадочных пород вызывает настолько значительное *разделение* вещества, что его можно сравнить с химическим анализом перерабатываемого материала» (Гольдшмидт, 1938, стр. 28, курсив наш — В. Х.). Главными факторами, вызывающими последовательное осаждение химических элементов, В. М. Гольдшмидт считал концентрацию водородных ионов (рН), окислительно-восстановительный потенциал среды (Еh), а также ионный потенциал каждого элемента, представляющий собой частное от деления заряда иона на его радиус.

Позднее, в 1936 г., попытку нарисовать общую геохимическую схему осадочного процесса (гипергенеза) предпринял А. Е. Ферсман (1958). Его взгляды на осадочное породообразование были им представлены в виде следующей диаграммы (таблица).

Как видно, А. Е. Ферсман сохранил основные группы осадочных процессов В. М. Гольдшмидта, но несколько усложнил картину, введя в нее океанское осадкообразование. Значительно усилилась также собственно геохимическая трактовка гипергенеза благодаря использованию эков, веков и таблицы Д. И. Менделеева.

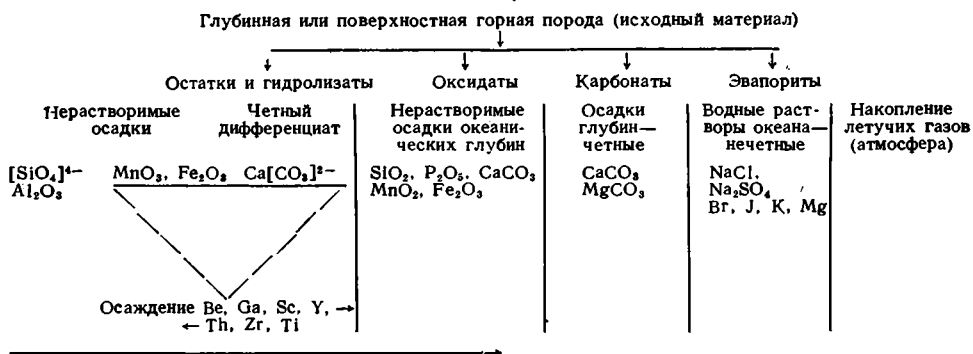
«Мы видим, — писал А. Е. Ферсман, — что вся геохимия гипергенеза основывается на величинах энергии решеток и энергии ионов, простых и комплексных, и зависит от поляризации ионов в связи с применением рН растворов. Этим основным выводом диктуются и пути дальнейшего изучения поверхностных процессов» (1958, стр. 502—503).

Попытки В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана создать геохимическое кредо осадочного процесса для своего времени, бесспорно, явились шагом вперед. Однако нельзя не отметить, что созданная ими концепция обладала рядом очевидных недостатков.

1. Как и многие другие геохимические представления этого периода, она основывалась не на конкретных геологических исследованиях тех или других седиментационных бассейнов, а главным образом на общем впечатлении автора о ходе осадочного процесса, т. е. была умозрительно дедуктивна; фактическая геолого-геохимическая база того времени была еще явно недостаточна.

2. В рассматриваемых гипотезах весьма произвольно и не совсем точно комбинировались между собой реально идущие геологические процессы. Так, например, В. М. Гольдшмидт (1938) в третью ступень разделения вещества объединял гидротермальную деятельность и химическое выпадение элементов, идущее собственно осадочным путем, — явления, генетически весьма далекие друг от друга, в то время как биохимическое извлечение компонентов из поверхностных вод — процесс,

Схема химической дифференциации вещества в осадочном процессе (по А. Е. Ферсману, 1958)



В таблице идет симбатно в направлении стрелки (слева направо): уменьшение четных с постепенным усилением роли нечетных; повышение радиуса ионов как катионов, так и анионов; увеличение растворимости и понижение гидролиза; понижение поляризации, энергии решеток и соответственных экз (ЕК и ВЕК) по Менделеевской таблице; перемещение в левой части справа налево — от ионов более высоких W к низким и нулевым валентностям.

идущий одновременно и в неразрывной связи с химическим осаждением, он выделял в самостоятельную четвертую ступень разделения вещества.

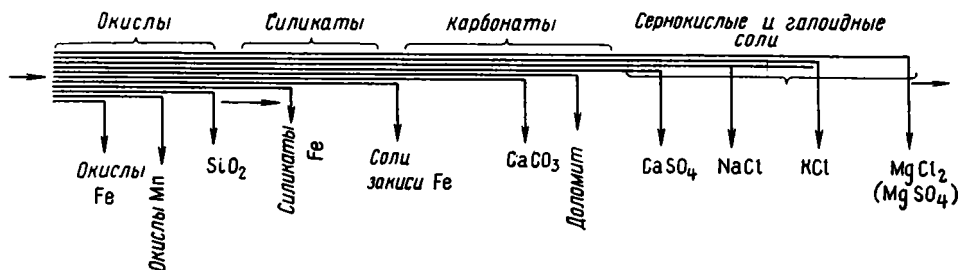
3. Теоретически признавая, что осадочный процесс представляет собой сложное сочетание физико-химических, механических и биологических явлений, В. М. Гольдшмидт и А. Е. Ферсман на деле сводили его к довольно простым химическим реакциям, не пытаясь оценить их реальное относительное значение в природе.

Дальнейшее продолжение идеи В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана нашли в известном учебном руководстве Л. В. Пустовалова «Петрография осадочных пород» (1940). При ближайшем рассмотрении книги обращает на себя внимание, что теоретические представления Л. В. Пустовалова синтезировали в себе, с одной стороны, всю сумму петрографических наблюдений, накопленных литологами к концу 30-х годов, а с другой — несомненно отразили наиболее распространенные взгляды современных ему геохимиков на осадочный процесс.

Как известно, сущность концепции Л. В. Пустовалова (1940) заключалась в том, что возникновение осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых управляется в основном двумя процессами: осадочной дифференциацией вещества и периодичностью тектонической жизни Земли.

Л. В. Пустовалов значительно модернизировал представления В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана; созданная им схема химической дифференциации вещества рисовала хемогенное осадкообразование так, как представлено на фиг. 1.

«Предположим, — говорил Л. В. Пустовалов, — что из какого-то пункта земной поверхности, например из области интенсивного разрушения магматических пород, одновременно вступают в миграцию в виде молекулярных и коллоидных растворов самые разнообразные вещества и двигаются в одном направлении (на схеме слева направо), переходя последовательно из речных вод в прибрежные солоноватые воды, а еще далее поступая в морские водоемы. При этих условиях, проходя назначенный путь, весьма обычный между прочим в зоне осадкообразования, различные элементы и их соединения будут вести себя разнообразно. Одни из них, более труднорастворимые и легко осаждаемые, могут выйти из путей миграции очень быстро, другие, напротив, будут удерживаться в растворе чрезвычайно долго, будут совершать весьма длинный и долгий путь» (1940, стр. 263). Обсуждая причины, вызывающие яв-



Фиг. 1. Схема химической дифференциации вещества (по Л. В. Пустовалову)

ление отдельного выпадения компонентов в осадок, Л. В. Пустовалов в отличие от своих предшественников большее внимание уделял геохимическим свойствам водной среды и в первую очередь концентрации водородных ионов в водах (рН) и их окислительно-восстановительному потенциалу (Еh). Дедуктивно нарисованную последовательность выпадения в осадок химических элементов Л. В. Пустовалов, как известно, попытался использовать для систематики петрографических данных, а также перенес ее для объяснения осадочного породообразования в геологическом прошлом («закон периодичности»).

Таким образом, поступив так же, как В. М. Гольдшмидт и А. Е. Ферсман, т. е. мысленно выделив из сложного осадочного процесса чисто химические явления, Л. В. Пустовалов эту химическую часть возвел в ранг основного закона породообразования. Именно поэтому, несмотря на внешнее правдоподобие и убедительность, система, построенная Л. В. Пустоваловым (1940), не во всем соответствовала известным в то время фактам.

Обращает также на себя внимание, что А. Е. Ферсман (1934, 1958) и Л. В. Пустовалов (1940), по существу признавая многостадийность осадочного процесса и даже вводя в геохимическую литературу представление о стадиях диагенеза и эпигенеза (катагенеза), главным этапом, на котором осуществляется накопление химических элементов, считали все же седиментацию. Не делали эти исследователи также различия между распределением рудных и кларковых содержаний химических элементов.

Итак, к началу 40-х годов классическая геохимия довольно твердо определила свое отношение к осадочному процессу. Работами многих геохимиков этого направления были обоснованы следующие важнейшие положения: 1) осадочный геохимический процесс принципиально сходен с магматическим; 2) осадочный геохимический процесс представляет собой совокупность простых химических реакций; 3) главными факторами, управляющими развитием осадочного процесса, являются внутренние свойства химических элементов (радиус ионов, ионный потенциал, ЭК и др.) и свойства окружающей среды (рН, Еh); 4) рудные осадочные концентрации и кларковые содержания химических элементов возникают одним и тем же путем; 5) скопление химических элементов в осадочном процессе образуется в результате одноактного седиментационного осаждения из водных масс водоема.

II

В отличие от геохимиков классического направления представления Н. М. Страхова об осадочном процессе возникли на базе литолого-геохимического изучения конкретного седиментационного бассейна. В 30-х годах под руководством акад. А. Д. Архангельского им было предпринято широкое исследование современных осадков Черного моря. Оно продолжалось много лет и сыграло очень большую роль в зарождении новой геохимии осадочных пород (Бутузова, Холодов, 1975).

Необходимо отметить, что в первые десятилетия XX в. изучение современных осадков морей и океанов было модным. Этому в значительной мере способствовали, с одной стороны, блестящие работы океанографов, в первую очередь Дж. Меррея и А. Ренара (Murrey, Renard, 1891), буквально открывших для науки новый мир современных океанских осадков, а с другой — широкая пропаганда сравнительно-литологического метода, впервые прозвучавшая в трудах Н. И. Андрусова (Andrussow, 1898), А. Д. Архангельского (1912) и Я. В. Самойлова (1929).

Однако способы геохимического изучения морских водоемов были в те времена довольно примитивны; обычно дело сводилось к сравнительной характеристике различных фаций донных осадков и к попыткам отыскать их древние аналоги среди осадочных толщ.

Только в конце 20-х годов стало очевидным, что познание геохимии современных морских водоемов должно опираться на комплексный подход к этим объектам. Наиболее определенно эта мысль была высказана В. И. Вернадским (1925) в его статье «О задачах геохимического исследования Азовского моря». В ней красной нитью проходит идея о необходимости рассмотрения морских водоемов как единого целого. «Можно получить,— писал В. И. Вернадский,— полное представление о геохимии океанов только тогда, когда мы будем знать историю химических элементов во всех трех типах их нахождения: в воде и в твердых минералах, в растениях и организмах. Только при этих условиях, особенно если мы введем сюда количественное измерение, мы получим полный баланс той огромной лаборатории, которую представляет собой наша гидросфера» (Вернадский, 1960, стр. 107, курсив наш — В. Х.):

Для нас, однако, важно подчеркнуть, что уже в монографии А. Д. Архангельского и Н. М. Страхова «Геологическое строение и история развития Черного моря» (1938) намечается еще более широкий подход к исследованию осадков эпиконтинентального морского водоема; авторы впервые рассматривают развитие бассейна седиментации в тесной связи с историей его водосборов.

Действительно, в этой работе авторы не ограничиваются простым анализом результатов современного осадочного процесса на дне Черного моря, а как бы «вставляют» Черноморский бассейн в его водосборную площадь, рассматривают особенности ее геологического строения и пытаются определить, как эти геолого-географические особенности водосбора отражаются на составе современных осадков разных частей области седиментации.

Эта первая попытка рассмотреть осадочный процесс целиком, от места мобилизации вещества и вплоть до его захоронения, родила представление об «идеальном» фациальном профиле. Благодаря такому широкому геолого-геохимическому охвату объекта исследования анализ осадочного процесса в дальнейших работах Н. М. Страхова пошел по новому руслу и дал возможность обнаружить совершенно новые стороны этого явления.

В начале 40-х годов Н. М. Страхов собрал большой литературный материал, позволяющий довольно полно охарактеризовать различные типы осадочных железорудных месторождений, а также тесно связанные с ним бокситовые и марганцеворудные месторождения.

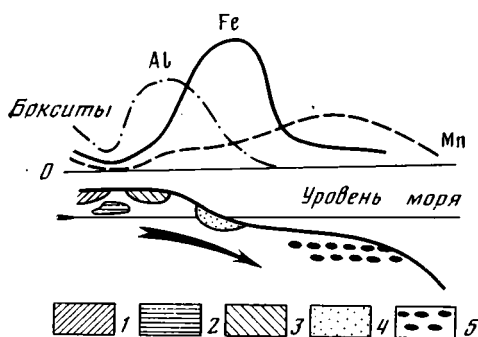
Детально разобрав фациальные обстановки, в которых обычно образуются осадочные железные руды и их аналоги, Н. М. Страхов (1941) попытался затем расположить исследуемые накопления на идеальном фациальном профиле, охватывающем, с одной стороны, континентальные области с их корами выветривания, озерами, болотами и реками, а с другой — прибрежно-морские условия, включающие литораль, шельф и континентальный склон (фиг. 2). Оказалось, что основная масса месторождений железных руд формируется в прибрежной части

морских водоемов, в меньшей степени — на континентах. Пространственно ближе к ним оказываются бокситы и марганцеворудные месторождения, хотя первые на фациальном профиле локализуются ближе к континенту, а вторые смещаются мористее, в наиболее глубоководные части профиля.

В целом, как это хорошо видно на графике, обозначается довольно резкое пространственное разобщение рудной гумидной триады (Al—Fe—Mn), обусловленное, по Н. М. Страхову, различной миграционной способностью этих элементов в гипергенных средах.

В последующих работах Н. М. Страхов (1947, 1950) вновь обратился к изучению современных осадков. На примере отложений Черного и Каспийского морей он исследовал обычные кларковые закономерности поведения железа, марганца, фосфора, карбонатов и органического вещества и установил, что они прямо противоположны локализации рудных скоплений.

При помощи метода абсолютных масс им было показано, что эти компоненты распределяются по дну водоема так же, как терригенные частицы под действием гидродинамических факторов, а их содержание



Фиг. 2. Фациальный профиль осадочных железных руд и их аналогов (Страхов, 1941)

1 — руды коры выветривания; 2 — руды зоны глубокой циркуляции вадозных вод; 3 — озерные и болотные руды; 4 — сидеритовые руды паралических угленосных бассейнов, гематит-шамозит-сидеритовые руды, гидрогетиты хоперского типа; 5 — сидериты нижней (глинистой) зоны шельфа

возрастает от берега к пелагиали. Все это позволило считать, что пространственная локализация рудных концентраций и обычных кларковых содержаний кардинально отличаются друг от друга и определяются разными геохимическими процессами, а общую схему геохимии осадкообразования в конечных водоемах стока можно представить себе в том виде, как она изображена на фиг. 3.

На приведенном графике, по словам Н. М. Страхова (1951), «...даны фациальные профили для органического вещества, Al_2O_3 , Fe, Mn, P, $CaCO_3$, доломита, аутигенной SiO_2 в зонах влажных климатов, прежде всего климата тропического. Рассмотрение профилей позволяет установить три существенных обстоятельства.

Во-первых, кларковые содержания всех перечисленных компонентов, отнесенные к обломочной (терригенной) части осадка, подчиняются одной и той же закономерности: они очень малы в песках, выше — в алевритах и еще выше — у пелитов, имея в большинстве случаев тенденцию возрастать в осадках центральной части водоемов, в халистатических областях.

Во-вторых, высокие (рудные) процентные концентрации Fe, Mn, P, Al_2O_3 , органического вещества, SiO_2 (аутигенной) ведут себя отлично

от кларковых содержаний и отчетливо приурочиваются, с одной стороны, к фации лагун, с другой — к отложениям шельфа и континентального склона, отсутствуя в центральных, далеко удаленных от берега частях бассейнов. Концентрации CaCO_3 в пелагических зонах морей тоже бывают нередко высокими, но максимальной чистоты известняки достигают все же в прибрежной зоне — в виде рифовых массивов и биоморфных накоплений. Высокая доломитизация осадков есть также, по всеобщему признанию, прибрежное образование. Таким образом, максимальной интенсивности процессы образования аутигенных накоплений — рудных фаций — достигают на участках, тяготеющих к ближайшей периферии континентальных массивов, к области питания морей и океанов растворенными веществами и к области наибольшей интенсивности осадочного процесса в бассейнах вообще. В этом отношении поведение рудных фаций перечисленных выше элементов резко отличается от поведения их кларковых содержаний.

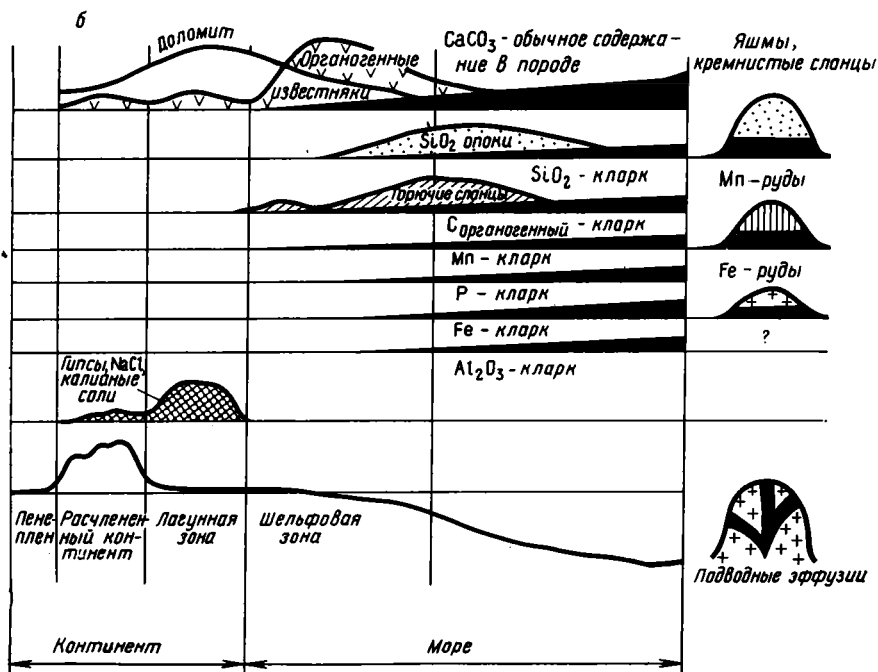
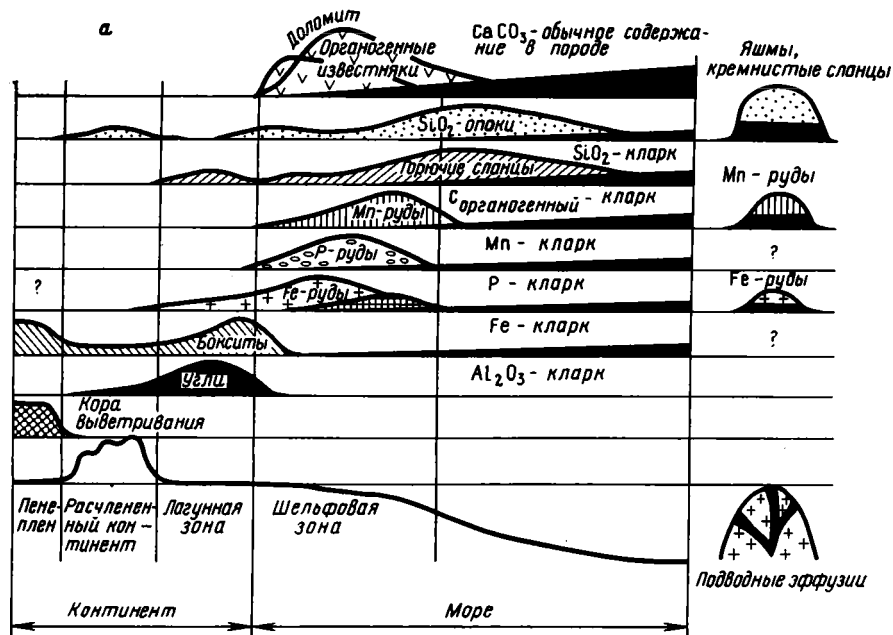
В-третьих, на участках моря, находящихся под значительным влиянием вулканизма, в частности подводных гидротерм, накопление Fe, Mn, SiO_2 , Al_2O_3 (?) и ряда малых элементов усиливается, что вносит усложнение в общую схему распространения на дне моря как кларковых, так и рудных концентраций.

Профили аутигенного осадкообразования в бассейнах аридной зоны (современных и древних) показывают в общем те же закономерности (Страхов, 1951, стр. 214, 215).

Продолжая изучение современного кларкового процесса, Н. М. Страхов с группой сотрудников (Н. Г. Бродская, Л. М. Князева, А. Н. Разживина, М. А. Ратеев, Д. Г. Сапожников, Е. С. Шишкова) в сборнике «Образование осадков в современных водоемах» (1954) показали, что большинство изученных химических элементов, в первую очередь Fe, Mn, P, V и др., перемещается в речных водах как в форме раствора, так и механическим путем в составе взвешенного материала. При этом оказалось, что чем выше роль раствора в миграции элементов, тем сильнее оказывается относительное обогащение ими пелагической части водоемов по той причине, что продукты химической садки выпадают из раствора в виде частиц минимальных размеров и, естественно, интенсивнее заносятся именно в центральные части бассейнов.

С точки зрения общих представлений о химизме осадочного процесса изучение современных водоемов дало очень много. «Итак,— писал Н. М. Страхов,— с какой бы стороны ни подходить к вопросу, неизменно получается, что в основе химической дифференциации в водоемах лежит отнюдь не иллюзорное последовательное (во времени) и раздельное выделение вещества из растворов в твердую фазу, как полагает Л. В. Пустовалов, а сложный комплекс процессов и особенно неодинаковая транспортабельность взвесей и выделенных в самом бассейне твердых фаз-кристаллов, гелевых сгустков, раковин. При всей сложности и комплексности процесса химической дифференциации веществ в водоемах ведущим фактором оказывается не физико-химический, а гидродинамический фактор — динамика среды осадкообразования» (1954, стр. 672). Фактически эти выводы означали, что дальнейшие попытки построить общую, чисто химическую схему осадочного процесса обречены на провал, что вне литологических, точнее, литолого-фациальных исследований они напоминают поиски *perpetuum mobile*; задача оказалась нерешаемой.

Позднее в монографиях Н. М. Страхова, К. Ф. Родионовой и Э. С. Залманзон (1955) и Н. М. Страхова, Э. С. Залманзон, М. А. Глаголевой (1959) была сделана попытка оценить поведение Fe, Mn, P, V, Cr, Cu, Ni, Co, Ba, Sr, Be, Ga, Pb, Zn, $\text{C}_{\text{орг}}$ в древних палеозойских отложениях различных регионов СССР (Приуралье, Донбасс, Кузбасс, Карагандинский бассейн и др.).



Фиг. 3. Общий фациальный профиль аутигенного осадкообразования с девона и доныне (Страхов, 1950)

а — во влажном климате; б — в засушливой зоне

Авторы охарактеризовали литолого-фациальные особенности исследуемых отложений различными петрографическими типами осадочных пород и статистическим путем оценили в них распределение химических элементов.

Так было показано, что интенсивность химического выветривания на водосборных площадях и в древних отложениях непосредственно отражается на поведении химических элементов в конечных водоемах стока; чем интенсивнее разложен химический материал, тем большую роль в миграции элементов играют истинные растворы, тем в более глубоководные зоны двигаются максимумы их накопления и тем более согласованными между собой оказываются кривые распределения разных химических элементов на профиле. Наиболее интенсивному разложению пород на суше отвечают упорядоченный тип распределения химических элементов в водоеме, слабому — пестрый.

Еще более тесная связь между формами миграции химических элементов в реках и закономерностями их распределения в осадках конечного водоема стока была установлена на примере Черного моря в 60-х годах.

Вначале М. А. Глаголева (1959), а затем И. Ю. Лубченко и И. В. Белова (1973) под руководством Н. М. Страхова изучили формы миграции химических элементов во взвешях и растворах пяти крупнейших рек Черноморского водоема, причем последние авторы не ограничились анализом суммарной взвеси, а определили поведение 15 химических элементов в трех разных ее фракциях.

Затем Н. М. Страховым с сотрудниками (Страхов и др., 1971) были построены 23 картосхемы распределения Ti, Zr, Ge, Cr, V, Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mo, W, As, Se, U, P, $C_{орг}$, Au, Sr, Pb, Zn, $CaCO_3$, $S_{пир}$ в осадках Черного моря. Они наглядно показали, что формы миграции элементов в реках непосредственно определяют их поведение в конечном водоеме стока: малоподвижные геохимически Ti, Zr, Ge, V, Cr и, вероятно, все гидролизаты, у которых растворимые формы исчезающе малы, накапливаются у берега, образуя минимумы в халистазах, тогда как более подвижные остальные элементы мигрируют во взвешях и растворах и концентрируются в пелагических частях водоема.

В результате проведенных исследований было отчетливо установлено, что не простые химические реакции в водоемах, а сложное физико-географическое взаимодействие водосборов и морских водоемов определяет поведение химических элементов в процессах осадкообразования. Этот вывод в корне меняет весь подход к изучению геохимии осадочных образований, делает эту науку независимой от геохимии магматических пород и руд, тесно связывает ее с литолого-фациальными исследованиями.

Нельзя также не отметить, что геохимические исследования Н. М. Страхова в Черном море явились отправным пунктом для серии его же работ, посвященных геохимии океана (Страхов и др., 1973; Страхов, 1976, 1977, 1978_{1,2}). Не имея возможности в рамках статьи рассмотреть эту проблему подробно, подчеркнем, что представления о «механическом фракционировании» вещества в океанах и огромном значении гидродинамического фактора в этом процессе являются логическим продолжением упомянутых исследований черноморского цикла.

Еще более усложнила взгляды о геохимических особенностях осадочного процесса разработка теории диагенеза.

Представление о диагенезе как о важнейшем этапе преобразования морских илов в горные породы было высказано очень давно, но первые попытки фактически изучить систему «современный осадок — иловая вода» были сделаны А. Д. Архангельским и Э. С. Залманзон (1930) на примере черноморских глинистых отложений и третичных глин Северного Кавказа. В этой работе авторы подчеркнули значение процессов

дегидратации глинистых минералов, разложения органического вещества и катионного обмена между твердой и жидкой фазой осадка и детально исследовали эволюцию иловых вод в процессе диагенетических преобразований.

Дальнейшая разработка представлений о диагенезе осадков связана с именем Н. М. Страхова (1953, 1956, 1960). Им было показано, что диагенетические преобразования свежевыпавших осадков — естественная реакция физико-химической неуравновешенности; важнейшим фактором, управляющим этим процессом в условиях морского водоема, является захороненное органическое вещество.

На первом этапе этого процесса происходит поглощение свободного кислорода микроорганизмами, редукция Fe^{+3} и Mn^{+4} и биохимическая сульфатредукция; в иловых водах устанавливается восстановительная обстановка, падает Eh и повышается pH. Как следствие этого процесса усиливается растворение карбонатов и возрастает катионный обмен между твердой и жидкой фазой осадка.

В результате происходит формирование своеобразного состава иловых вод, кардинально отличного от состава обычной морской воды; в илах развиваются два важных геохимических процесса.

Первый процесс — «обмен веществ» между иловой водой осадка, из которого удаляются CO_2 , NH_3 , CH_4 и другие компоненты, насыщающие жидкую фазу осадка и морской воды того водоема, где осуществлялось накопление исходного осадка; из нее в осадок поступает O_2 и SO_4^{-2} , возможно, Ca и Mg.

Второй процесс заключается в весьма интенсивном перераспределении вещества, которое осуществляется в разных частях осадка по схеме:

Исходное реакционно- способное вещество	→ Переход его в раствор	→ Достижение, насыщение и пересыщение раство- ра новыми соединениями	→ Выпадение твердых фаз аутигенных ми- нералов
--	----------------------------	--	--

Достигающие в иловой воде стадии насыщения ионы выпадают в осадок, и таким образом формируются аутигенные глауконит, фосфориты, лептохлориты, сидерит, родохрозит, сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn, вивианит, цеолиты и др.; многие из них образуют диагенетические конкреции, линзы и даже пласты.

Чрезвычайно важно то обстоятельство, что аутигенный минералогенез осуществляется, по-видимому, главным образом не в воде самого морского водоема, а в иловых растворах по законам полужамкнутой физико-химической системы с интенсивно меняющимися параметрами pH и Eh.

Постепенное уплотнение глинистых илов и отжимание воды приводит в более глубоких горизонтах осадков к затуханию диагенетических преобразований; сплошная литификация пород достигается лишь на последующих стадиях катагенеза и метagenеза.

Как следует из изложенного, представление о большой роли диагенетической стадии приводит к тому, что геохимия всего осадочного процесса становится объемной, как бы растягивается во времени, существенно усложняется и делается многоактной.

* * *

Заканчивая на этом статью, хотелось бы подчеркнуть, что работы акад. Н. М. Страхова открыли новую эпоху в развитии осадочной геохимии. Стало очевидным, что осадочный геохимический процесс в принципе отличен от магматического, что он является результатом слож-

ного физико-географического взаимодействия водосборов и бассейнов седиментации, что он может изучаться и рассматриваться только путем применения литолого-фациального анализа, что главными факторами, управляющими поведением химических элементов в процессе седиментации, являются формы их миграции в реках, а они в свою очередь зависят не только от внутренних свойств элементов, но и от состава материнских пород, типа мобилизации вещества на континенте (аридный, гумидный, ледовый), вулканических процессов и биологической деятельности организмов.

Благодаря работам Н. М. Страхова стало очевидным, что осадочный кларковый процесс и осадочное рудообразование кардинально отличаются друг от друга, создаются разными осадочными механизмами.

Именно Н. М. Страховым было показано, что осадочный процесс представляет собой многостадийное явление, в котором одни типы физико-химических реакций сменяют другие, и это существенно затрудняет их расшифровку и понимание.

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А. Д. Верхнемеловые отложения востока Европейской России.— В сб.: Материалы для геологии России, т. 25. СПб., 1912.
- Архангельский А. Д., Залманзон Э. С. Несколькo слов о диагенезе морских глинистых отложений.— Докл. АН СССР. Сер. А, 1930, № 8.
- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд. АН СССР, 1938.
- Бутузова Г. Ю., Холодов В. Н. Изучение осадконакопления в Черном море и его роль в развитии идей Н. М. Страхова.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука», 1975.
- Вернадский В. И. О задачах геохимического исследования Азовского моря и его бассейна.— Зап. Крымск. о-ва ест. и любителей природы, 1925, № 8.
- Вернадский В. И. Биосфера. М., Научн. хим.-техн. изд., 1926.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.—Л., Гос. изд-во, 1927.
- Вернадский В. И. Об условиях появления жизни на Земле.— Изв. АН СССР. ОМОН, 1931, 7 сер., № 5.
- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. V. М., Изд. АН СССР, 1960.
- Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах.— В сб.: К познанию формы диагенеза осадков. М., Изд. АН СССР, 1959.
- Гольдшидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М.—Л., ГОНТИ НКТП СССР, 1938.
- Лубченко И. Ю., Белова И. В. Миграции элементов в речных водах.— Литол. и полезн. ископ., 1973, № 2.
- Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. 1, 2. М.—Л., Гостоптехиздат, 1940.
- Самойлов Я. В. Биолиты. Л., НХТИ, НТУ, ВСНХ, 1929.
- Страхов Н. М. О «фациальном профиле» гипергенных железных руд и его изменении в истории Земли.— Сов. геология, 1941, № 5.
- Страхов Н. М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 2.
- Страхов Н. М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. II. Каспийское море.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1950, № 1.
- Страхов Н. М. К литологической дискуссии.— В кн.: К вопросу о состоянии науки об осадочных породах. М., Изд. АН СССР, 1951.
- Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5.
- Страхов Н. М. Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации.— В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд. АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М. К познанию диагенеза.— В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4. Изд. Львовск. ГУ, 1956.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1—2. М., Изд. АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза.— Тр. ГИН АН СССР, вып. 292. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М. Две схемы современного глобального литогенеза и их методология.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 8.
- Страхов Н. М. К познанию терригенной седиментации в океанах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 7.
- Страхов Н. М. Гидродинамический механизм распределения $\text{C}_{\text{орг}}$ и CaCO_3 в океанском осадконакоплении.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 1.

- Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские отложения Второго Баку).— Тр. ИГН АН СССР, вып. 155 (геол. сер., № 66), 1955.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа (опыт фациально-геохимического исследования).— Тр. ГИН АН СССР, вып. 23, 1959.
- Страхов Н. М., Белова И. В., Глаголева М. А., Лубченко И. Ю. Распределение и форма нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений.— Литол. и полезн. ископ., 1971, № 2.
- Страхов Н. М., Волков И. И., Лисицына Н. А. К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане.— Литол. и полезн. ископ., 1973, № 3.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1. Л., Госхимиздат, 1933.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 2. Л., Химтеориздат, 1934.
- Ферсман А. Е. Избранные труды, т. IV. М., Изд. АН СССР, 1958.
- Andrussow N. Einige Worte über das internationale schwimmende Institut. Verhandl. geol. Reichsanst. in Wien, 13, 1898.
- Clark F. W. The Date of Geochemistry. U. S. Geol. Surv. Bull. Washington, 770, 1924.
- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze und kosmische Häufigkeit der Elemente.— Die Naturwissenschaften, 48, 1930.
- Goldschmidt V. M. Geochemie. Handwörterbuch der Nat. Jena 1933.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. London — Oxford, Univ. Press, 1954.
- Murray J., Renard A. F. Report on deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of the H. M. S. «Challenger» in the years 1872—1876. London, 1891.

ГИН АН СССР,
Москва

Дата поступления
12.IV.1979

ВОПРОСЫ ОСАДОЧНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ В ТРУДАХ Н. М. СТРАХОВА

Д. Г. САПОЖНИКОВ

В статье описывается разработка представлений об осадочном рудо-генезе в трудах академика Н. М. Страхова; доказывається, что представления об осадочном рудообразовании и металлогении приобрели в работах Н. М. Страхова значение хорошо обоснованной теории.

Осадочные образования содержат огромные запасы железных руд, бокситов, руд марганца, меди и некоторых других металлов. Несмотря на это, осадочным рудным месторождениям долгое время не уделялось достаточного внимания. В конце XIX и в начале XX в. появились отдельные описания осадочных месторождений и первые сводные работы по рудным месторождениям, главным образом железа, бокситов, марганца и других металлов. Рассматривался генезис их руд. Этим вопросам были посвящены работы Соколова Н. Д., Замятчинского П. А., Богдановича К. И., Кларка И. И., Линдропа Н., Замятина А. Н., Луицкого В. И., Архангельского А. Д., Малявкина С. Ф., Лабазина Г., Покровского Д. И., Бетехина А. Г., Кротова Б. П., Пустовалова Л. В., Васильева Л. А., Яговкина И. С., Миропольского Л. М., Разумовского Н. К., Яковлева Н. Н., Рожковой Е. В. и многих других исследователей. Однако общие вопросы осадочного рудообразования и металлогении оставались почти полностью неразработанными.

Н. М. Страхов в течение длительного времени, начиная с конца 30-х и до середины 60-х годов, живо интересовался поведением главных рудных элементов в осадочном процессе.

Наряду с другими вопросами, разрабатывавшимися за эти два с половиной десятилетия, он неоднократно возвращался к рассмотрению условий образования рудных накоплений Al, Fe и Mn, а в меньшей мере — меди и некоторых других металлов.

Впервые Н. М. Страхов обратился к рудным накоплениям, связанным с комплексами осадочных пород, в конце 30-х годов при работе над книгой «Железорудные фации и их аналоги в истории Земли». Эта книга вышла из печати только в 1947 г., хотя работа над ней была начата значительно раньше. Уже к 1940 г. она была вчерне написана, что нашло отражение в отдельных статьях ученого (Страхов, 1940^{1, 2, 3}, 1941^{1, 2}). Работу над рукописью пришлось прервать из-за начавшейся войны и связанной с ней эвакуацией.

Находясь в г. Уфе, Н. М. Страхов посвятил себя изучению литологии нефтеносных образований Предуральяского прогиба и другим актуальным проблемам военного времени. Эта работа была закончена по возвращении в Москву после войны, и только по завершении ее ученый мог вновь заняться железорудными фациями. Книга была вскоре полностью закончена и в 1947 г. вышла из печати. В дальнейшем ученый вернулся

к анализу условий накопления алюминия, железа и марганца во время работы над своим трудом «Основы теории литогенеза». Здесь, во втором томе, вышедшем в 1962 г., Н. М. Страхов вновь посвятил значительный раздел описанию руд этих элементов.

В середине 60-х годов появляется новая книга Н. М. Страхова, написанная на этот раз с соавторами. Она посвящена только одному из рудных элементов — марганцу, являющемуся последним членом упомянутой триады.

Очень интересно проследить особенности научного анализа и подхода Н. М. Страхова к изучению руд алюминия, железа и марганца. На первом этапе исследований в книге «Железорудные фации и их аналоги в истории Земли» был проанализирован огромный фактический материал с позиций геологии, исторической геологии и учения о фациях. Обобщения этого периода имеют в основном историко-геологическую направленность.

В ходе второго этапа, когда создавалась теория литогенеза, ее автор подходит к рассмотрению вопросов формирования рудных накоплений Al, Fe и Mn с позиций литолога и отчасти геохимика. В предисловии ко второму тому «Основ теории литогенеза» он, упомянув о том, чему уделено главное внимание в этом исследовании, пишет, в частности: «Так как обсуждение всех этих вопросов невозможно без широкого привлечения геохимических и физико-химических данных, то работа приобрела в значительной мере геохимический характер» (Страхов, 1960, стр. 4).

В дальнейшем, при исследовании марганцеворудного процесса работа в еще большей мере приобрела геохимический характер, что нашло отражение в ее названии — «Геохимия осадочного марганцеворудного процесса» (Страхов и др., 1968).

Среди трудов ученого, посвященных осадочному рудообразованию, особое место занимает статья, посвященная разработке теории диагенеза (Страхов, 1953). При всестороннем исследовании этого вопроса было впервые показано, какую роль играют диагенетические преобразования минерального вещества в процессе формирования рудных накоплений.

Уже в ранних статьях (Страхов, 1940—1941) и своей монографии «Железорудные фации и их аналоги в истории Земли» Н. М. Страхов (1947) наметил среди ряда других интересных вопросов три основных научных положения, имеющих определяющее значение для понимания осадочного рудообразования. К числу их относятся представления: 1) о климатических условиях образования гипергенных железных руд, а также руд алюминия и марганца; 2) об особенностях структурно-тектонической локализации этих руд; 3) об эволюции гипергенных рудных накоплений трех упомянутых металлов в истории Земли.

В монографии «Железорудные фации и их аналоги в истории Земли» убедительно показана ведущая роль климата в образовании руд всех элементов и триады. Обстоятельно проанализировано размещение древних и современных рудных накоплений и установлена их связь с областями влажного тропического и умеренного климата. Автор пишет, в частности: «Континентальные железные руды и в прошлом возникали исключительно в областях влажных климатов с умеренной или повышенной температурой и решительно избегали как высоких широт с очень низкой температурой, так и зон засушливых, с высокой температурой и малыми осадками» (Страхов, 1947, стр. 83). Это положение распространяется также на бокситы и марганцевые руды и не только на континентальные рудные накопления, но и на сформированные в морских водоемах. И здесь, как удалось убедительно показать Н. М. Страхову, наблюдается подобная же связь морских рудных накоплений с климатическими зонами. Он считает, что, «как и следовало ожидать, морские руды, подобно континентальным, связаны с климатами влажными с умеренной или повышенной температурой» (там же, стр. 95).

Таким образом, еще в конце 30-х — в самом начале 40-х годов была установлена одна из основных закономерностей, определяющая размещение железных и родственных им руд алюминия (бокситов) и марганца.

Имеются все основания считать, что именно с этого времени в геологическую науку было введено представление о климатической обусловленности осадочного рудообразования. Это представление с течением времени все более обосновывалось фактическим материалом. Мало того, оно было распространено Н. М. Страховым на все осадочное породообразование. Определяющее влияние климата на ход процессов седиментации в настоящее время принимается как нечто само собою разумеющееся.

Всячески подчеркивая роль климатического фактора, ученый в то же время отметил, что существуют и аклиматические железорудные накопления эффузивно-осадочного (вулканогенно-осадочного. — Д. С.) происхождения. В своих последующих работах он уделил им значительное внимание.

В рассматриваемой монографии принципиально новым и прогрессивным также является положение о регионально-тектоническом, точнее, структурно-тектоническом (Д. С.) размещении гипергенных руд и их аналогов.

В соответствии с существующими представлениями Н. М. Страхов выделил три категории структурных единиц земной коры: платформы, геосинклинали и области предшествующей (завершенной) складчатости, — и сделал попытку распределить между ними известные на время написания монографии запасы железных руд, а также месторождения руд алюминия и марганца. Этот новый прием, основанный на объективном использовании фактического материала, сразу же дал интересные результаты и позволил заключить, что подавляющая часть запасов железных руд в основном связана с геосинклиналями, в меньшей мере распространена в областях предшествующей складчатости и еще менее на платформах. Подобным же образом распределяются месторождения бокситов и марганцевых руд, запасы которых в начале 40-х годов Н. М. Страхову подсчитать не удалось из-за недостаточности известных в то время данных.

Помимо этого, впервые выявилась тенденция к изменению упомянутого распределения рудных накоплений во времени. Оказалось, что масса рудного железа, приуроченного к геосинклинальным областям, сокращается в ходе геологической истории Земли и, наоборот, возрастает роль железа, накапливающегося на платформах. «Происходит как бы миграция осадочных железных руд из геосинклиналей на платформы» (там же, стр. 183). Точно то же самое удалось подметить для осадочных руд марганца и для бокситов, которые также в основном переместились в пределы платформенных областей.

Не менее интересные обобщения были произведены при выяснении историко-геологической обстановки возникновения железорудных эпох и месторождений руд этого металла. Чрезвычайно ценные выводы были получены при сравнительном анализе железных и других рудных месторождений, сформированных в течение различных этапов геологической истории Земли. Н. М. Страхов установил (фиг. 1), что железные руды различных по возрасту месторождений отличаются друг от друга. Это позволяет наметить определенную эволюцию рудообразования во времени. Он пишет: «При переходе от древнейших эпох докембрия к нижнему палеозою эта эволюция, сообразно колоссальным промежуткам протекшего времени и крупным изменениям геологической среды, достаточно наглядна и уловима, так сказать, невооруженным глазом. В последующее время признаки ее как бы ослабевают, во всяком случае не бросаются так в глаза, как ранее» (там же, стр. 219). Тем не менее

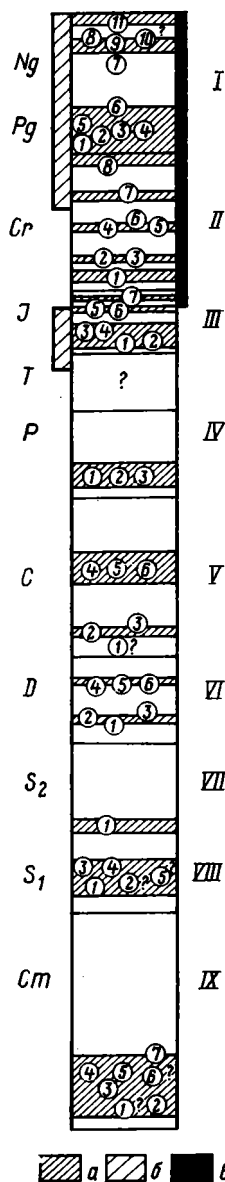
приведенный на страницах книги анализ показал, что и в течение фанерозоя железные руды претерпели некоторые необратимые изменения. В частности, с течением геологического времени в них возрастает содержание фосфора. Направленно изменяется и интенсивность осадочного рудообразования в геосинклиналях, которое постепенно как бы затухает во времени. Параллельно происходит миграция железных руд из пределов морских водоемов на сушу.

Положения о климатической обусловленности осадочного рудообразования, о структурно-тектонической приуроченности осадочных месторождений железных и марганцевых руд и бокситов и об эволюции железорудного процесса выдержали в основном проверку временем. Эти положения широко используются в настоящее время при научных исследованиях, при проведении прогнозных работ на различные осадочные руды и другие полезные ископаемые, при поисковых и иных видах геологических работ.

В середине 50-х годов Н. М. Страхов вновь обратился к месторождениям бокситов, железных и марганцевых руд в связи с началом своих работ над типами литогенеза. Он сохранил и несколько дополнил ранее высказанные теоретические положения. Была проведена глубокая проработка как ранее известного, так и нового фактического материала. В частности, были составлены многочисленные карты размещения месторождений бокситов, осадочных руд железа, марганца, меди и других металлов, иллюстрирующие приуроченности их к различным климатическим зонам (пример такой карты см. на фиг. 2). Уточнены соотношения между рудами трех элементов $Al-Fe-Mn$. Своеобразие фациального профиля руд, а также геохимические особенности рудных элементов приводят к различным соотношениям их месторождений во времени и в пространстве. «Бокситы, железные и марганцевые руды представляют собой накопления четко индивидуализированные, отграниченные друг от друга... и достаточно однородные» (Страхов, 1960, стр. 168). Выделены четыре фациальных типа рудных накоплений: 1) в коре выветривания, 2) делювии и аллювии, 3) озерных отложениях, 4) морских осадках. $Al-Fe-Mn$ хотя и относятся к одной триаде родственных элементов, но тяготеют к различным фациям осадочных отложений. «Так, триада: бокситы→оолитовые железные руды→марганцевые руды демонстрируют единый ряд месторождений, фациальные профили которых последовательно смещаются от континентальных массивов в сторону моря, хотя в последнем и не выходят из его прибрежной рудообразующей зоны» (там же, стр. 165).

Рассматривая условия образования руд алюминия, железа и марганца, Н. М. Страхов исходил из детального анализа материала, накопившегося ко времени написания его труда.

Для бокситов в этой работе он принимает концепцию С. Ф. Малявкина, согласно которой они произошли в результате размыва латеритной коры выветривания, последующего перетолжения и накопления минералов свободного глинозема в зоне седиментации. Он исходил при этом из известного факта ничтожной растворимости Al_2O_3 и в связи с этим малой подвижности алюминия в поверхностных условиях. Ученый учитывал также факт постоянного присутствия в бокситах окиси титана. Наличие двух металлов — алюминия и титана в составе бокситов рассматривается им как несомненное указание на терригенное происхождение этих руд. Тем не менее Н. М. Страхов считает возможными хемогенные образования бокситов в отдаленном геологическом прошлом. Он пишет: «Не исключено поэтому, что в очень отдаленном архейском времени, при резком отличии физико-химических условий на поверхности Земли от современных, бокситы, действительно, были главным образом химическим осадком из водных растворов и в этом смысле пред-



Фиг. 1

Фиг. 1. Стратиграфическое размещение гипергенных железных руд (по Н. М. Страхову, 1947)

a — железорудные эпохи; *b* — формирование месторождений элювиального типа; *c* — интенсивное глауконитообразование

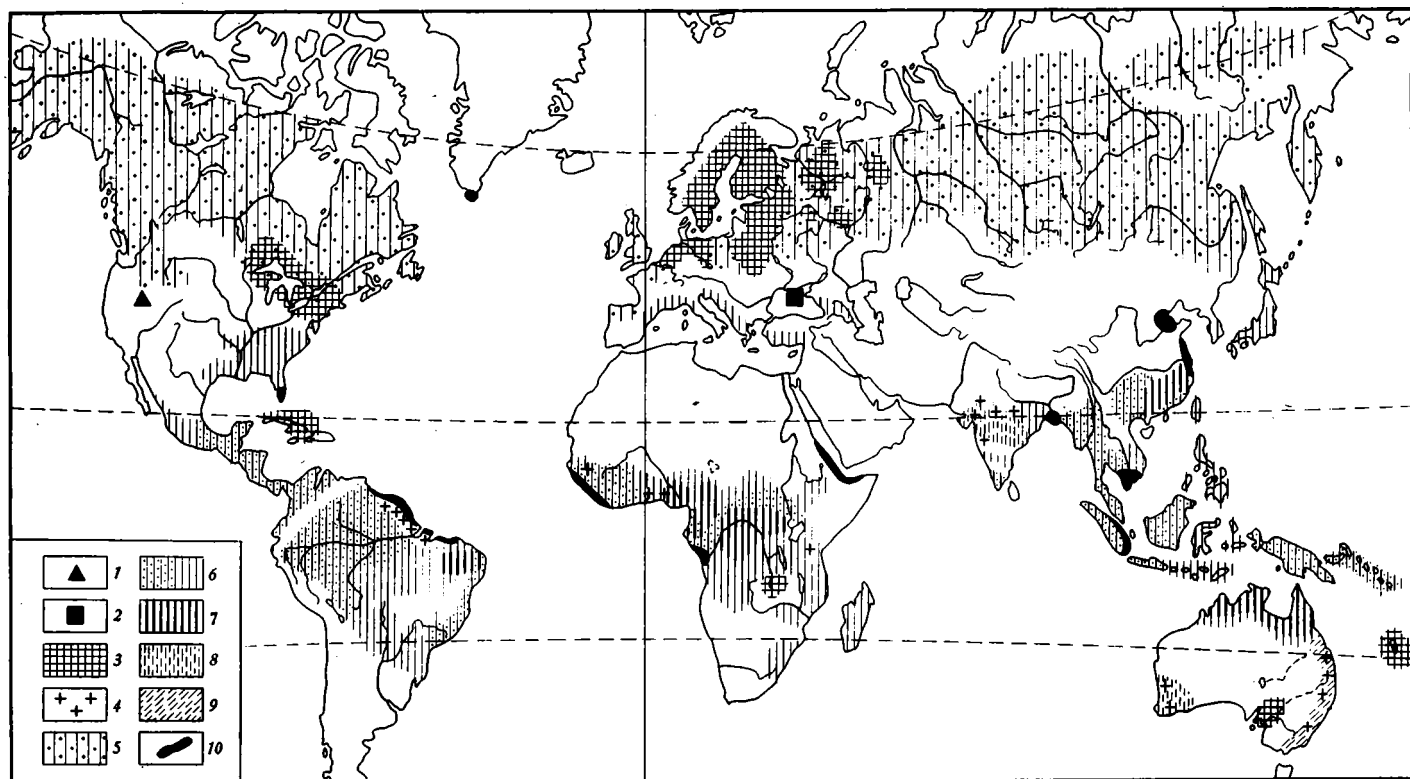
Фиг. 2. Месторождения гипергенных железных, марганцевых руд и бокситов конца неогена, четвертичных и современных (по Н. М. Страхову, 1947)

1 — четвертичное месторождение Mn у г. Гольконда на р. Гумбольдт (осадочно-эффузивного генезиса); 2 — среднеплиоценовый Керченский железорудный бассейн; 3 — области развития железных руд; 4 — месторождение бокситов (по С. Фоксу); 5 — маломощная послеледниковая кора выветривания северной таежно-подзолистой зоны с развитыми на ней подзолистыми почвами; 6 — мощная красноземная кора выветривания тропиков и субтропиков; точки указывают на местное развитие в верхних горизонтах ее подзолообразовательных процессов; 7 — латериты; 8 — красноватая кора выветривания (латеритного типа), попавшая в настоящее время в условия сухого климата со степными почвами над ней; 9 — горно-лесные почвы бурые, перегнойно-карбонатные, terra rossa; 10 — марши и мангровые заросли на болотистых участках морских побережий тропиков и субтропиков

ставляли собой генетический антипод бокситообразованию на последнем этапе эволюции литогенеза» (там же, стр. 193).

Оолитовые железные руды, наиболее распространенные среди фанерозойских отложений, рассматриваются как хемогенное образование. Железо «частью переносилось в водоем в виде истинного раствора $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и окислялось до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ уже в водоеме, но некоторая часть неизбежно окислялась уже в русле ручьев и рек и переносилась затем в виде ржавца»¹ (там же, стр. 196). В прибрежных зонах моря коллоидное вещество гидроокисных соединений железа, захороненное в осадках, подвергалось процессам диагенетической переработки. Появлялись новые минералы — хлориты и сидерит. Формировалась характерная оолитовая структура руд. «Утонение гранулометрического состава

¹ Ржавец — бурые, хлопьевидные сгустки железистого геля.



— Фиг. 2

ва обломочного материала вкрест простираения пластов приводило к формированию аутигенно-минералогической зональности морских оолитовых руд: к переходу их во все более хлоритовые и затем во все более богатые сидеритом разности» (там же, стр. 197).

В докембрии интенсивность осадочного железорудного процесса была значительно большей, чем в фанерозое. По мнению Н. М. Страхова, это обуславливалось значительно бóльшим содержанием CO_2 в атмосфере, что в свою очередь резко усиливало процессы разложения материнских пород при выветривании. Кроме того, кислая реакция речных и морских вод позволяла соединениям железа длительное время оставаться в растворенном состоянии. Они дальше проносились реками, в виде «коллоидных взвесей» поступали в докембрийские моря и заносились течениями в центральные части этих водоемов. Соединения железа, «...оседающая здесь вместе с SiO_2 , создавали тонкослоистые кремнежелезистые илы, уплотненные и метаморфизованные производные которых мы знаем сейчас под названием джеспилитов» (там же, стр. 198).

Подобным же образом разобраны условия образования озерных, речных и некоторых других типов железных руд.

Марганцевые руды представляют собой наиболее четко выраженное хемогенное образование. «Большая геохимическая подвижность марганца приводила к тому, что растворы его благополучно проходили через речную сеть, не осаждаваясь и не образуя аллювиальных накоплений, и достигали морских водоемов. Очень редко при этом садка наступала в дельтовой зоне (Лабинское месторождение). Как правило же, растворы садили марганец и сопутствующие ему компоненты уже в самом морском бассейне и даже в нем несколько дальше от берега по сравнению с железом. Первичной формой осадка была, вероятно, перекись марганца... В диагенезе она редуцировалась, превращаясь в одних случаях в псиломеланы, в других — в карбонаты марганца и стягиваясь иногда в оолиты, чаще же в конкреции» (там же, стр. 202).

Н. М. Страхов останавливается далее на диагенетических превращениях марганцевых руд. Однако этот вопрос более подробно разбирается им в более поздней работе и будет рассмотрен ниже.

Переходя к распределению рудных накоплений во времени, ученый указывает, что в его работе 1947 г. было установлено 12—13 железорудных эпох, которые разделялись в истории Земли безрудными промежутками. Эпохи формирования бокситов и марганцевых руд совпадают с железорудными или очень близки к ним.

В то же время при наличии в каком-либо стратиграфическом горизонте руд одного металла близ этого месторождения по простираению того же горизонта (т. е. внутри одного и того же бассейна) обычно не бывает сколько-нибудь заметных месторождений другого элемента. В итоге были установлены особенности размещения руд Al-Fe-Mn в пределах гумидных поясов. Главные из них следующие:

1. Руды Al-Fe-Mn в главной массе своей формировались в былых тропических и субтропических поясах, реже и меньше в умеренном влажном поясе.

2. Тектонически главной ареной их образования в альпийском и герцинском циклах были платформы, краевые части геосинклинальных зон и консолидированные массивы внутри последних.

3. В пределах стабильных регионов (платформы и др.) рудообразование приурочивалось к позитивным тектоническим участкам, выступам фундамента и их склонам; при этом бокситы локализовались более высоко, по склону (или своду) выступа, железные руды в более низких и далеких от свода частях склона.

Руды Al-Fe-Mn приурочиваются к краевым частям осадочных формаций, причем их нахождение обычно связывается с базальной или внутриформационной поверхностями размывов.

Перечисленные и другие выводы, полученные при рассмотрении материала по рудам Al-Fe-Mn, имеют большое значение для понимания условий образования осадочных месторождений железных и марганцевых руд и могут быть положены в основу осадочной металлогении этих элементов.

В первой половине 60-х годов Н. М. Страхов вновь возвращается к проблеме осадочного рудообразования. На этот раз он выбирает лишь один рудный элемент из триады Al, Fe и Mn, а именно последний ее член — марганец. Вместе с группой сотрудников он организовал работы на марганцевых месторождениях юга Европейской части СССР и Мангышлака. Подробно изучаются Чиатурское, Никопольское и Лабинское месторождения, а также Мангышлацкие проявления марганцевых руд. Проведена большая работа по геохимии и выяснению условий образования современных накоплений марганца. Привлечен материал по вулканогенно-осадочным марганцевым месторождениям.

Н. М. Страхов следующим образом охарактеризовал методические принципы, положенные в основу этой работы: «Первым является принцип фациально-геохимический; он требует, чтобы изучение марганцевых руд базировалось на объектах, возникших в достаточно разнообразных фациальных и историко-геологических условиях. Второй принцип — сравнительно-геохимический — заключается в исследовании руд на фоне геохимии рудообразующего бассейна в целом, а не в отрыве от нее. Третий принцип — это комплексный подход к изучению руды: исследуется геохимия не только одного рудообразующего элемента, в данном случае марганца, но и ряда постоянно сопутствующих ему микроэлементов, что открывает новые возможности для раскрытия механизма рудообразующего процесса» (Страхов и др., 1968, стр. 5).

Кроме того, новым является широкое использование данных по современному марганцеворудному процессу в озерных и морских водоемах и в Мировом океане. Это позволило также уточнить ряд положений, полученных при анализе ископаемого материала, и увеличить достоверность их. Материал по современным марганцевым накоплениям представляет и совершенно определенный самостоятельный научный интерес. Он дает возможность осветить современное марганцевое рудообразование.

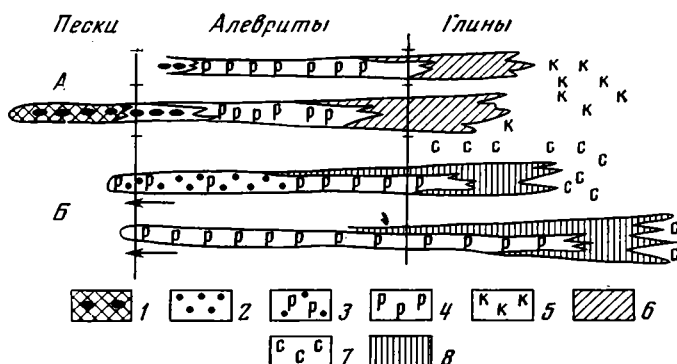
Переходя к анализу олигоценового рудообразования, Н. М. Страхов и др. прежде всего установили факт общего значения. Оказалось, что на всех обследованных месторождениях рудоносные горизонты подстилаются и перекрываются осадочными породами, заметно обогащенными марганцем. Эти марганецсодержащие породы можно рассматривать как образования, сформированные в ходе как бы эмбрионального рудного процесса. Отсюда следует, что «интенсивное накопление руд в нижне-олигоценовом бассейне было только кратковременной вспышкой» (там же, стр. 182) на фоне эмбрионального рудного процесса. «При этом геохронологически резкое обострение рудообразования в Никополе, Чиатурах и на Мангышлаке было несколько неодновременным, хотя и не слишком отстояло во времени» (там же, стр. 182).

Марганцевое рудообразование на рассматриваемых объектах повсюду было связано с прибрежной частью морских водоемов и осуществлялось как на фоне трансгрессии (в случае Никопольского и Чиатурского месторождений), так и при регрессии морского бассейна (на Мангышлаке). Все изученные месторождения возникли на консолидированных площадях платформенного типа, тектонический режим которых в эпоху рудоотложения отличался вялостью, медленным темпом движений, что отражалось в малых мощностях олигоценовых отложений. Климатические условия эпохи рудоотложения характеризовались некоторым временным похолоданием на фоне в общем субтропических условий. Источником марганца являлись материнские породы, развитые на соседних

участках суши. Они, как правило, были несколько обогащены металлом. В коре выветривания, широко развитой на материнских породах, происходил переход марганца в растворимую форму и вынос его поверхностным стоком в пути миграции.

Железо оставалось в коре выветривания, и таким образом происходило разделение этих двух родственных металлов, входящих в состав триады Al-Fe-Mn. То же относится и к алюминию, наименее подвижному из всех этих элементов. В водной среде морских бассейнов, куда приносился марганец, он выделялся из раствора, переходил в твердую фазу и отлагался на дне в форме полиперманганатов. На этом закончилось первичное отложение рудных накоплений.

В дальнейшем минеральный состав руд претерпел существенное изменение. В ходе процессов диагенеза возникла определенная зональ-



Фиг. 3. Схема диагенетической зональности в нижнеолигоценых месторождениях до нарушения ее выветриванием (по Н. М. Страхову и др., 1968)

1 — манганитовая руда с прослоями Са-родохрозита; 2 — оолиты и стяжения манганита среди карбонатной руды; 3 — Са-родохрозитовая руда с оолитами и стяжениями манганита; 4 — Са-родохрозитовая руда; 5 — марганцевистые кальциты; 6 — зона дальнего выклинивания Са-родохрозитовой руды; 7 — марганцевистые сидериты; 8 — олигонитовая руда. Стрелкой показано направление к берегу бассейна. А — Чиатурское месторождение:верху — верхняя, внизу — нижняя зоны разреза; Б — Южно-Украинское месторождение:верху — Западное и Грушевско-Басанское, внизу — Больше-Токмакское

ность марганцевых руд, состав которых «контролировался как гранулометрией зоны осадконакопления, где в седиментогенезе накапливались марганцевые соединения, так и степенью известковистости глинистых отложений в зоне дальнего выклинивания» (там же, стр. 276). В частности, на Чиатурском и Никопольских месторождениях авторы устанавливают следующую схему диагенетической зональности (фиг. 3). Она принципиально отличается от зональности, описанной А. Г. Бетехиным на этих и других осадочных марганцевых месторождениях.

В дальнейшем, после значительной денудации перекрывающих (надрудных) пород олигоценового возраста, уже в течение ниже-среднемиоценового времени произошел ряд гипергенных изменений руд: крошечные образования, сильно уменьшенные в мощности за счет размыва, пронизанные трещинами и разрыхленные, позволяли поверхностным водам и воздуху проникать в рудный пласт. Кислород воздуха и растворенный в воде окислял марганцевую руду. В итоге рудный пласт на значительной площади был окислен, и таким образом возникли современные зоны окисных и карбонатно-окисных руд, образовавшиеся за счет разрушения первичного манганита и карбонатов марганца и формирования нового парагенеза: пиролюзита, псиломеланов и вернадита.

Изложенная вкратце генетическая концепция разработана Н. М. Страховым. Она безусловно является новой и оригинальной. Име-

ется ряд фактов, подтверждающих ее. Другие, наоборот, как будто ей противоречат. Время позволит надлежащим образом оценить высказанные теоретические положения.

Во всяком случае, следует отметить работу авторов, собравших и обобщивших огромный материал по наиболее уникальным, мирового класса марганцевым месторождениям СССР. Материал этот послужит основой при практической деятельности по поискам новых марганцевых месторождений. Чрезвычайно велика ценность различных наблюдений, проведенных авторами, и интересна трактовка многих природных процессов, которые в совокупности приводят к формированию месторождений богатых марганцевых руд.

В заключение, подробно рассмотрев условия образования олигоценых руд юга Европейской части СССР, Н. М. Страхов с соавторами остановились на вопросе о генетическом типе Чиатурского месторождения. Они полемизируют с Г. С. Дзоценидзе, приписывающим этому объекту гидротермально-осадочное происхождение, и, рассмотрев фактический материал, приходят к выводу: «Как видим, гидротермальная (гидротермально-осадочная.— Д. С.) концепция Г. С. Дзоценидзе игнорирует многие твердо установленные факты: поступление марганцевых растворов с юго-западной суши, хорошую аэрированность наддонной воды бассейна, диагенетическую природу карбонатных руд и их структур, трансгрессивную природу перекрывания окисных руд карбонатными. Вместе с тем она создает некоторые противоестественные гидрологические ситуации, как, например, движение рудных растворов навстречу поступающему с берега обломочному материалу или концентрирование марганца при удалении от вулканического очага» (там же, стр. 364).

Рассматривая Чиатурское месторождение наряду с другими осадочными марганцевыми месторождениями региона, авторы подчеркивают их генетическую однородность и относят их к одному генетическому ряду. Они пишут: «Олигоценые руды юга СССР генетически однотипны, относясь к группе нормально-осадочных, и в то же время каждому месторождению присущи свои индивидуальные особенности механизма формирования». Имеются веские основания для того, чтобы согласиться с доводами авторов.

Первое упоминание в работах Н. М. Страхова о роли вулканогенно-осадочного процесса в образовании, в частности, железных руд находим в его монографии 1947 г. В дальнейшем этот вопрос им не рассматривался вплоть до середины 60-х годов — времени написания книги, посвященной геохимии осадочного марганцеворудного процесса. В это время внимание ученого также привлекли некоторые особенности вулканогенно-осадочного марганцевого рудообразования. В частности, то обстоятельство, что проявления его не претерпевают существенных изменений в течение всей обозримой геологической истории Земли.

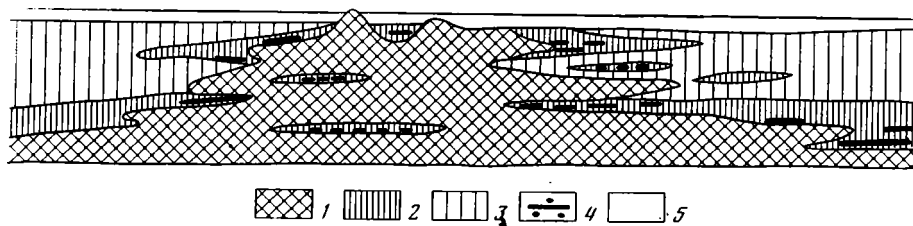
В начале раздела, посвященного геохимии упомянутого процесса (ч. III работы Н. М. Страхова и др., 1968), рассмотрены признаки, свидетельствующие о вулканогенно-осадочном происхождении того или иного месторождения марганцевых руд. Таким «главным геологическим признаком, позволяющим говорить о вулканогенно-осадочном генезисе многих марганцевых руд, является их ярко выраженное тяготение к участкам подводного вулканизма» (там же, стр. 397). Исследования соотношения между марганцевыми рудами, вмещающими породами и другими образованиями вулканогенно-осадочного комплекса, которые, по мнению авторов, хорошо иллюстрируются схемой (фиг. 4).

Вулканогенные комплексы, к которым приурочены марганцевые руды, относятся к двум типам: 1) связанному с единичными вулканами или небольшой группой их; 2) связанному с региональными зонами эксплозивного и эффузивного вулканизма. Источником рудного вещества, по мнению авторов, являются термальные воды магматического происхож-

дения. При этом отделение марганца от железа происходило в процессе формирования гидротерм.

Характерным для геохимии марганцевых руд первого типа является: 1) резко выраженный индивидуальный характер каждого месторождения — руды одних месторождений монометаллические, других — биметаллические; точно так же различно содержание элементов-примесей в рудах разных месторождений; 2) общий геохимический фон, на котором происходило формирование месторождений, также отличен: в одних случаях вмещающие породы резко обогащены марганцем, в других — такое обогащение едва заметно.

Для руд второго типа, образованных в областях широкого развития вулканизма, характерна монометаллическость руд, невысокие содержания элементов-примесей. Только отдельные из них являются специфиче-



Фиг. 4. Схема локализации вулканогенно-осадочных марганцевых руд вблизи вулканического очага (по Н. М. Страхову и др., 1968)

1 — лавовый и пирокластический комплексы; 2 — яшмы; 3 — осадочные породы; 4 — марганцевые руды; 5 — наддонная вода

ческими для того или иного месторождения. Набор элементов-примесей индивидуален для каждого месторождения. Формирование руд происходило из растворов, а не за счет пеплового материала.

Авторы подчеркивают рассредоточение, свойственное вулканогенно-осадочным рудам во времени и в пространстве. Они формировались в течение практически всех периодов, начиная от кембрия и до современной эпохи. Кроме того, марганцевые руды на многих месторождениях распределяются, как правило, между многочисленными мелкими залежами, линзами и гнездами и не дают крупных скоплений.

Очень интересен вывод, полученный при сопоставлении осадочных и вулканогенно-осадочных месторождений. Н. М. Страхов и др. пишут: «При нормально-осадочном марганцеворудном процессе рудообразование не расплывается на многие точки, как при вулканогенно-осадочном, но концентрируется на огромных площадях, давая крупные массивы руд. Но зато оно встречается несравненно реже в послерифейской истории Земли, чем рудообразование вулканогенно-осадочное» (там же, стр. 449).

Отмечая ограниченную роль процессов диагенеза при формировании вулканогенно-осадочных марганцевых месторождений, авторы видят в этом еще одно отличие их от осадочных месторождений марганцевых руд.

Рудные накопления меди, свинца и цинка привлекли внимание Н. М. Страхова во второй половине 50-х годов в связи с работой над созданием общей теории литогенеза. Он собрал и проанализировал большой литературный материал, главным образом по месторождениям меди и в меньшей степени свинца и цинка, поскольку об осадочных месторождениях двух последних металлов имелось ограниченное количество достоверных данных.

Были подмечены специфические особенности, присущие осадочным месторождениям триады Cu—Pb—Zn и отличающие их от гидротермальных месторождений этих элементов. К числу таких особенностей относятся: 1) приуроченность руд всех трех элементов к небольшому по мощ-

ности горизонту осадочных пород; 2) распределение рудных тел вне зависимости от тектонических структур как складчатых, так и разрывных; 3) отсутствие пространственной связи рудных тел с интрузивными породами в том случае, если эти последние вообще имеются по соседству с месторождениями; 4) отсутствие, как правило, признаков какого-либо метаморфического воздействия на породы рудных горизонтов. Наконец, особенность, относящаяся только к рудам свинцовых месторождений, — 5) одинаковый абсолютный возраст свинца, укладываемый в рамки абсолютного возраста и вмещающих пород, что было установлено А. И. Тугариновым для немногих месторождений СССР и описано этим автором в 1957 г.

Н. М. Страхову удалось доказать, что рассматриваемые им месторождения меди, а также свинца и цинка подчиняются климатической зональности и расположены в пределах областей аридного климата. Этот вывод, безусловно, имеет большое значение для понимания металлогении меди; для свинца и цинка имелось меньше достоверных данных.

Анализ фактического материала позволил сделать вывод, что «...ясно выступающая различная геохимическая подвижность в триаде Cu—Pb—Zn , выражающаяся в тяготении меди к обломочным породам, а свинца и цинка — к карбонатным отложениям, пространственная дифференциация этих элементов внутри месторождений типа мансфельдских сланцев и Джезказгана могла развиваться только в том случае, если рудообразующие элементы мигрировали в своей подавляющей массе в растворенном состоянии» (Страхов, 1962, стр. 72).

Рудные растворы в начальной своей форме имели характер сульфатов — CuSO_4 , PbSO_4 и ZnSO_4 . Они могли формироваться в таких условиях, когда область выщелачивания соединений рудных минералов располагалась в зоне умеренно теплого, но влажного климата. При этом сульфидные минералы, содержащиеся в материнских породах и в зоне окисления разрушающихся рудных месторождений, преобразуются в растворимые сульфаты — соответственно меди, свинца и цинка. Что касается отложения рудных минералов вновь формирующихся месторождений, то оно происходило в зоне сухого и жаркого климата. На это указывает ассоциация руд с доломитами, гипсом и солями.

Близкое расположение двух резко различных климатических зон — аридной и гумидной — возможно только в случае вертикальной климатической зональности. При этом водосборный бассейн рек обычно находится в пределах возвышенных частей рельефа, где господствует прохладный и влажный климат. В отличие от этого области накопления рудных компонентов располагаются у подножий гор и на прилегающей к ним равнине, где зачастую может преобладать сухой и жаркий климат. Здесь происходит отложение металла, принесенного реками из областей водосбора.

Таким образом, в значительной мере уточнены представления о возможном источнике металла при образовании месторождений всех трех элементов и находит объяснение сосуществование разных климатических зон.

Рассматривая геохимическую подвижность сульфатов меди, свинца и цинка, Н. М. Страхов подчеркивает их различную устойчивость в природных водах. В движущейся водной среде в первую очередь будут выпадать соединения меди, затем свинца и в последнюю очередь цинка, что обеспечит дифференциацию или разделение их соединений в осадочных отложениях. Наряду с этим возникает и приуроченность меди в основном к гравелитам и песчаникам, свинца и цинка главным образом к карбонатным породам.

В ходе диагенеза соли кислородных кислот и в первую очередь сульфаты меди, свинца и цинка разрушаются и через ряд превращений переходят в сульфиды. Параллельно с этим происходит и перераспреде-

ние вещества в рудных пластах. «Так, в случае медных месторождений к участкам с повышенным Eh после исчерпания их собственных запасов меди подтекали ионы меди из соседних по вертикали и горизонтали пластов; это обедняло последние медными минералами и дополнительно повышало концентрации их...» (там же, стр. 81) в других частях пласта.

В ходе диагенетического перераспределения ученый видит также и причину возникновения зональности, хорошо известной на медных месторождениях.

Если суммировать основные теоретические положения, разработанные Н. М. Страховым и только вкратце изложенные выше, то станет совершенно очевидным, что им предложена стройная концепция осадочного рудообразования на примере руд алюминия, железа, марганца, меди и некоторых других металлов.

Чрезвычайно велико значение работ ученого для осадочной металлогении, которая базируется теперь на твердой основе: климатической обусловленности рудообразования; структурно-тектонической приуроченности месторождений; периодичности размещения их в пределах платформенных областей; локализации руд в пределах формаций осадочных образований.

Осадочное рудообразование и металлогения приобрели в результате работ Н. М. Страхова характер теоретических концепций, которые сейчас прочно занимают свое место среди других ветвей геологической науки.

В заключение нельзя не упомянуть, что в трудах ученого, использованных автором этой статьи, приведено большое количество ценных наблюдений, интересных обобщений частного характера, предложено много новых методических приемов при исследовании. Весь этот материал представляет огромную ценность для геологов, литологов, специалистов в области изучения рудных месторождений. Однако из-за ограниченного объема статьи остановиться на нем не представилось возможным.

ЛИТЕРАТУРА

- Страхов Н. М.* Историко-геологические закономерности формирования гипергенных железных руд.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1940₁, № 3.
- Страхов Н. М.* Тектоническое размещение гипергенных железных руд и их аналогов.— Сов. геология, 1940₂, № 5—8.
- Страхов Н. М.* Климатические условия образования гипергенных железных руд и их аналогов.— Сов. геология, 1940₃, № 12.
- Страхов Н. М.* Геологические условия возникновения железных руд внутри климатически благоприятных для них зон.— Сов. геология, 1941₁, № 1.
- Страхов Н. М.* О фациальном профиле гипергенных железных руд и его изменении во времени.— Сов. геология, 1941₂, № 5.
- Страхов Н. М.* Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. М., Тр. ИГН АН СССР, 1947, вып. 73.
- Страхов Н. М.* Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза, т. 1—2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М., Разживина А. И., Ратеев М. А., Сапожников Д. Г., Шишова Е. С.* Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калинин В. В., Тихомирова Е. С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса.— Тр. ГИН АН СССР, 1968, вып. 185.

УДК 551.35

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ В ОСАДКАХ МИРОВОГО ОКЕАНА

Н. А. ЛИСИЦЫНА, Г. Ю. БУТУЗОВА

По результатам собственных исследований и литературным данным рассматриваются особенности фациальной локализации, химизма, структуры и некоторые вопросы генезиса наиболее распространенных аутигенных минералов в океанических осадках (цеолиты, барит, глауконит, сульфиды, карбонаты, монтмориллонит). Установлен зональный характер аутигенного минералообразования, при этом минералы образуют ряд от глауконита и сульфидов железа в редуцированной зоне, карбонатов в зоне переходных осадков к Fe-Mn-конкрециям в окисленных илах пелагической области. Филлипсит и монтмориллонит образуются за счет преобразования пирокластиков в районах низких скоростей седиментации, барит имеет биогенный генезис, а также локально возникает под влиянием эксгальций наряду с ферримонтмориллонитом, гипсом и Fe-Mn-стяжениями.

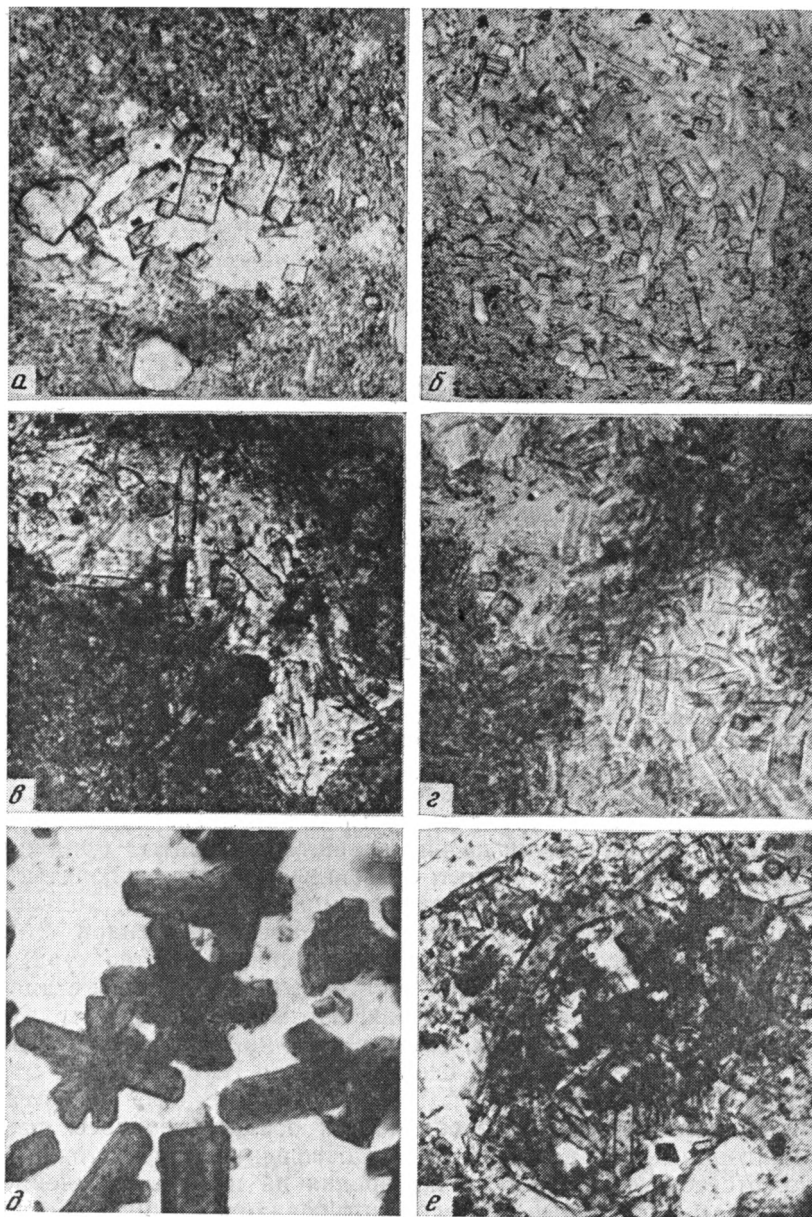
В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении осадков Мирового океана и широко развитых в них аутигенных образований. Наиболее характерными из них являются: цеолиты (филлипсит и клиноптилолит), барит, глауконит, сульфиды железа, карбонаты, железомарганцевые конкреции, фосфориты и монтмориллонит. Большинство этих образований известно еще из работ Мюррея и Ренара (Murray, Renard, 1891). В настоящее время имеется обширная литература, посвященная разным аспектам изучения аутигенных минералов. Установлены характерные черты их распространения, изучены химизм и структурные особенности как в современных, так и в мезо-кайнозойских отложениях океана, чему в сильной степени способствовало глубоководное бурение.

Однако, несмотря на большой объем фактического материала по аутигенным образованиям в океанических осадках, вопросы фациальной локализации большинства из них освещены недостаточно и, как правило, отсутствует единая точка зрения на их происхождение. Выполненные нами детальные исследования осадков северной части Тихого океана на примере трансокеанского профиля от берегов Японии до мексиканского побережья Северной Америки с привлечением литературных данных позволяют уточнить и развить имеющиеся представления о фациальной локализации, зональности и генезисе аутигенных образований.

ЦЕОЛИТЫ

Наиболее широко распространены аутигенные минералы в океанических осадках. Особенности их состава, структуры и генезиса рассмотрены в ряде работ (Arrhenius, 1963; Bonatti, 1963, 1965; Скорнякова, Петелин, 1967; Петелин, Алексина, 1970; Sheppard et al., 1970; Коссовская 1975; Stoncipher, 1976; и др.).

Исследование цеолитов в осадках северной части Тихого океана показало, что массовое развитие филлипсита приурочено к тонким пелагическим илам — глубоководным красным глинам, скорости накопления



Фиг. 1. Цеолиты в осадках профиля

a, б — кристаллы филлипсита в пелагической красной глине, ув. $\times 150$; *в, г* — линзообразные скопления кристаллов филлипсита, ув. $\times 300$; *д* — сrostки кристаллов филлипсита (иммерсионный препарат), ув. $\times 200$; *е* — кристаллы филлипсита по палагонитизированному обломку базальта, ув. $\times 200$

которых составляют 2—3 и менее 1 мм в тысячу лет. Возраст изученных осадков от голоцена до верхов плиоцена. В центральных частях глубоководных котловин содержание филлипсита достигает 50% ила. Он ассоциирует с типичными аутигенными образованиями пелагической зоны океана, такими, как Fe-Mn-микроконкреции и барит.

Филлипсит в красных глинах образует скопления неправильной формы, гнезда и линзы, неравномерно распределенные в массе осадка (фиг. 1, *a—г*). Мощность обогащенных пачек с содержанием цеолитов до

20—50% колеблется от нескольких сантиметров до 1,5 м. Местами кристаллы филлипсита инкрустируют стенки микропустот и пор. Размеры кристаллов колеблются от 0,01 до 0,2 мм, показатели преломления составляют 1,483—1,500. Характерны двойники и сростки (см. фиг. 1, *д*).

Локально, в областях развития базальтов и базальтовой гиадокластики, филлипсит связан с продуктами палагонитизации и гальмиролитического разложения обломков базальта (см. фиг. 1, *е*).

Изучение химического состава филлипситов показало, что в них относительно постоянны только содержания SiO_2 (51—57%), Al_2O_3 (15,5—17,7%) и H_2O (14,5—20,5%). Количество оснований колеблется весьма значительно (в %): NaO —от 0,3 до 9,3; K_2O —2,2—12,3; CaO —0,5—5,5; MgO —0,3—3,8. Отдельные образцы филлипсита содержат от 4 до 10% BaO . Во всех случаях калий преобладает над натрием. Отношения Si/Al в элементарной ячейке составляют 2,44—2,87 и очень близки к определенным Шеппардом и др. (Sheppard et al., 1970) для океанических филлипситов (2,44—2,79).

По данным рентгенометрии, цеолиты в пелагических осадках северной части Тихого океана относятся к филлипсит-гармотомовому ряду, причем преобладает собственно филлипсит (Лисицына, Бутузова, 1976).

Происхождение океанических филлипситов большинство исследователей связывают с процессами разложения и палагонитизации базальтов дна океанов и их туфов. При этом предполагается обязательная ассоциация цеолитов со смектитам (Arrhenius, 1963; Bonatti, 1963, 1965; Rex, 1966; Скорнякова, Петелин, 1967; Скорнякова, Мурдмаа, 1968; Коссовская, 1975).

Новые данные показывают, что область распространения филлипситов в пелагической зоне океана выходит далеко за пределы районов проявления базальтового вулканизма. Этот минерал широко распространен в тонких илах глубоководных впадин с минимальными скоростями седиментации и не обнаруживает корреляции с составом глинистых минералов вмещающего осадка. Источником для образования основной массы цеолитов является тонкодисперсная пирокластическая риолит-дацит-андезитового ряда, присутствие которой фиксируется на рентгенодифрактограммах в виде аморфной фазы. Глинистое вещество вмещающих илов не участвует в цеолитообразовании, поскольку состав его в цеолитсодержащих и бесцеолитовых пачках практически одинаков.

Массовое распространение филлипсита на широких площадях пелагических котловин связано с диагенетической переработкой тонкодисперсной пирокластической (Лисицына, Бутузова, 1976). Локально, в областях подводных поднятий с характерными для них проявлениями основного вулканизма, филлипсит образуется также за счет разложения и палагонитизации базальтов и базальтовой гиадокластики.

Анализ литературных данных по распространению океанических цеолитов в голоцен-плейстоценовых осадках Мирового океана (Biskaye, 1964; Venkatarathnam, Biskaye, 1973; Емельянов и др., 1976; Stonecipher, 1976; Initial Reports DSDP, 1970—1976) показывает, что в Индийском океане места нахождения филлипсита единичны, поскольку площади развития глубоководных красных глин ограничены. В Атлантическом океане филлипсит практически не встречается; типичные красные глины там отсутствуют, скорости осадконакопления значительно выше, чем в других океанах (Лисицын, 1971, 1978).

Клиноптилолит в голоцен-плейстоценовых осадках всех трех океанов распространен крайне ограниченно. Он встречается главным образом в периферической части океанических бассейнов, где скорости осадконакопления составляют 3—10 и более 10 мм в тыс. лет. Если главная масса филлипсита приурочена к пелагическим красным глинам, то клиноптилолит развит в более широком спектре осадков: в терригенно-глинистых, биогенных, карбонатных и кремнистых илах, которые часто, но не всег-

да содержат примесь пеплового материала. Содержание клиноптилолита, как правило, невелико и составляет доли — единицы процентов. Минерал присутствует в осадках голоцен-плейстоцена в виде рассеянных кристаллов в пелитовой, реже субколлоидной фракции. Источником для его образования является разнообразный по составу, обычно высококремнистый алюмосиликатный материал.

Согласно данным глубоководного бурения, в более древних отложениях Мирового океана, в особенности начиная с эоцена, заметно увеличиваются масштабы цеолитообразования и господствующим цеолитом становится клиноптилолит. Этот минерал широко распространен как в пелагической зоне, так и в периферической части океанических бассейнов. Содержания минерала колеблются от долей процента до 70% и часто составляют 30—40% породы. Минерал приурочен к широкому комплексу пород разного вещественного и гранулометрического состава. Это песчанистые и алевроитистые глины и аргиллиты, глинистые алевролиты и конгломераты, глинисто-кокколитовые и кокколитовые илы, мергели, мел (chalk), часто с прослоями кремней, примесью пепла и вулканокластики, кремнистые глины, диатомиты и др. Наиболее обычными вмещающими породами являются глинисто-кокколитовые илы и мел с прослоями кремней. Типична для клиноптилолита его ассоциация с опалом и кристобалитом. Клинноптилолит ассоциирует также с глауконитом и пиритом — аутигенными образованиями периферической зоны океана. Однако распространение клиноптилолита в мелу и эоцене не ограничивается краевыми частями океанических бассейнов. Он развит также и в пелагиали.

Филлипсит в породах мела и эоцена встречается в весьма ограниченных количествах и, как правило, локализуется в отдельных тонких прослоях совместно с клиноптилолитом.

Важно отметить, что распределение диагенетических цеолитов в осадочной толще Мирового океана строго закономерно. Главная масса филлипсита приурочена к голоцен-плейстоценовым осадкам; клиноптилолит является господствующим цеолитом в породах эоцена и мела. В олигоцене и миоцене относительно широко развиты оба цеолита.

Как показал анализ всех имеющихся данных, одна из главных причин наблюдаемой стратификации — эволюция осадконакопления в океанических бассейнах во времени. Так, в мелу и эоцене области экстремально низких скоростей седиментации, необходимые для массового развития филлипсита, были редуцированы или практически отсутствовали, океаны были менее глубоководными. С увеличением акватории океанов и развитием в них пелагических красных глин создавались условия, благоприятные для формирования филлипсита. Они максимально реализовались в Тихом океане в голоцен-плейстоценовое время.

Вторая причина глобального значения — изменение во времени источников исходного материала для образования обоих цеолитов. Как было показано в работах Уорзела (Worzel, 1959), Д. Р. Хорна, М. У. Делаха и В. М. Хорна (Horn et al., 1959), Кеннета и Танелла (Kennet, Thunell, 1975), а также М. А. Левитана и А. П. Лисицына (1978), максимальная интенсивность эксплозивного андезитового вулканизма имела место в последние два миллиона лет, т. е. в плейстоцене и позднем плиоцене. Именно с этим периодом времени совпадает массовое развитие филлипсита в океанических осадках.

Обилие клиноптилолита в осадках мела и эоцена соответствует эпохам интенсивного кремненакопления в Мировом океане.

БАРИТ

Барит в осадках Мирового океана описан многими исследователями (Murray, Renard, 1891; Revelle, Emery, 1951; Виноградов, 1944; Goldberg, Arrhenius, 1958; Arrhenius, 1963; Arrhenius, Bonatti, 1964; Church, 1970;

Сропан, 1974; Бутузова и др., 1975). По их данным, минерал широко распространен в океанических осадках и относится к числу аутигенных образований пелагической зоны.

В Тихом океане выделяются две области, характеризующиеся повышенными концентрациями барита: экваториальная полоса высокой биологической продуктивности, где средние содержания этого минерала составляют около 1% в пересчете на бескарбонатное вещество (Church, 1970), и область Восточно-Тихоокеанского поднятия с максимальными концентрациями барита, достигающими 10% (Arrhenius, Bonatti, 1964). В первом случае барит ассоциирует с биогенными осадками, обогащенными остатками раковин карбонатных и кремневых организмов, во втором — он встречается совместно с колломорфными выделениями и конкрециями гидроокислов железа и марганца.

Формы нахождения барита в толще биогенных илов отличны от форм его выделения в осадках тектонически активных областей. Биогенные илы содержат округлые стяжения (Revelle, Emery, 1951; Виноградов, 1953), образования типа фекальных пеллет (Goldberg, Arrhenius, 1958), реже отдельные кристаллы барита (Arrhenius, 1963). По данным Т. М. Чорча (Church, 1970), барит чаще всего образует микрокристаллическую массу осадка. В пелагических илах со следами эксгалятивной деятельности барит встречается преимущественно в виде крупных идиоморфных кристаллов и их сростков (Бутузова и др., 1975).

По данным глубоководного бурения, барит широко распространен не только в поверхностном слое океанических осадков, но и внутри осадочной толщи Мирового океана. Осадки и породы, обогащенные этим минералом, обнаружены в Атлантическом океане западнее Бразилии, однако наибольшие его концентрации зафиксированы в Тихом океане. В северо-восточной части бассейна барит обнаружен в карбонатных отложениях и составляет до 60% осадка, в западной части он встречается в карбонатных илах и пачках мела. Возраст баритсодержащих пород колеблется от миоцена до эоцена (Сропан, 1972). Отмечено, что формы выделения барита, некоторые черты химизма, особенности фациальной локализации (связь с карбонатными и кремнистыми илами) близки к наблюдаемым в поверхностном слое осадков.

В литературе существуют две точки зрения на происхождение океанического барита (Сропан, 1972). Согласно первой, источником барита является подводная вулканическая деятельность — поступление бария в наддонную воду в результате гидратации лав, а также привнос Ва эксгаляциями и гидротермами (Arrhenius, Bonatti, 1965). Согласно второй, барий накапливают сами организмы, экстрагирующие его из морской воды. Барий освобождается после отмирания этих организмов в результате разрушения раковин, реагирует с ионом SO_4^{2-} иловых вод и накапливается в виде барита в карбонатных и кремнистых илах (Church, 1970). Обе точки зрения хорошо аргументированы.

Сопоставление литературных данных с собственными наблюдениями авторов (Бутузова и др., 1975) показывает, что в океанических осадках существуют два генетических типа аутигенного барита. Барит диагенетический, биогенный распространен в карбонатных и кремнистых осадках. Барит вулканогенно-осадочный обнаружен как в карбонатных, так и в бескарбонатных илах вулканически активных областей, где он, как правило, ассоциирует с другими продуктами эксгаляций и гидротерм. Второй тип барита описан ниже.

ГЛАУКОНИТ

Глауконит — типичный аутигенный минерал редуцированной зоны Мирового океана. Он широко развит в прибрежных и гемипелагических осадках в пределах шельфа и континентального склона. В северной час-

ти Тихого океана глауконит изучен нами в восстановленных осадках у берегов Японии и Мексики. В окисленных и слабовосстановленных глинах переходного типа присутствуют лишь единичные глобулы глауконита. Глубины его распространения колеблются от 150 до 3000 м.

Глауконит пятнисто распределяется в осадочной толще как по площади, так и по вертикали, не обнаруживает связи со слоистостью осадка и, как правило, обогащает грубые песчано-алевритовые илы. В тонких глинистых илах содержания его ничтожны. Он встречается в виде глобул размером от 0,1 до 1 мм. Цвет их меняется от светло- и фисташково-зеленого до темно-зеленого. Форма глобул овальная, часто неправильная, с бугристой поверхностью, характерны трещины синерезиса (фиг. 2, а).

Изучение глобул в прозрачных шлифах показало большое разнообразие их состава и строения. Глауконит замещает минеральные зерна и обломки пород (см. фиг. 2, б), образует оболочки вокруг зерен, замещает участки основной массы осадка с сохранением различных включений внутри стяжения, образует колломорфные «лапчатые» зерна (см. фиг. 2, в), выполняет полости в раковинах микроорганизмов и цементирует терригенные зерна.

Все разновидности глауконитовых глобул включают различные элементы вмещающего ила, в том числе терригенные обломки. Это обстоятельство, а также формы выделения глауконита свидетельствуют о его формировании в толще осадка и, следовательно, о диагенетическом его происхождении.

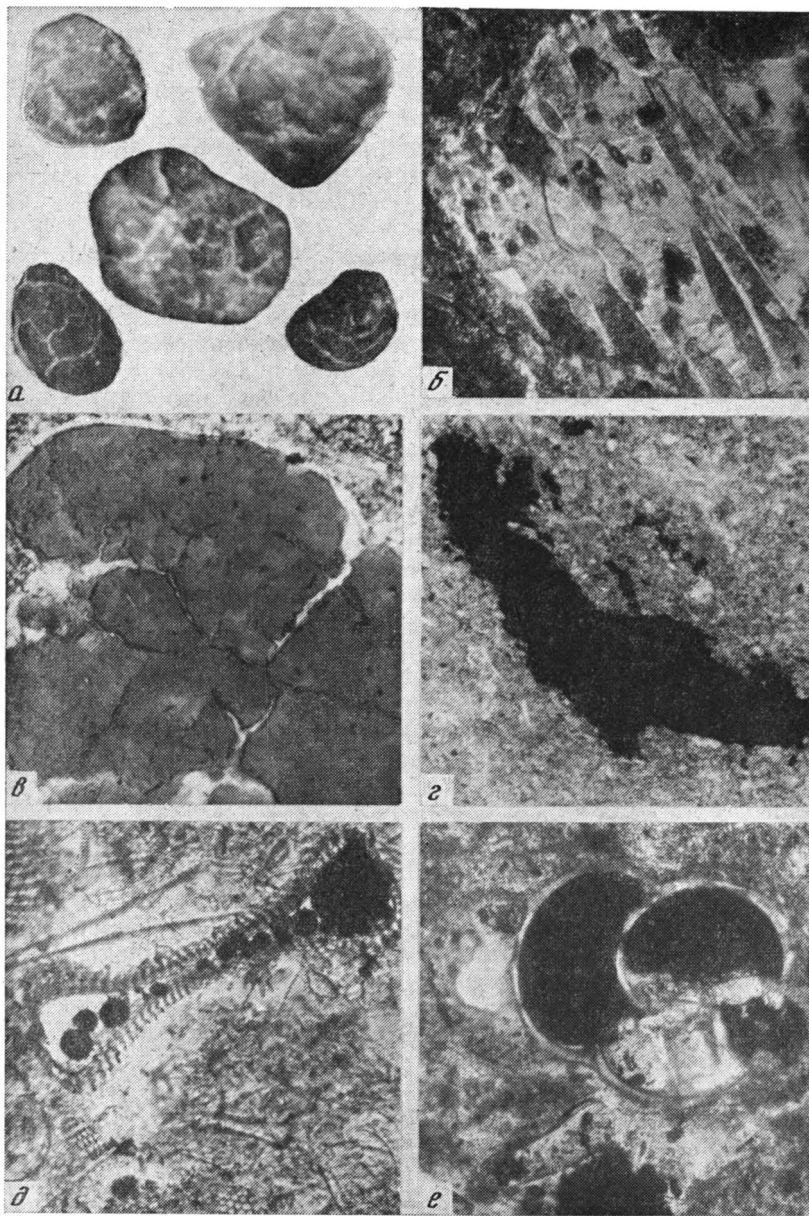
Химические и рентгендифрактометрические исследования глауконитовых глобул показали, что их разновидности различаются не только по цвету и морфологии, но имеют разную структуру и химический состав. Наименее морфологически выраженные зеленовато-серые комочки, как и вмещающие илы, состоят на 70—80% из монтмориллонита с примесью смешанослойных слюда-монтмориллонитовых образований. Все остальные разновидности глауконитовых глобул состоят в основном из неупорядоченных смешанослойных диоктаэдрических слюда-монтмориллонитовых образований с разным соотношением составляющих пакетов. Наименее совершенные в структурном отношении минералы содержат примерно 80% монтмориллонитовых пакетов и 20% слюдистых. В более зрелых формах количество слюдистых пакетов возрастает до 70—80%; дифракционная картина порошковых препаратов такая же, как и у слюд-гидрослюд полиморфной модификации 1 *Md*. Наиболее совершенные разности состоят на 90—95% из слюдистых пакетов и имеют рентгеновские признаки слюд-гидрослюд полиморфной модификации 1 *M*.

Общими структурными признаками глауконитовых глобул являются: неупорядоченное чередование пакетов, широко меняющаяся норма их переслаивания по отдельным кристаллитам, диоктаэдрический мотив заселений октаэдрических сеток с повышенным содержанием железа.

Таким образом, в изученных глауконитах установлен ряд смешанослойных образований, в которых по мере возрастания количества слюдистых пакетов происходит упорядочение структуры минерала.

В этом ряду от вмещающего ила к наиболее «зрелым» разностям глауконита наблюдается закономерное изменение химического состава, выражающееся прежде всего в существенном повышении содержаний Fe_2O_3 и K_2O и некотором увеличении содержаний SiO_2 , MgO , H_2O (Лисицына и др., 1976).

Полученные данные позволяют считать, что глауконит образуется в процессе диагенеза в грубозернистых разностях осадков редуцированной зоны при взаимодействии силикатного материала вмещающего ила с активным ионом Fe^{2+} и калийсодержащими иловыми водами. Эта схема глауконитообразования принципиально не противоречит модели, предложенной Бёрстом (Burst, 1958).



Фиг. 2. Глауконит и сульфиды железа в осадках профиля

a — глобулы глауконита под бинокляром, ув. $\times 20$; *б* — замещение глауконитом вулканического стекла, ув. $\times 150$; *в* — зерно глауконита — колломорфный сгусток, ув. $\times 150$; *г* — линза микрокристаллического пирита в массе глинистого ила, ув. $\times 150$; *д* — микроглобулы пирита внутри створки диатомей, ув. $\times 300$; *е* — пирит, выполняющий внутреннюю полость раковины фораминиферы, ув. $\times 150$

Аутигенные (диагенетические) глаукониты, по морфологии, структуре и химическому составу сходные с изученными в северной части Тихого океана, широко распространены в зоне редуцированных осадков Мирового океана. По данным многих исследователей, глауконит распространен в осадках шельфа и континентального склона Африки, Северной и Южной Америки, у западных и южных берегов Австралии, у восточного побережья Азиатского континента (Петелин, 1954; Петелин, Алек-

сина, 1970; Николаева, 1977; Takahashi, 1955; Gallicher, 1935; Burst, 1958; Pratt, 1963; Van Andel, 1964; Bell, Goodell, 1967; White, 1970; Hein et al., 1974). В этих осадках наряду с аутигенными присутствует также глауконит, принесенный с берегов и переотложенный с соседних участков дна (терригенный, аллотигенный). В количественном отношении переотложенный глауконит имеет подчиненное значение. Местами в осадках редуцированной зоны развиты аутигенные железистые хлориты (шамозит и др.) (Николаева, 1977).

СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА

Характерными аутигенными минералами редуцированной зоны океана наряду с глауконитом являются пирит и некоторые другие сульфиды железа. В отличие от глауконита последние локализуются главным образом в тонких глинистых илах, обогащенных органическим веществом. Преобладающим сульфидом железа является пирит. Формы выделения его многообразны: микровкрапленность, линзы (см. фиг. 2, *г*), прожилки; он замещает органические остатки, выполняет полости в скелетах микроорганизмов (см. фиг. 2, *д*, *е*), цементирует обломочные зерна. Сульфиды железа в осадках северной части Тихого океана специально изучались А. Ю. Лейн.

По данным рентгенометрических исследований, в осадках помимо пирита в подчиненных количествах присутствуют магнитные сульфиды железа переменного состава. Они встречаются в виде темно-серых мажущих неплотных комочков, состоящих из макиавита и мельниковита (грейгита). В наиболее восстановленных осадках прибрежной зоны практически единственным минералом сульфидов железа является самый устойчивый из них — пирит, представленный фрамбоидами и агрегатами фрамбоидов. В сторону пелагиали, где наблюдается дефицит свободного сероводорода (гемипелагическая зона), помимо пирита широко развиты магнитные разности сульфидов и гидротроилит. В этих осадках в ассоциации с магнитными сульфидами обнаружены также минералы гидроокислов железа, в частности гематит.

По данным глубоководного бурения, аутигенный пирит развит в современных и мезо-кайнозойских осадках редуцированной зоны Атлантического океана, например у восточных берегов Северной Америки и в Карибском море. Нами он обнаружен также в Индийском океане у сомалийского побережья Африки и к югу от Мадагаскара.

КАРБОНАТЫ

Аутигенные карбонаты в океанических осадках распространены ограниченно. Изучению их химизма, структуры и условий локализации посвящены лишь немногие исследования. В Тихом океане они описаны в работах Зен-Е-Ана (Zen-E-An, 1959), Д. Линна и Э. Бонатти (Lynn, Bonatti, 1965), Н. В. Логвиненко с соавторами (1972).

В осадках северной части Тихого океана встречены два типа аутигенных карбонатов — карбонаты Са-Mg-ряда и родохрозит.

Са-Mg-карбонаты обнаружены в осадках Калифорнийского залива и представлены протодоломитом с примесью магниального кальцита (Лейн и др., 1975). Они присутствуют в виде конкреций трех морфологических разновидностей: уплощенных типа «корок», желваков причудливой формы и округлых стяжений. Размер стяжений от 1 до нескольких сантиметров. Карбонатная часть конкреций содержит 11—15% MgO. По микроскопическим данным, конкреции включают примесь тонкого глинистого материала, рассеянного пирита и песчано-алевритовые обломки полевых шпатов, кварца, раковинного детрита и др., что свидетельствует об их диагенетическом происхождении.

Конкреции родохрозита развиты в осадках переходной зоны (Логвиненко и др., 1972). По данным химического, рентгеноструктурного и термического анализов, конкреции состоят из поликомпонентной изоморфной смеси карбонатов марганца и кальция с небольшой примесью магния и железа. Содержание $MnCO_3$ по рентгеновским данным составляет 75—77%. По мнению И. И. Волкова, область развития глин переходного типа и краевая часть гемипелагической зоны наиболее благоприятны для образования диагенетического родохрозита. Здесь содержание реакционноспособного марганца, в отличие от прибрежных осадков, достаточно высокое, сопоставимое с содержанием его в красных глинах, и в то же время еще существуют восстановительные условия, в которых Mn^{4+} переходит в двухвалентную форму (Логвиненко и др., 1972).

МОНТМОРИЛЛОНИТ

Аутигенный монтмориллонит широко развит в толще пелагических осадков Мирового океана. Как правило, проявляется отчетливая тенденция увеличения роли монтмориллонита в осадках с глубиной (Jacobs, 1974; Горбунова, 1975; Бутузова и др., 1977). Характерно, что эта тенденция прослеживается только в пределах глубоководных котловин с минимальными скоростями осадконакопления. Так, в Северо-Западной котловине Тихого океана содержание монтмориллонита возрастает в среднем от 25% в поверхностном слое до 50—60% в низах колонок, в осадках Северо-Восточной котловины — от 35—45% у поверхности до 60% на глубине. Возраст осадков, обогащенных аутигенным монтмориллонитом, — средний плиоцен и более древний.

Формирование аутигенного монтмориллонита в толще осадков мы связываем с процессами постседиментационного преобразования тонкодисперсной пирокластике в областях с минимальными скоростями осадконакопления в условиях длительного ее контакта с иловыми водами. В этих же областях за счет изменения тонкодисперсного пирокластического материала происходит массовое образование аутигенного филлипсита (Лисицына, Бутузова, 1976).

Согласно данным глубоководного бурения, содержание аутигенного монтмориллонита связано с составом вмещающих осадков и пород. Так, пашки, обогащенные вулканогенным материалом, содержат максимальные количества монтмориллонита — до 90—95% фракции менее 2 мкм при 30—65% в прослоях красных глин (Initial Reports..., 1973).

ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ И ФОСФОРИТЫ

Вопросам изучения железомарганцевых конкреций посвящены многочисленные исследования, результаты которых недавно обобщены в монографии под редакцией П. Л. Безрукова (1976). Вестороннее исследование океанических фосфоритов выполнено Г. Н. Батуриным (1978). Эта группа аутигенных образований нами здесь не рассматривается.

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ОБЛАСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ЭКСГАЛЯЦИИ

В осадках тектонически активных областей океанического дна локально наблюдается комплекс специфических аутигенных минералов, образование которых связано с влиянием эксгаляций и гидротерм.

Детальное их исследование было проведено в одной из точек, расположенной в северо-восточной части Тихого океана, в районе разлома Клариян, примерно в 800 км от побережья Мексики (Бутузова и др., 1975). В этом районе, начиная с глубины 35 см и ниже, в осадках обнаружены такие аутигенные новообразования, как барит, гипс, микростяжения гидроокислов железа и марганца и ферримонтмориллонит.

Барит встречается в виде идиоморфных кристаллов, образующих скопления, заполняющих поры или единичных, рассеянных в толще осадка (фиг. 3, а). Кристаллы бесцветные, обладают четкими кристал-

логографическими очертаниями, форма их — удлиненная призматическая, размеры 0,2—0,05 мм в длину и 0,07—0,01 мм в ширину.

Гипс обнаружен в виде отдельных сферолитов и радиально-лучистых лапчатых агрегатов волокнистого строения, неравномерно распределенных в массе глинистого ила (см. фиг. 3, б). Цвет их серый, желтовато-серый, диаметр — 0,2—0,5 мм.

Окислы Fe и Mn образуют микростяжения и сгустки размером от тысячных долей до 0,3 мм, а также дендритовидные выделения (см. фиг. 3, а, в). Формы нахождения всех перечисленных новообразований, а также отсутствие следов переотложения свидетельствуют об их аутигенной природе.

Изученные осадки значительно обогащены монтмориллонитом, содержание которого достигает 80% от состава глинистых минералов при 50—60% в окружающих илах. По данным рентгеноструктурного анализа, в этих осадках наряду с обычным присутствует диоктаэдрический ферримонтмориллонит, который имеет характерную удлиненную, планковидную форму кристаллов (см. фиг. 3, г) и отличается низкой степенью совершенства структуры (Бутузова и др., 1976). Необычный для терригенных океанических илов парагенезис аутигенных минералов сочетается с повышенным содержанием целого ряда химических элементов, что подтверждает их вулканогенную природу.

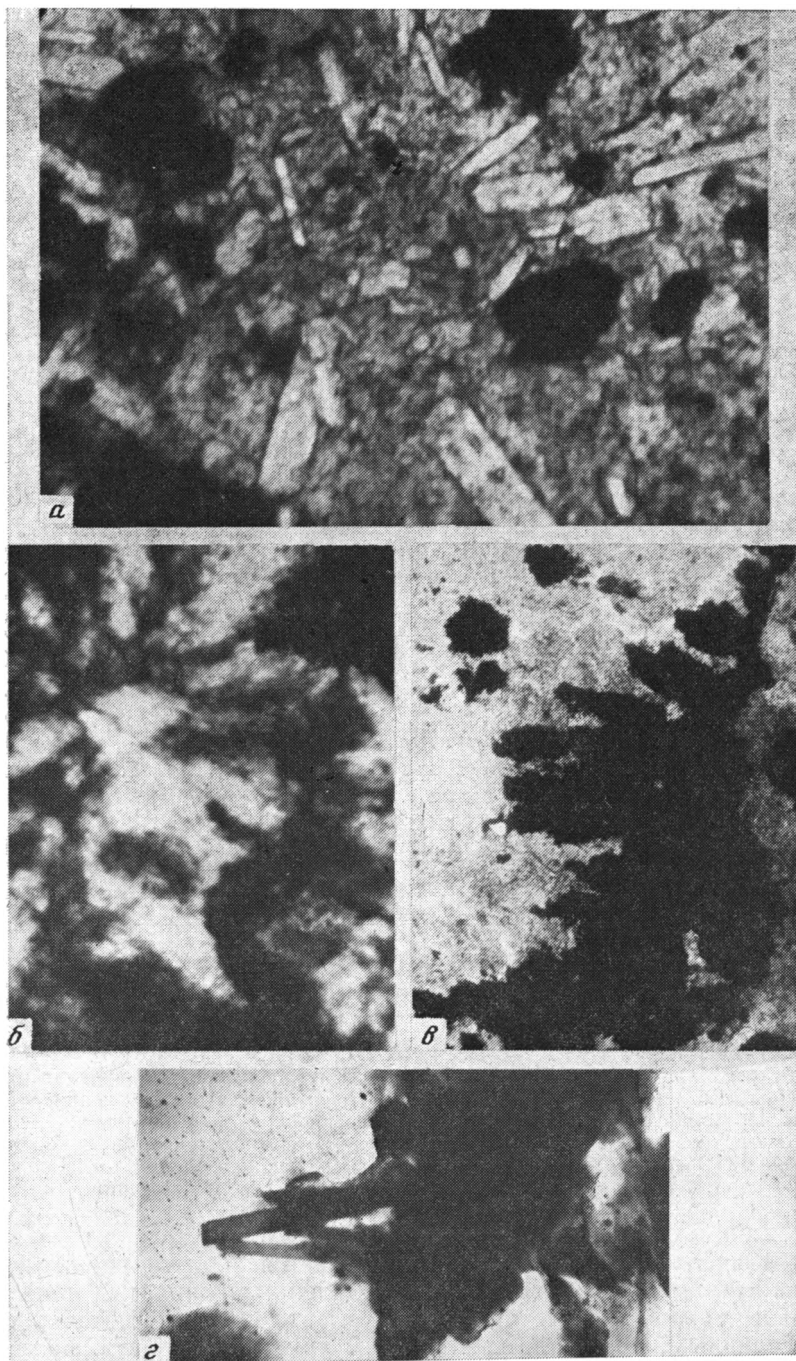
Аутигенные образования, формирующиеся под влиянием эксталяций и гидротерм и часто связанные с металлоносными осадками, описаны в ряде тектонически активных областей океана. Так, в депрессии Бауэр в пелагических глинах присутствуют Fe-Mn-микроконкреции, составляющие в ряде случаев 80—90% песчано-алевритовых фракций. Незначительные количества идиоморфных кристаллов барита обнаружены в осадках Южного Галапагосского поднятия и во впадине Хесса (Лисицын и др., 1976). Железомарганцевые микроконкреции и сгустки, а также аутигенный барит широко развиты в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия (Arrhenius, Bonatti, 1964; Boström, 1973; Лисицын и др., 1976). Специфические ферримонтмориллониты с метастабильной структурой и характерной удлиненной, планковидной морфологией частиц обнаружены в ряде тектонически активных областей Тихого океана, а также в рудоносных осадках Красного моря (Aoki et al., 1972; Sayles, Bischoff, 1973; Bischoff, Rosenbauer, 1976; Бутузова и др., 1979).

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АУТИГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ В ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

Распределение аутигенных минералов в поверхностном слое океанических осадков и их связь с определенными литолого-фациальными зонами схематически показаны на примере Тихого океана (фиг. 4). В пределах его акватории выделяются две зоны: зона редуцированных илов, располагающаяся по периферии океана, и зона окисленных илов, занимающая обширную пелагическую область. Участки развития редуцированных осадков локально встречаются внутри пелагической зоны вблизи архипелагов островов.

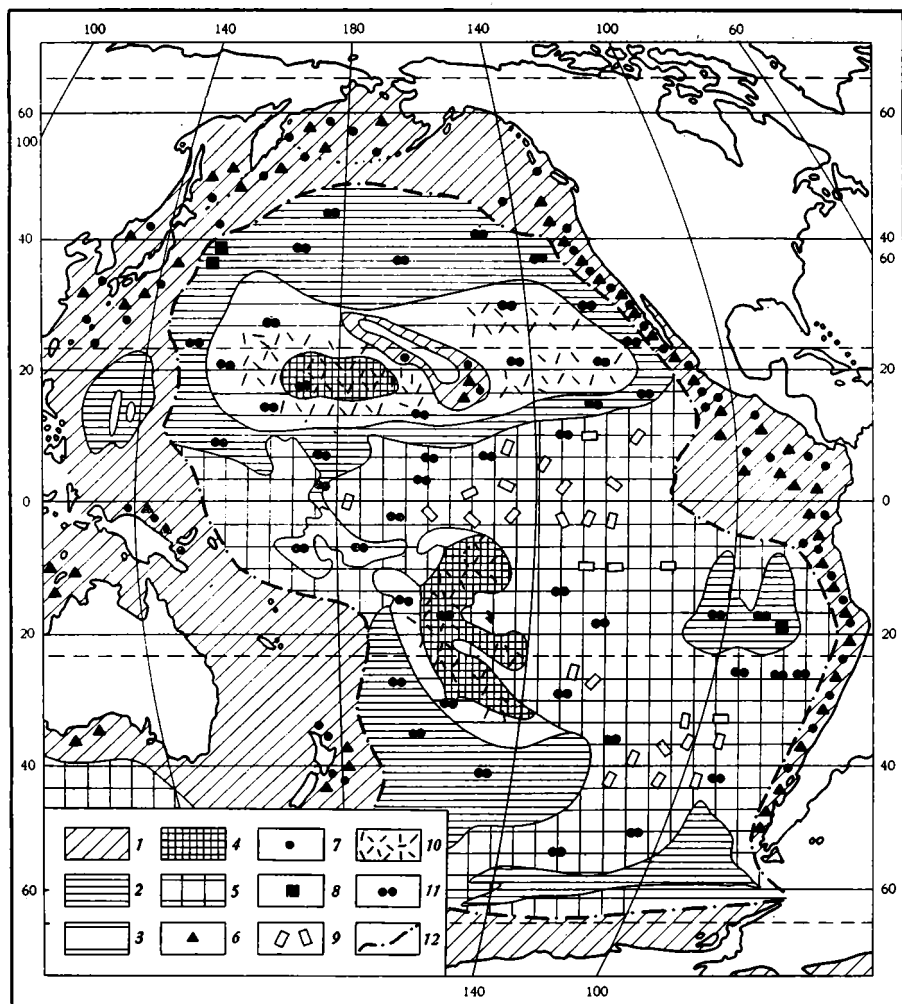
Редуцированная зона включает прибрежные и гемипелагические осадки; в пределах пелагической зоны развиты окисленные осадки разных фациальных типов.

Для каждого фациального типа характерен определенный комплекс аутигенных минералов. В осадках редуцированной зоны широко развиты глауконит и сульфиды железа, а также шамозит. В глинах переходного типа встречаются карбонаты марганца, представленные в основном родохрозитом и часто содержащие примесь магния и железа. Здесь появляются зачаточные Fe-Mn-конкреции и корки с обломками пемзы или базальта в виде ядер.



Фиг. 3. Аутигенные образования эксгальтивного генезиса

a — кристаллы барита и микровкрапленность гидроокислов железа и марганца в массе глинистого ила, ув. $\times 80$; **b** — сферолиты гипса, ув. $\times 160$; **c** — дендритовидные стяжения гидроокислов Mn, ув. $\times 80$; **г** — кристаллы ферримонтмориллонита, ув. $\times 16\,000$



Фиг. 4. Схема распространения аутигенных образований в осадках Тихого океана
 1 — осадки редуцированной зоны: прибрежные и гемипелагические вулканотерригенные, карбонатные и глинисто-кремнистые илы. Окисленные осадки пелагической зоны; 2 — глины переходного типа; 3 — красные глины глубоководных котловин; 4 — биогенно-терригенные осадки подводных поднятий; 5 — глинисто-кремнисто-карбонатные осадки областей выше критической глубины карбонатаккумуляции; 6 — глауконит; 7 — пирит; 8 — карбонаты; 9 — барит; 10 — цеолиты; 11 — Fe-Mn-конкреции; 12 — граница зоны редуцированных осадков

В пелагической зоне океана наблюдается более разнообразный комплекс аутигенных образований. В окисленных глинистых илах широко развиты разнообразные по форме и размерам Fe-Mn-конкреции и корки. Типичными минералами этой зоны являются цеолиты филлипсит-гармотомового ряда. Массовое их распространение наблюдается в областях с минимальными скоростями осадконакопления (красные глины глубоководных котловин). Локально филлипсит присутствует в осадках подводных поднятий. Клиноптилолит встречается в областях с повышенными скоростями седиментации, а также за пределами пелагической зоны. Область распространения диагенетического барита совпадает с экваториальной зоной повышенной биологической продуктивности и некоторыми районами развития карбонатных и карбонатно-кремнистых илов. Вулканогенно-осадочный барит в ассоциации с другими минералами эксгальвативного генезиса (гипс, железомарганцевые стяжения, фер-

римонтмориллонит) приурочен к тектонически активным зонам океанического дна.

Все приведенные данные свидетельствуют о четкой фациальной локализации аутигенного минералообразования в океане. Минералы, формирование которых определяется физико-химическими условиями среды, образуют ряд от глауконита и сульфидов железа в редуцированной зоне к карбонатам в зоне переходных осадков и к Fe-Mn-конкрециям в окисленных илах пелагической области. Формирование филлипсита связано с районами низких скоростей седиментации, диатенетического барита — с участками распространения биогенных осадков. Аутигенные минералы вулканогенно-осадочного генезиса азональны в своем распространении и не связаны с определенными литолого-фациальными типами осадков.

ЛИТЕРАТУРА

- Батурич Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М., «Наука», 1978.
- Безруков П. Л., Скорнякова Н. С., Мурдмаа И. О., Зенкевич Н. Л., Андрущенко П. Ф. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана.— Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1976, т. 109.
- Бутузова Г. Ю., Лисицына Н. А., Волков И. И., Глаголева М. А., Лубченко И. Ю. Признаки экстагивной деятельности в осадках Тихого океана к югу от Калифорнийского залива.— Литол. и полезн. ископ., 1975, № 5.
- Бутузова Г. Ю., Лисицына Н. А., Градусов Б. П. Аутигенный монтмориллонит в донных осадках станции 655 к югу от Калифорнийского залива.— Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2.
- Бутузова Г. Ю., Лисицына Н. А., Градусов Б. П. Глинистые минералы в осадках на профиле через Тихий океан.— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 4.
- Бутузова Г. Ю., Дриц В. А., Лисицына Н. А., Ципурский С. И., Дмитрик А. Л. Динамика формирования глинистых минералов в рудоносных осадках впадины Атлантик-II (Красное море).— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов в морской воде.— Успехи химии, 1944, т. 13, вып. 1.
- Горбунова З. Н. История накопления глинистых минералов в Тихом океане в кайнозое по данным глубоководного бурения.— Океанология, 1975, т. 15, № 5.
- Емельянов Е. М., Лисицын А. П., Ильин А. В. Типы донных осадков Атлантического океана. Калининград, 1976.
- Коссовская А. Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций.— Литол. и полезн. ископ., 1975, № 2.
- Левитан М. А., Лисицын А. П. Распространение пепловых прослоев в осадочном чехле Тихого океана.— Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 4.
- Лейен А. Ю., Логвиненко Н. В., Волков И. И., Иванов М. В., Трубин А. И. Минеральный и изотопный состав диатенетических карбонатных минералов конкреций из восстановленных осадков Калифорнийского залива.— Докл. АН СССР, 1975, т. 224, № 2.
- Лисицын А. П. Скорость современного осадконакопления в океанах.— Океанология, 1971, № 6.
- Лисицын А. П. Процессы океанской седиментации. М., «Наука», 1978.
- Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Мурдмаа А. О., Серова В. В., Зверинская И. Б., Лебедев А. И., Лукашин В. Н., Гордеев В. В. Металлоносные осадки и их генезис.— В кн.: Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана. Океанологические исследования, № 29. М., «Наука», 1976.
- Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. Цеолиты в осадках литологического профиля через Тихий океан.— Литол. и полезн. ископ., 1976, № 2.
- Лисицына Н. А., Градусов Б. П., Бутузова Г. Ю. Глауконит в осадках литологического профиля через Тихий океан.— Тр. XXV сессии Междунар. геол. конгр. Доклады сов. геологов. Палеонтология, морская геология. М., «Наука», 1976.
- Логвиненко Н. В., Волков И. И., Соколова Е. Г. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана.— Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 1.
- Николаева И. В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях.— Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. Новосибирск, «Наука», 1977, вып. 328.
- Петелин В. П. О нахождении аутигенного глауконита в современных морских осадках.— Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1954, т. VIII.
- Петелин В. П., Алексина И. А. Минералогия песчано-алевритовых фракций донных осадков Тихого океана. Тихий океан. Осадкообразование в Тихом океане. Кн. I. М., «Наука», 1970.
- Скорнякова Н. С., Петелин В. П. Осадки центрального района южной части Тихого океана.— Океанология, 1967, т. VIII, № 6.
- Скорнякова Н. С., Мурдмаа И. О. Литолого-фациальные типы глубоководных пелагических (красных) глин Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1968, № 6.

- Aoki S., Kohyama N., Sudo T. An iron-rich montmorillonite in a sediment core from the northeastern Pacific.— *Deep-sea Res.*, 1974, v. 21, No. 10.
- Arrhenius G. Pelagic sediments.— In: *The Sea*, v. 3. New York, 1963.
- Arrhenius G., Bonatti E. Neptunism and vulcanism in the Ocean.— In: *Progress in Oceanography*, v. 3. London, Pergamon Press, 1964.
- Discape P. E. Mineralogy and sedimentation of the deep sea sediment fine fraction in the Atlantic ocean.— *Geochem. Techn. Rept.*, 1964, v. 8.
- Bischoff G. L., Rosenbauer R. Recent metalliferous sediment in the North Pacific manganese nodule area. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, v. 33.
- Bell D. L., Goodell H. G. A comparative study of glauconite and the associated clay fraction in modern sediments.— *Sedimentology*, 1967, v. 9, No. 3.
- Bonatti E. Zeolites on Pacific pelagic sediments.— *Trans. N. Y., Acad. Sci., Ser. II*, 1963, v. 25, No. 8.
- Bonatti E. Pelagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean.— *Bull. volcanol.*, 1965, XXVIII.
- Boström K. The origin and fate of ferromanganese active ridge sediments.— *Acta Univ. Stockholmiensis*, 1973, v. 27.
- Burst I. F. Mineral getnerogeneity of «glauconite» — pellets.— *Amer. Mineralogist*, 1958, v. 43, No. 56.
- Church T. M. Marine barite. Ph. D. Dissertation University of California at San Diego. San Diego, California, 1970.
- Cronan D. S. Regional geochemistry of ferromanganese nodules in the World Ocean.— In: D. R. Horn (Editor). *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. National Science Foundation, Washington, D. C., 1972.
- Gallicher E. W. Biotite-glauconite transformation and associated minerals.— *Recent Marine Sediments*, a Symposium. London, 1935.
- Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1958, No. 1—2.
- Hein J. R., Allwardt A. O., Griggs G. B. Glauconite in Monterey Bay.— *J. Sediment. Petrol.*, 1974, v. 44, No. 2.
- Horn D. R., Delach M. W., Horn B. N. Distribution of volcanic ash layers and turbidites in the North Pacific.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1969, v. 80, No. 9.
- Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1970—1976.
- Jacobs M. B. Clay mineral changes in Antarctic Deep-Sea Sediments and cenozoic climatic events.— *J. Sediment. Petrol.*, 1974, v. 44, No. 4.
- Kennet J. P., Thunell R. C. Global increase in quaternary explosive volcanism.— *Science*, 1975, v. 187, No. 4176.
- Lynn D. C., Bonatti E. Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments.— *Marine Geol.*, 1965, v. 3, No. 6.
- Murray J., Renard A. F. Report on the deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of H. M. S. Shellengar in the years 1872 to 1876, 1891.
- Pratt W. L. Glauconite from the sea floor off Southern California. *Essays in Marine Geology in Honour of K. O. Emery*. Los Angeles, 1963.
- Revelle R., Emery K. O. Barite concretions from the ocean floor.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1951 v. 62.
- Rex R. W. Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 million years, contact with sea water, Sylvania Guyot, Marshall Islands.— *Clays and Clay Minerals. Proc. Nat. Conf.*, 1966, v. 15.
- Sayles F. L., Bischoff I. L. Ferro-manganese sediments in the Equatorial East Pacific.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, v. 19.
- Sheppard R. A., Gude A. J., Griffin J. I. Chemical composition and physical properties of phillipsite from the Pacific and Indian oceans.— *Amer. Mineralogist*, 1970, v. 55.
- Stonecipher Sh. A. Origin, distribution and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea sediments.— *Chem. Geol.*, 1976, v. 17.
- Takahashi Y. Synopsis on glauconitization.— *Recent Marine Sediments*, a Symposium. London, 1955.
- Van Andel T. H. Recent marine sediments of Gulf of California.— *Marine Geology of the Gulf of California*, a Symposium, Memoir, 1964, No. 3.
- Venkatarathnam K., Biskaye P. E. Clay Mineralogy and sedimentation in the Eastern Indian ocean. *Deep-sea Res.*, 1973, v. 20, No. 8.
- Venkatarathnam K., Biskaye P. E. Deep-sea zeolites: Variation in space and time in the sediments of the Indian ocean.— *Marine Geol.* 1973, v. 15, p. M₂—M₁₇.
- White S. M. Mineralogy and geochemistry of continental shelf of the Washington-Oregon Coast.— *J. Sediment. Petrol.*, 1970, v. 40, No. 1.
- Worzel I. L. Extensive deep-sea sub-bottom reflections identified as white ash.— *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1959, v. 45, No. 3.
- Zen E. An. Mineralogy and petrology of marine bottom sediment samples of the west coast of Peru and Chile.— *J. Sediment. Petrol.*, 1959, v. 29, No. 4.

УДК 551.49:551.35

**О НАПРАВЛЕНИИ РАЗВИТИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОВЫХ ВОД
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**

М. Г. ВАЛЯШКО, Ю. Н. ГУРСКИЙ, Д. В. ГРИЧУК

На основании материалов по химическому составу поровых вод, полученных авторами, а также опубликованных в Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 1—41, рассмотрены основные закономерности развития химического состава поровых вод осадков океанов и морей. Показана тесная связь характера изменений химического состава поровых вод с закономерностями осадкообразования в океанах, установленными в работах Н. М. Страхова.

Академик Николай Михайлович Страхов особенно интенсивно в последние годы работал над вопросом об условиях осадкообразования в океанах и морях. Ему удалось вскрыть ряд существенных закономерностей и убедительно показать (сначала на осадках Черного моря, а затем всего Мирового океана) определяющую роль гидродинамики вод океана и морей в характере накопления и распределения осадков (Страхов, 1976).

Около 15 лет тому назад на кафедре геохимии МГУ (а с 1967 г. в Проблемной лаборатории экспериментальной геохимии МГУ) мы занялись изучением поровых вод морей и океанов как одной из фаз в развитии химического состава земных вод. Как показали эти исследования, процессы изменения химического состава поровых вод подчинены тем же общим закономерностям, что и все земные воды.

В конце 60-х годов с помощью бурового судна «Гломар Челленджер» американскими, советскими и другими учеными начаты исследования верхнего слоя донных отложений океана и морей, открывшие научному знанию эту остававшуюся неизвестной большую часть земной поверхности. В этих исследованиях были затронуты и поровые воды, их состав и изменения его. При этом вскрыт ряд очень интересных особенностей, которые показывают тесную связь процессов, протекающих в поровых водах, с закономерностями осадкообразования в морях и океанах, выявленными Н. М. Страховым. Одновременно при рассмотрении этих процессов с точки зрения общих для земных вод законов изменения их состава обнаружилось их удивительное единство. Эти результаты представляются нам весьма существенными как для познания эволюции осадочных отложений и пропитывающих их вод в океане, так и для познания закономерностей развития и изменения состава морской ветви земных вод в целом. Все это дало нам основание посвятить эту работу памяти Н. М. Страхова — нашего великого соотечественника, основателя осадочной геохимии на континентах и в океанах.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕОХИМИИ ПОРОВЫХ ВОД МОРЕЙ И ОКЕАНОВ,
ПРОВЕДЕННЫЕ НА КАФЕДРЕ ГЕОХИМИИ МГУ**

В познании процессов формирования и изменения химического состава вод поверхности Земли и ее осадочной оболочки и законов, управляющих этими процессами, видную роль должно сыграть изучение хи-

мии поровых вод донных отложений морей и океанов. Опираясь на представления о постоянстве состава воды океана на протяжении длительного периода развития Земли (Вернадский, 1936; Виноградов, 1967; Валяшко, 1963, 1971), в этих исследованиях мы всегда знаем состав исходного раствора, что очень облегчает изучение процессов, изменивших состав океанической воды и приведших ее к тому состоянию, какое обнаруживается в данной точке в момент опробования. Поэтому в наших систематических исследованиях законов развития химического состава природных вод было уделено особое внимание изучению геохимии поровых вод донных отложений морей и океанов.

Наиболее подробному изучению подверглись поровые воды осадков Черного и Азовского морей (НИС «Московский университет»), Каспийского моря (НИС «Поиск» и др.). Проведено изучение поровых вод Средиземного и Красного морей, Индийского (НИС «Академик Петровский»), а также Тихого океанов (НИС «Витязь»), Баренцева и Белого морей (УНС «Батайск», НИС «Валериан Альбанов»).

Пробы донных отложений отбирали поршневыми и прямоточными трубками. Колонки осадков длиной до 7—9 м сразу после подъема и извлечения из трубы опробовались по интервалам в зависимости от литологического состава. В свежих пробах осадков измеряли pH и Eh. Из отобранных проб методом опрессовывания, по П. А. Крюкову (1971) (с некоторой модернизацией), выделялась поровая вода (при давлении от 1 до 200 кг/см²), которую здесь же на корабле и анализировали. Некоторая часть анализов выполнялась также в лабораториях кафедры геохимии. В общей сложности изучено более 1200 проб поровой воды, выделенной из осадков примерно 250 станций. Исследован макросостав поровой и придонной воды (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+), биогенные компоненты ($\text{N}(\text{NH}_4)$, Si, P) и микроэлементы (Br, I, B и др.). В ряде случаев изучался состав растворенного органического вещества и газов (Полякова, Гурский, 1974; Черткова, Гурский, 1974).

Одновременно исследовалась и твердая фаза осадков: литологический и химический состав, влажность, состав органического вещества, состав поглощенных катионов и т. д. (Дроздова, Гурский, 1972; Потапова, Гурский, 1972; Витвицкая и др., 1977). Обработка собранного материала носила комплексный характер и велась при участии многих специалистов из Московского университета и других учреждений.

Для более тщательного и детального изучения закономерностей изменения поровых вод и для оценки влияния на формирование их состава ряда факторов — тектоники и геоморфологии дна, литологического состава осадков, нефтегазоносности морского дна, антропогенного влияния — были организованы специальные исследования на полигонах в Черном, Каспийском и других морях.

Эти исследования позволили получить общее представление о направлении процесса формирования и развития химического состава поровых вод изученных морей и частей океана и разобраться во многих его деталях (Валяшко, Гурский и др., 1973; Валяшко, Гурский, 1974, 1977). Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с результатами исследования поровых вод из верхних слоев донных отложений, опубликованными С. В. Бруевичем (1952), О. В. Шишкиной (1959, 1972), Б. Присли и И. Капланом (Presley, Kaplan, 1968; Nissenbaum et al., 1972) и другими исследователями.

Полученные нами материалы свидетельствуют о том, что иловые воды верхней 10-м толщи донных отложений в большинстве случаев сохраняют свой химический тип, основные особенности состава и минерализацию (соленость) вод бассейна, в котором происходила седиментация осадков (таблица). Эта закономерность идеально соблюдается в пелагиали океанов и некоторых морей, где сохраняются не только соленость

и хлорность захороненной в осадках морской воды, но и концентрации отдельных ионов — Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и др.

Причинами тому являются низкая скорость седиментации, низкое содержание органического вещества и отсутствие либо слабое развитие редукционного процесса в осадках. По словам акад. Н. М. Страхова (1976): «Вся колоссальная пелагическая часть Тихого океана инертна, мертва с точки зрения редукционных процессов и «обмена веществ» между илом и наддонной водой». Данные по составу поровых вод позволяют отнести этот вывод об инертности обменных процессов на всю верхнюю 10-м толщу пелагических океанских отложений.

По периферии океанов в окраинных и внутренних морях при более высоких скоростях седиментации и повышенном содержании органического вещества идет редукционный процесс, который отражается на составе иловой воды, особенно на ее анионной части. Главную роль здесь играют сульфат-редукция и сопутствующие ей процессы. Однако и в этих условиях химический тип, соленость и хлорность захороненной морской воды сохраняются.

Другим важным процессом, который наряду с сульфат-редукцией может приводить к изменению химического состава и даже химического типа иловой воды при седиментации и диагенезе донных отложений, является катионный обмен и процессы химического взаимодействия поровой воды и слагающих осадки минералов. Они идут тем интенсивнее, чем более разнородны компоненты формирующего осадка и чем выше сорбционные способности осадка. Крайнее выражение этот процесс принимает тогда, когда происходит смешение вод разного состава и концентрации — либо в толще осадков при смене гидрохимического режима в бассейне, либо при субмаринной разгрузке подземных вод, либо под влиянием речного стока в приустьевой зоне моря.

Это вызывает активную метаморфизацию поровой воды, которая приводит к появлению и формированию вод нового химического типа. Обобщение большого материала по химическому составу поровых вод показало, что в подавляющем большинстве случаев процесс идет по пути прямой метаморфизации. В результате формируются воды хлоридного (хлоркальциевого) типа.

Как показал Н. М. Страхов (1963), этот процесс ярко выражен в Черном море, где хлоридные воды широко развиты в зоне контакта древнечерноморских и новозвксинских отложений, распространяясь как выше, так и значительно ниже этой границы, что удалось подтвердить многочисленными материалами (см. таблицу).

Процессы прямой метаморфизации иловых вод прослеживаются и в осадках других морей, однако до перехода в хлоридный тип они доходят в единичных случаях лишь еще в некоторых колонках из Каспийского моря (Гурский, 1974)¹.

Процесс обратной метаморфизации иловых вод имеет ограниченное проявление и чаще всего обусловлен нарушением относительной замкнутости системы донных отложений и внедрением в них вод иного состава либо при субмаринной разгрузке подземных вод, либо за счет речного стока в приустьевой зоне моря. При этом происходит переход состава воды из сульфатно-магниевого (морского) подтипа в сульфатно-натриевый подтип, а при более глубоких изменениях — и в карбонатный тип.

¹ Во впадинах Красного моря найдены рассолы хлоридного типа. В 1977 г. в рейсе на НИС «Акад. Петровский» нами были отобраны и исследованы поровые рассолы из двух впадин: «Атлантис-2» и «Кебрит». В колонках длиной около 5 м поровые рассолы имели минерализацию от 238 до 254 г/кг и хлоркальциевый состав. Однако причины формирования этих рассолов выходят за рамки диагенетических процессов и связаны со спецификой рифтовой зоны и выщелачиванием на глубине соляных толщ.

Химический состав поровых вод в колонках донных отложений

Горизонт, см	Характеристика осадка	Cl, ‰	мг — экв/кг						Тип, подтип воды
			Alk	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	

а) Станции, на которых сохраняется постоянство состава поровой воды

Индийский океан, ст. 17, гл. 2370 м (зап. часть Аравийского моря)

0—33	Глинисто-известковый ил	19,1	2,08	55,4	539	19,3	102,9	474	н. о.	Сульфатно-магниевый
33—67	То же	19,1	2,08	54,4	539	18,2	101,4	476	»	То же
67—105	Известковый ил	19,3	2,41	54,4	543	18,5	101,3	480	»	»
105—135	То же	19,3	2,61	54,4	543	18,3	103,2	478	»	»
135—175	»	19,4	2,12	54,4	547	17,2	102,7	484	»	»
175—205	»	19,3	2,23	55,2	543	17,0	101,9	482	»	»
205—235	»	19,3	2,28	54,2	543	17,1	102,4	480	»	»

Красное море, ст. 5, гл. 2035 м

0—28	Песчаный ил	23,0	2,06	64,6	649	23,7	125,0	567	»	Сульфатно-магниевый
110—122	Глинисто-известковый ил	23,1	1,63	65,3	651	22,2	126,1	570	»	То же
226—272	Известковый ил	23,1	1,79	66,1	651	23,4	123,4	572	»	»
392—430	Глинисто-железистый ил	22,9	1,57	68,0	646	23,4	123,0	569	»	»

Красное море, ст. 24, гл. 1800 м

0—25	Алевритово-глинистый ил	22,4	2,15	66,0	631	22,3	123,7	553	»	Сульфатно-магниевый
75—120	Алевритово-песчаный ил	22,4	2,18	64,7	627	20,6	123,7	550	»	То же
181—205	Алевритово-глинистый ил	22,2	2,42	64,0	627	20,3	124,2	549	»	»
205—237	Алевритово-песчаный ил	22,3	2,80	62,9	628	20,3	122,3	551	»	»
335—365	Глинистый ил	22,1	3,23	62,0	624	20,0	122,5	547	»	»
365—392	Глинистый ил с песком	22,2	3,09	62,7	626	20,0	123,3	548	»	»

Средиземное море, ст. 1/73, гл. 820 м (ю-з часть Эгейского моря)

0—30	Известково-глинистый ил	21,4	2,16	58,9	605	20,0	116,4	530	»	Сульфатно-магниевый
185—215	Глинистый ил	21,6	4,71	51,9	610	18,3	118,3	530	»	То же
360—375	Известково-глинистый ил	21,4	4,96	52,2	604	18,7	119,1	523	»	»

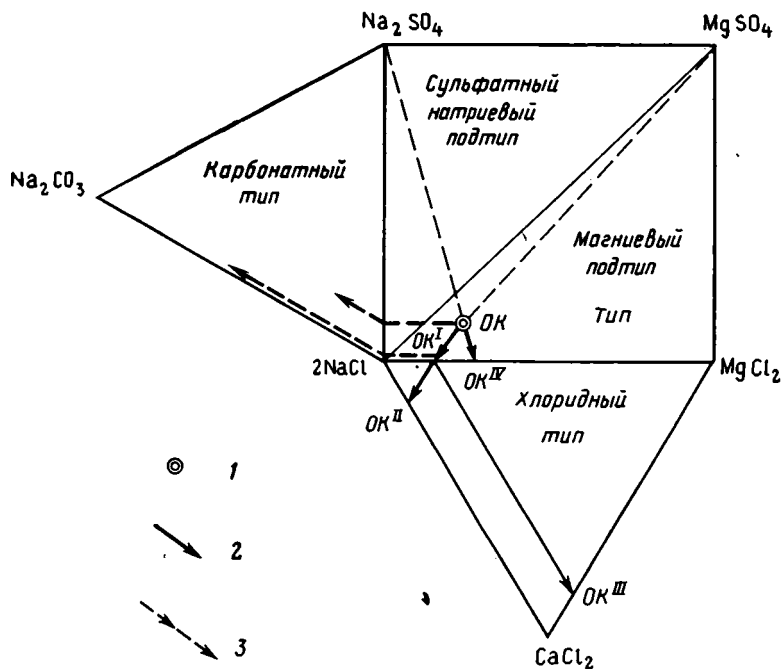
Средиземное море, ст. 25/73, гл. 780 м (Тирренское море)										
40—60	Глинистый ил	20,6	3,14	63,9	580	18,2	113,8	515	»	»
130—157	То же	20,8	6,01	50,3	586	16,6	114,7	511	»	»
470—495	»	20,5	8,39	44,4	577	12,6	112,2	505	»	»
595—608	»	20,6	7,96	49,6	581	12,8	114,0	512	»	»

Белое море, ст. 13, гл. 68 м										
0—25	Придонная вода	15,7	2,07	44,9	442	16,2	88,0	385	»	»
	Алевритово-глинистый ил с песком	15,5	2,21	45,0	437	15,4	84,6	384	»	»
125—160	То же	15,6	2,62	44,7	440	16,0	84,5	387	»	»
250—270	» »	15,6	2,69	44,6	439	16,0	83,8	386	»	»

б) Станции с прямой метаморфизацией поровых вод в колонках донных отложений

Черное море, ст. 119, гл. 1340 м (западная часть)										
0—23	Придонная вода	12,3	4,33	35,7	346	13,1	63,7	301	7,9	Сульфатно-магнийевый
	Глинисто-известковистый ил, с. о.*	12,0	4,13	26,5	339	14,1	64,6	283	7,8	То же
29—70	Сапропелевый ил, д. ч.	11,6	3,79	21,9	328	14,3	62,1	270	7,6	»
130—167	Глинисто-известковистый ил, н.-э.	11,4	6,59	13,1	321	15,3	66,3	253	6,5	»
167—187	Гидротроилитовый черный ил, н.-э.	11,3	2,81	9,7	318	14,5	50,9	259	6,4	Хлоридный
242—258	Глинисто-гидротроилитовый ил, н.-э.	10,4	4,12	н. о.	293	16,5	42,0	234	4,7	»
270—283	Глинистый коричневый ил, н.-э.	9,50	2,57	н. о.	268	29,4	38,3	200	3,4	»
283—330	Глинистый серый ил, н.-э.	8,62	1,35	н. о.	243	40,1	34,6	168	1,4	»
330—400	То же	8,44	1,67	н. о.	238	42,5	30,3	165	2,0	»
430—460	»	8,44	0,94	3,0	238	44,9	25,2	170	2,3	»
Черное море, юго-восточная часть, ст. 203, гл. 1000 м										
0—34	Придонная вода	12,2	4,33	34,4	345	13,5	54,4	308	8,1	Сульфатно-магнийевый
34—76	Известково-глинистый ил, с. о.	12,4	4,13	47,6	349	15,4	72,0	303	9,9	То же
	Сапропелево-глинистый ил, д. ч.	12,0	6,19	26,6	337	13,6	61,9	284	9,9	»
76—122	Глинистый ил, н.-э.	11,8	5,81	20,1	332	12,2	59,5	276,4	9,8	»
122—196	Глинистый ил с гидротроилитом, н.-э.	11,3	5,02	14,8	318	13,8	44,6	271,3	8,1	»
196—270	Глинистый ил, н.-э.	10,5	9,57	9,6	295	20,1	46,4	243,4	4,3	Хлоридный
270—370	То же	9,68	8,88	4,7	273	25,7	37,9	220	3,5	»
370—438	»	8,65	8,30	5,6	244	33,7	29,6	190	4,74	»

* Для осадков Черного моря: с. о. — современные отложения; д. ч. — древнечерноморские отложения; н.-э. — новозвксинские отложения.



Фиг. 1. Объединенная диаграмма основных химических типов природных вод

1 — фигуративная точка состава океанической воды (ОК); 2 — направление перемещения фигуративных точек состава морской воды при прямой метаморфизации; 3 — направление перемещения фигуративных точек состава морской воды при обратной метаморфизации

Явление обратной метаморфизации иловых вод наблюдалось нами в Северном Каспии (близ устьев Волги и Урала), в Южном Каспии (в районе Бакинского архипелага), в Днепро-Бугском лимане и в Прибосфорском районе у подножья континентального склона в Черном море (Гурский, 1969; Валяшко, Гурский, 1977).

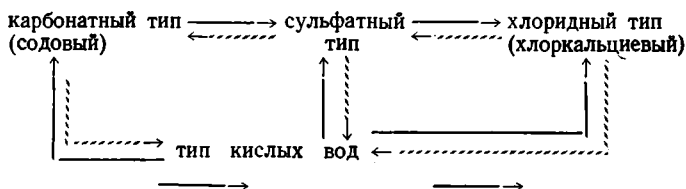
Процесс формирования химического состава иловых вод тесно связан не только с изменением поглощенного комплекса, преобразованием органического вещества и редукционным процессом в осадках, но и со всеми аутигенно-минералогическими превращениями, протекающими в отложениях на стадии диагенеза.

Зачастую эти процессы начинаются уже на стадии раннего диагенеза отложений и так или иначе находят свое отражение в химическом составе поровой воды. Однако скорость и интенсивность их не столь велики, как скорость сульфат-редукции или катионного обмена, которые обычно подавляют и маскируют на ранних стадиях формирования поровых вод результаты воздействия различных аутигенно-минералогических превращений, происходящих в донных отложениях. Лишь на более глубоких стадиях эволюции морских и океанских отложений процессы аутигенного минералообразования выходят на первый план и могут приводить к существенным изменениям в химическом составе поровых вод.

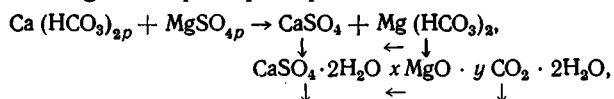
Можно проследить процессы изменения состава поровых вод донных отложений морей и океанов, опираясь на общие законы изменения химического состава природных вод и на явление метаморфизации их химического состава (фиг. 1) (Валяшко, Поливанова и др., 1965).

Как известно, под метаморфизацией химического состава природных вод понимается процесс взаимодействия природной воды с веществом

окружающей (вмещающей) среды или живым веществом, ведущий к труднообратимому или необратимому изменению их состава. (Курнаков, 1896; Валяшко, 1962). Все разнообразие этих процессов может быть сведено к двум основным направлениям: прямой и обратной метаморфизации. Прямая метаморфизация приводит к накоплению в растворе все более и более устойчивых в растворенном состоянии компонентов, обратная — наоборот, к уменьшению содержания этих компонентов и накоплению в растворе менее устойчивых в растворенном состоянии компонентов. В результате этих процессов может измениться химический тип природной воды, как это показано на схеме²:



Морская (океаническая) вода относится к магниевому подтипу сульфатного типа. Фигуративная точка ее состава (ОК) располагается на объединенной химической диаграмме в квадрате сульфатного типа вод в точке с координатами $e=18,15$; $d=6,49$. Процесс прямой метаморфизации будет перемещать фигуративную точку состава морской воды вниз, если из состава воды выводится ион SO_4^{2-} . Когда одновременно выводится и ион Mg^{2+} , например по реакции



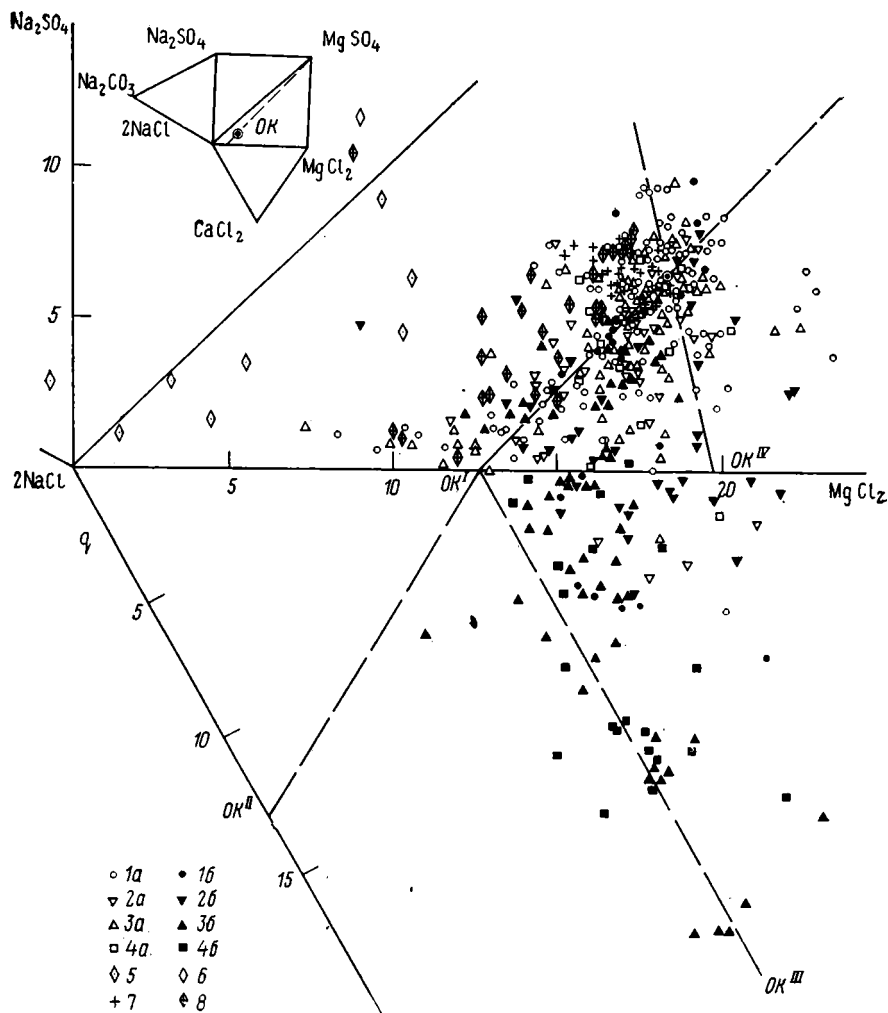
а также при сульфат-редукции или обмене Mg^{2+} раствора на Ca твердой фазы, то фигуративная точка (Валяшко, Власова, 1965) состава морской воды будет двигаться по лучу, исходящему из вершины MgSO_4 вплоть до стороны $2\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$. В точке ОК^I исчезает весь SO_4^{2-} связанный с Mg^{2+} , и вода может перейти в дальнейшем в хлоридный (хлоркальциевый) тип. Если одновременно с сульфат-редукцией или кальциево-магниевым обменом с твердой фазой происходит кальций-натриевый обмен, то фигуративная точка состава вод будет смещаться вправо от луча $\text{MgSO}_4 - \text{ОК} - \text{ОК}^I$, выходя на сторону $2\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ в области $\text{ОК}^I - \text{ОК}^{IV}$, что мы в действительности часто и наблюдаем (фиг. 2).

Дальнейшее развитие процесса метаморфизации может пойти по двум путям:

1. $\text{Ca}_{\text{пор}} + \text{Mg}_{\text{раств.}}^{2+} \rightarrow \text{Ca}_{\text{раств.}}^{2+} + \text{Mg}_{\text{пор}}$
2. $\text{Ca}_{\text{пор}} + 2\text{Na}_{\text{раств.}}^+ \rightarrow \text{Ca}_{\text{раств.}}^{2+} + 2\text{Na}_{\text{пор}}$

В первом случае фигуративная точка состава раствора будет перемещаться от ОК^I параллельно стороне $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ до стороны треугольника $2\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ (точка ОК^{II}) при потере всего Mg^{2+} раствора. При развитии процесса по второму пути фигуративная точка состава раствора будет двигаться параллельно стороне $2\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, пока из точки ОК^I не придет в точку ОК^{III}, в момент исчезновения из раствора всего Na^+ . Таким образом, химическая диаграмма позволяет решить вопрос о сути процесса и основных направлениях изменения состава раствора. Детали процесса и механизм реакций должны быть изучены специально.

² Здесь сплошные стрелки символизируют направление прямой метаморфизации, пунктирные — обратной.



Фиг. 2. Диаграмма химического состава иловых вод верхнего 10-метрового слоя донных отложений

1—6 — фигуративные точки химического состава иловых вод Черного моря (а — иловые воды из современных и древнечерноморских отложений, б — иловые воды из новоэвксинских отложений): 1 — шельф; 2 — континентальный склон; 3 — подножие континентального склона и периферийная часть глубоководной впадины; 4 — глубоководная впадина (зона халистаз); 5 — ст. 48; 6 — ст. 49; 7—8 — фигуративные точки состава иловых вод (по данным О. В. Шишкиной, 1972, и нашим): 7 — пелагических частей Тихого, Атлантического, Индийского океанов; 8 — Охотского, Берингова, Средиземного морей, Курило-Камчатского и Японского желобов

При обратной метаморфизации процесс может развиваться за счет извлечения из раствора иона магния и перехода в раствор иона натрия. Это приведет к перемещению фигуративной точки состава морской воды влево к стороне $2\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ квадрата вод сульфатного типа. Когда фигуративная точка пересечет диагональ $2\text{NaCl}-\text{MgSO}_4$, раствор из магниевого подтипа сульфатного типа перейдет в натриевый подтип. При дальнейшем развитии этого процесса фигуративная точка может пересечь сторону $2\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, и раствор перейдет в новый тип — карбонатный.

Накопление иона SO_4^{2-} в водах магниевого подтипа сульфатного типа (например, за счет окисления сульфидов) также способно перевести воду в натриевый подтип.

Процесс сульфат-редукции в водах натриевого подтипа сульфатного типа в отличие от магниевое подтипа приведет фигуративную точку раствора на сторону $2\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, а затем в треугольник вод карбонатного типа.

На фиг. 2 изображен примыкающий к вершине 2NaCl участок объединенной химической диаграммы природных вод. ОК — фигуративная точка воды океана и Черного моря. Отдельные точки отвечают составу исследованных поровых вод. Видно, что часть фигуративных точек располагается вокруг точки ОК, что свидетельствует о неизменности состава морской и океанической воды после ее захоронения. Это большей частью поровые воды пелагиали. Для большинства поровых вод донных отложений Черного моря и других исследованных морей характерно развитие первой фазы метаморфизации, которая в соответствии с теорией перемещает фигуративную точку состава по направлению луча $\text{MgSO}_4-\text{ОК}-\text{ОК}^I$. Часть точек поровых вод Черного моря несколько смещается с этого луча, отклоняясь вправо (сульфат-редукция при небольшом участии $\text{Ca}-\text{Na}$ обмена). В итоге фигуративные точки выходят на сторону $2\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$, в основном на участке $\text{ОК}^I-\text{ОК}^{IV}$. Дальнейшее изменение состава порового раствора — II фаза метаморфизации идет подчиняясь второму из возможных путей — обмену Ca^{2+} породы на Na^+ раствора, однако ряд точек, во всяком случае на отдельных участках, перемещается в направлениях, свидетельствующих о наличии и $\text{Ca}^{2+}-\text{Mg}^{2+}$ обмена.

Обратная метаморфизация отмечена лишь для очень небольшого числа точек (ст. 48 и некоторые другие) и связана с сульфат-редукцией и последующей потерей Mg^{2+} . Иными словами, для всех поровых растворов преобладает метаморфизация в прямом направлении и лишь в редких случаях — в обратном.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОРОВЫХ ВОД ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОКЕАНОВ И МОРЕЙ ПО ПРОЕКТУ ГЛУБОКОВОДНОГО БУРЕНИЯ

С 1968 г. начались систематические (международные) исследования дна океанов на специальном судне «Гломар-Челленджер». К настоящему моменту бурением охвачены все океаны, пробурено более 400 скважин, вскрывших слой рыхлых отложений вплоть до верхнеюрского возраста.

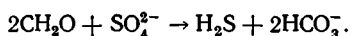
Изучением поровых вод занимается ряд ученых, но главным образом Ф. Т. Манхейм, Ф. Л. Сайлс, Д. М. Джискес, Б. Присли и др. Опубликованные ими и рядом других исследователей материалы дают возможность сравнить полученные нами результаты изучения поровых вод верхних слоев донных отложений морей и океанов с данными, полученными в процессе разбуривания дна океана на глубину до 1 км (Initial Reports..., 1968—1977).

Первое чрезвычайно важное обстоятельство, выявившееся в этих исследованиях — это постоянство концентрации и состава захороненной в океанских осадках морской воды, не отличающейся от воды современного океана. Максимальный возраст отложений дна океана, из которых получены поровые воды, — верхняя юра (скв. 100, глубина в осадках 208 м). Во всех районах Мирового океана (кроме участков, связанных с древними эвапоритовыми бассейнами) хлорность поровых вод испытывает очень незначительные колебания. Постоянные концентрации других макрокомпонентов зафиксированы в центральных частях океанов в отложениях вплоть до нижнемелового возраста.

При рассмотрении этого вопроса необходимо учитывать возможность диффузионного обмена поровых вод с придонной водой океана. Оценка его влияния по способу Д. М. Джискеса (Gieskes, 1975) показывает, что уверенно можно говорить о постоянной хлорности океана до

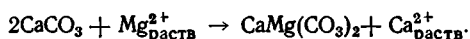
нижнего мела ($\text{C}_{71}\text{ap}^3\text{—al}^1$, скв. 367, глубина в осадках 779 м), а для других макрокомпонентов — до нижнего олигоцена. Но думается, что у нас нет никаких оснований предполагать изменчивость состава океана, а установленное постоянство состава и концентраций поровых вод океанских отложений является следствием постоянства состава океанической воды на протяжении длительного отрезка геологического времени.

В скважинах, расположенных в области, примыкающей к окраинам континентов, установлен ряд процессов, ведущих к изменению состава поровых вод. Эти изменения Ф. Манхейм и Ф. Сайлс (Manheim, Sayles, 1974; Sayles, Manheim, 1975) связывают со скоростью осадконакопления. В качестве главных упомянутые авторы выделяют биохимические процессы, из которых наиболее действенным является сульфат-редукция. В результате этого процесса происходит накопление в растворе HCO_3^- (и NH_4^+) и падение содержания иона SO_4^{2-} . Эти процессы могут быть символизированы уравнением



Областью развития процесса сульфат-редукции является приконтинентальная область и область аккумуляции терригенного материала, а вместе с ним органического вещества.

Для поровых вод характерно понижение содержания Mg^{2+} с одновременным обогащением Ca^{2+} и Sr^{2+} . Это явление американские авторы связывают с рекристаллизацией биогенного CaCO_3 , содержащего Sr^{2+} , а также с реакцией доломитообразования:

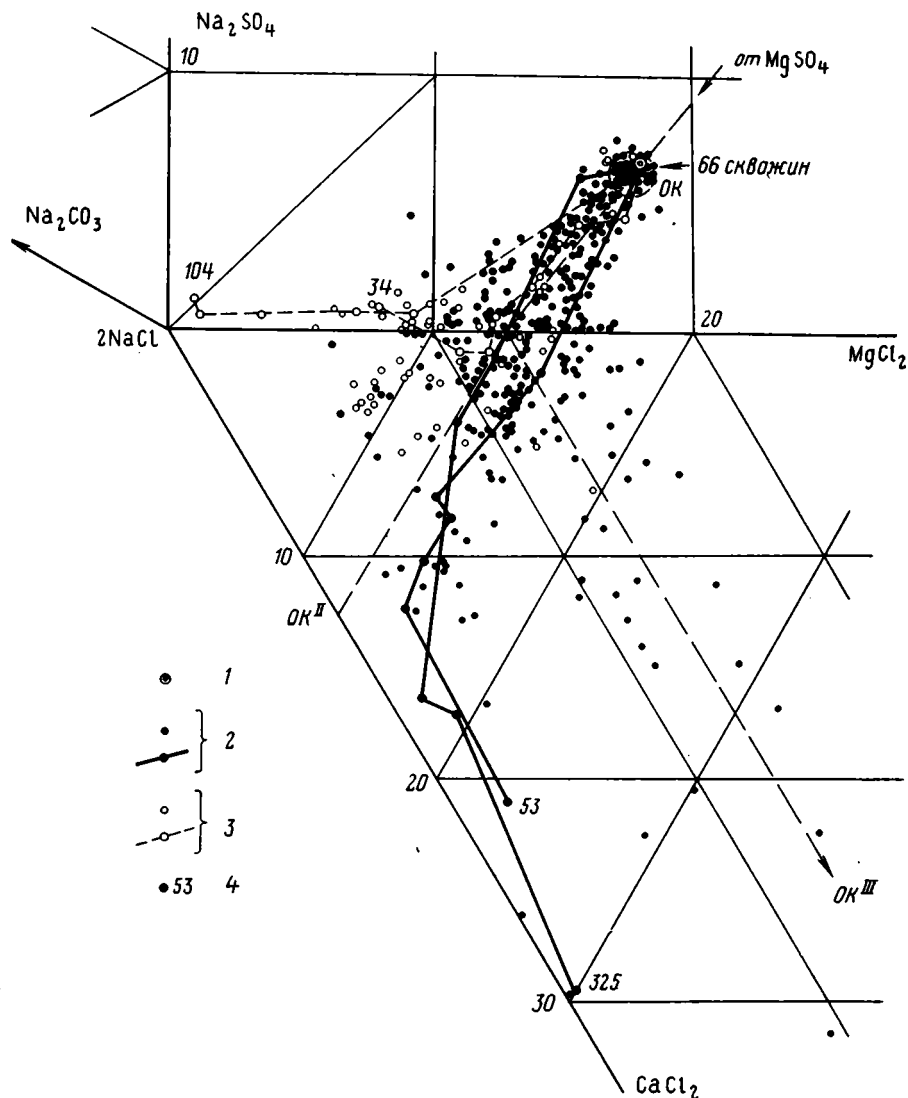


Ряд американских авторов (Gieskes et al., 1975; McDuff et al., 1976; и др.) большую роль в изменении состава поровых вод отводят взаимодействию воды с вулканическими пеплами и подстилающими осадочную толщу базальтами³. Эти реакции могут получить настолько интенсивное развитие, что содержание ионов магния в поровом растворе снижается до аналитического нуля (скв. 317А, 348) при одновременном обогащении раствора Ca^{2+} вплоть до перехода поровой воды в хлоридный тип ($3\text{Ca}^{2+} > 2\text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-}$).

Вместе с магнием из порового раствора теряется и K^+ , в некоторых случаях обнаружена потеря Na^+ . Отмечено образование вторичных минералов: хлоритов, цеолитов, слюд и глинистых минералов (Soarfe, Smith, 1977; Горбунова, 1977; Seyfried a. o., 1978; Лисицына, Бутузова, 1978; и др.). Эти процессы получают интенсивное развитие в приконтинентальной зоне, где происходит быстрое накопление осадков, в том числе и органического вещества. Воды хлоридного типа обнаружены также в ряде скважин центральных частей океана (скв. 214, 217, 317 и др.); они связаны главным образом с участками повышенных скоростей осадконакопления вблизи островов (скв. 315, 317 и др.), подводных хребтов (скв. 214, 217), с экваториальным максимумом карбонатакопления (скв. 70, 71) или с мощными толщами вулканогенных пеплов (скв. 53, 60, 204 и др.). Как можно видеть, исследование поровых вод донных отложений океанов показало постоянство их состава (вплоть до верхнеюрских отложений), вскрытых бурением на значительных площадях океана. И только на окраинах океана, в его приконтинентальных частях, обнаружено развитие процессов сульфат-редукции и обмена.

Обратимся теперь к обнаруженным в океанах и морях процессам изменения химического состава поровых вод. Как можно видеть из диаг-

³ Несомненное участие вещества магматического происхождения в метаморфизации поровых вод в последнее время установлено при исследовании в поровых водах изотопов кислорода (Lawrence a. o., 1975; Perry a. o., 1976) и стронция (Hawkesworth, Elderfield, 1978).



Фиг. 3. Метаморфизация поровых вод осадков океана (по данным Initial Reports ..., 1968—1977)

1 — океаническая вода (ОК); 2 — поровые воды с нормальной хлорностью (линиями показан путь метаморфизации поровой воды в скв. 53 и 325); 3 — поровые воды скважин с падением хлорности ($\text{Cl}^- \leq 18,5\%$) (линиями показан путь метаморфизации скв. 34 и 104); 4 — номера скважин

раммы (фиг. 3), фигуративные точки состава значительной части поровых вод группируются вокруг точки ОК, свидетельствуя о неизменности состава воды океана на протяжении всего кайнозоя и мезозоя. Это поровые воды центральных частей океана и морей. Основной поток фигуративных точек идет от фигуративной точки океанической воды — ОК по направлению луча MgSO_4 —ОК—ОК', отклоняясь несколько вправо и влево от этого луча, характеризующего первую фазу процесса метаморфизации. Это свидетельствует о том, что первая фаза метаморфизации развивается за счет потери морской (поровой) водой MgSO_4 . В результате фигуративные точки состава поровых вод перемещаются на линию 2NaCl — MgSO_4 , и поровые воды оказываются подготовленными для развития второй фазы метаморфизации. Анализ движения фигуративных точек поровых вод по диаграмме хлоридного типа показывает, что по-

давяющее их число движется параллельно стороне $\text{MgCl}_2\text{—CaCl}_2$ свидетельствуя об обмене $\text{Mg}^{2+}_{\text{раств}}$ на $\text{Ca}_{\text{пород}}$, и только в тех случаях, когда почти весь Mg^{2+} оказывается выведенным из раствора, начинает интенсивно развиваться процесс обмена $\text{Na}^{+}_{\text{раств}}$ на $\text{Ca}_{\text{пород}}$, в результате чего фигуративная точка перемещается параллельно стороне 2NaCl—CaCl_2 . Такое развитие процесса характерно для тех скважин, где концентрация морской воды сохраняется или меняется незначительно.

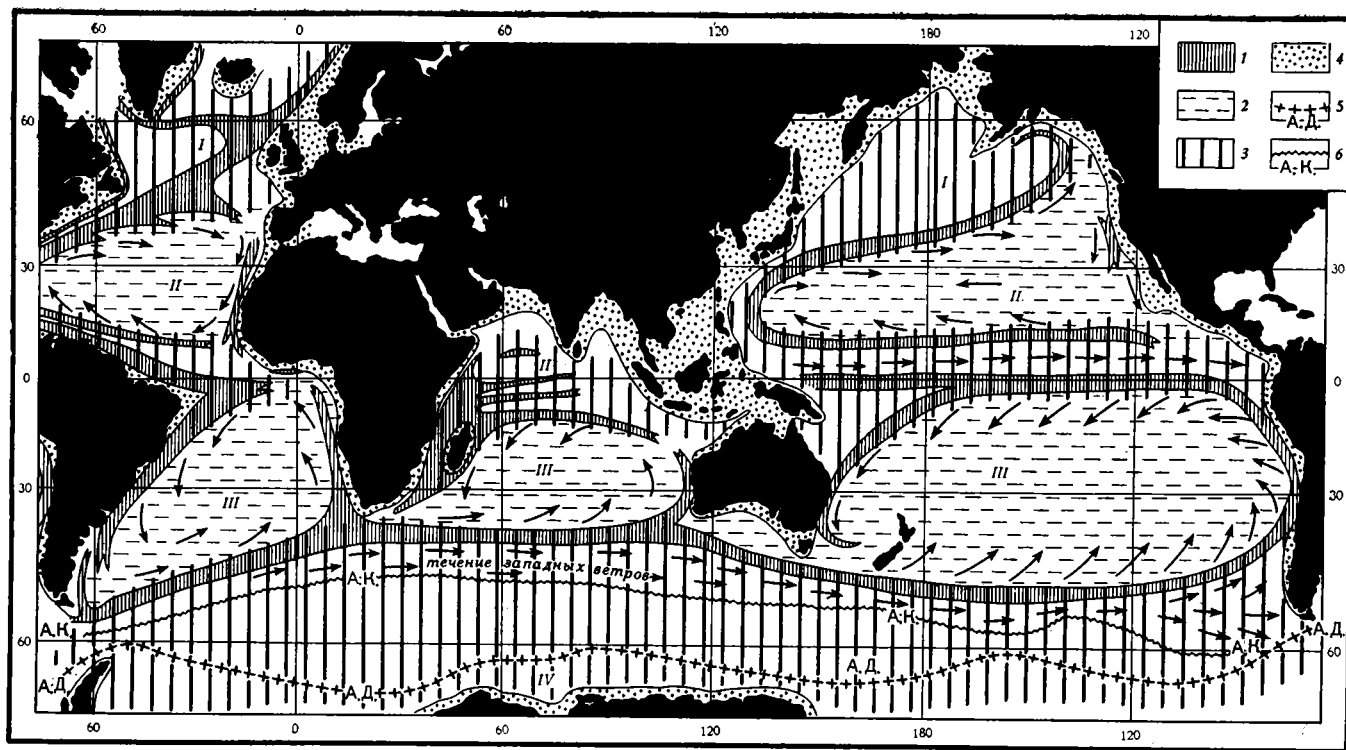
Однако диаграмма показывает и принципиально иной характер метаморфизации поровых вод, проявившийся в ряде скважин. На первой фазе метаморфизации фигуративные точки вод из них лежат в общем потоке вдоль линии OK—OK^I и в некоторых случаях переходят в треугольник хлоридного типа, но затем отклоняются в сторону вершины 2NaCl . В одном случае (скв. 104) фигуративная точка переходит даже в поле сульфатно-натриевого подтипа. Таким образом, здесь наблюдается обратная метаморфизация поровых вод. Анализ этого явления показал, что такой характер метаморфизации проявляется в скважинах, где отмечено понижение хлорности поровых вод (до 16,6‰ — скв. 104; 15,8‰ — скв. 241; 15,7‰ — скв. 186), а в ряде случаев — также изменение отношения Br/Cl . Все такие скважины расположены на шельфе или континентальном склоне. Для района вблизи скважин 102—104 ранее уже установлена субмаринная разгрузка пресных вод (Manheim, 1967). По-видимому, обратная метаморфизация поровых вод здесь связана с проникновением в морские осадки менее минерализованных вод континентальной ветви.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Совершенно отчетливо выяснилась длительная неизменность состава захороненной в донных отложениях океана и морей океанической (морской) воды. Это особенно отчетливо проявилось в центральных частях океанов и морей, свидетельствуя о неизменности состава океанической воды на длительном отрезке геологической истории и уж во всяком случае с мезозоя. Причиной отсутствия здесь вторичных процессов, изменяющих состав поровой воды в отложениях океана, видимо, следует считать то, что тонкодисперсные осадки, прежде чем быть захороненными, успевают приблизиться к состоянию равновесия с морской водой, а органическое вещество — или окислиться, или перейти в устойчивые формы.

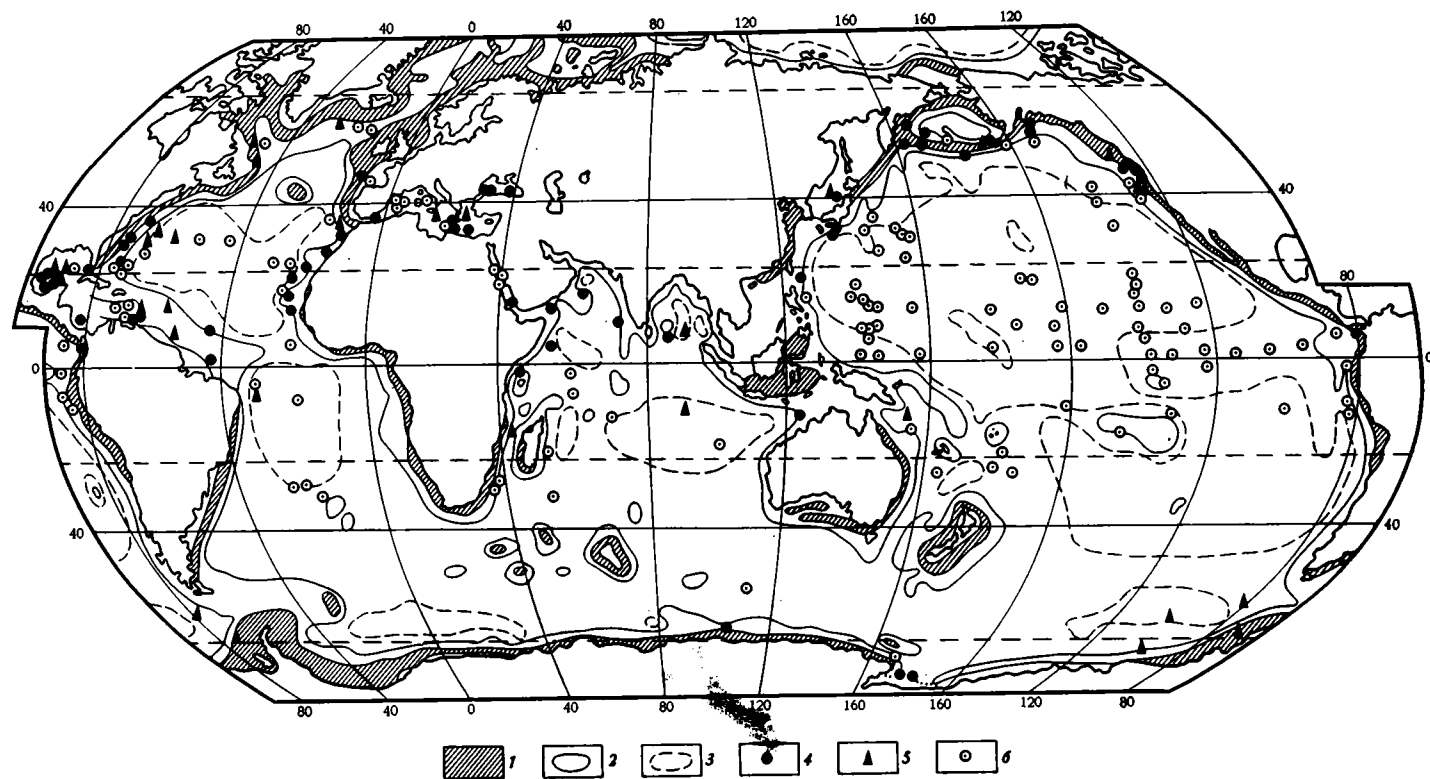
2. В областях с более быстрым накоплением осадков (по Ф. Манхейму и Ф. Сайлсу, скорость осадконакопления $>5 \text{ см}/1000 \text{ лет}$) наблюдаются изменения состава поровых вод в донных отложениях морей и океанов. Акад. Н. М. Страхов в последние годы отчетливо показал, что осадкообразование в океане теснейшим образом связано с динамикой океанических вод. Медленное осадкообразование свойственно центральному частям океана с их медленным циклоническим или антициклоническим движением океанической воды. На фиг. 4 воспроизводится карта динамики вод океана, заимствованная из работы Н. М. Страхова (1978), где показаны циркумконтинентальная зона и области, захватываемые циркулярными течениями, отвечающие максимальным скоростям накопления осадков в океане.

На фиг. 5 воспроизведена карта Л. А. Зенкевича распределения биомассы бентоса в Мировом океане, которая характеризует, в соответствии с «принципом Л. А. Зенкевича», количественную геохимию биогенных компонентов в океанских отложениях (Страхов, 1978). Как можно видеть из сопоставления этих двух карт, область максимального развития планктона и области циркумконтинентальная и циркулярных течений в океане (по Н. М. Страхову) хорошо совпадают. На фиг. 6 на карте океана нанесено местоположение скважин, пробуренных по проекту

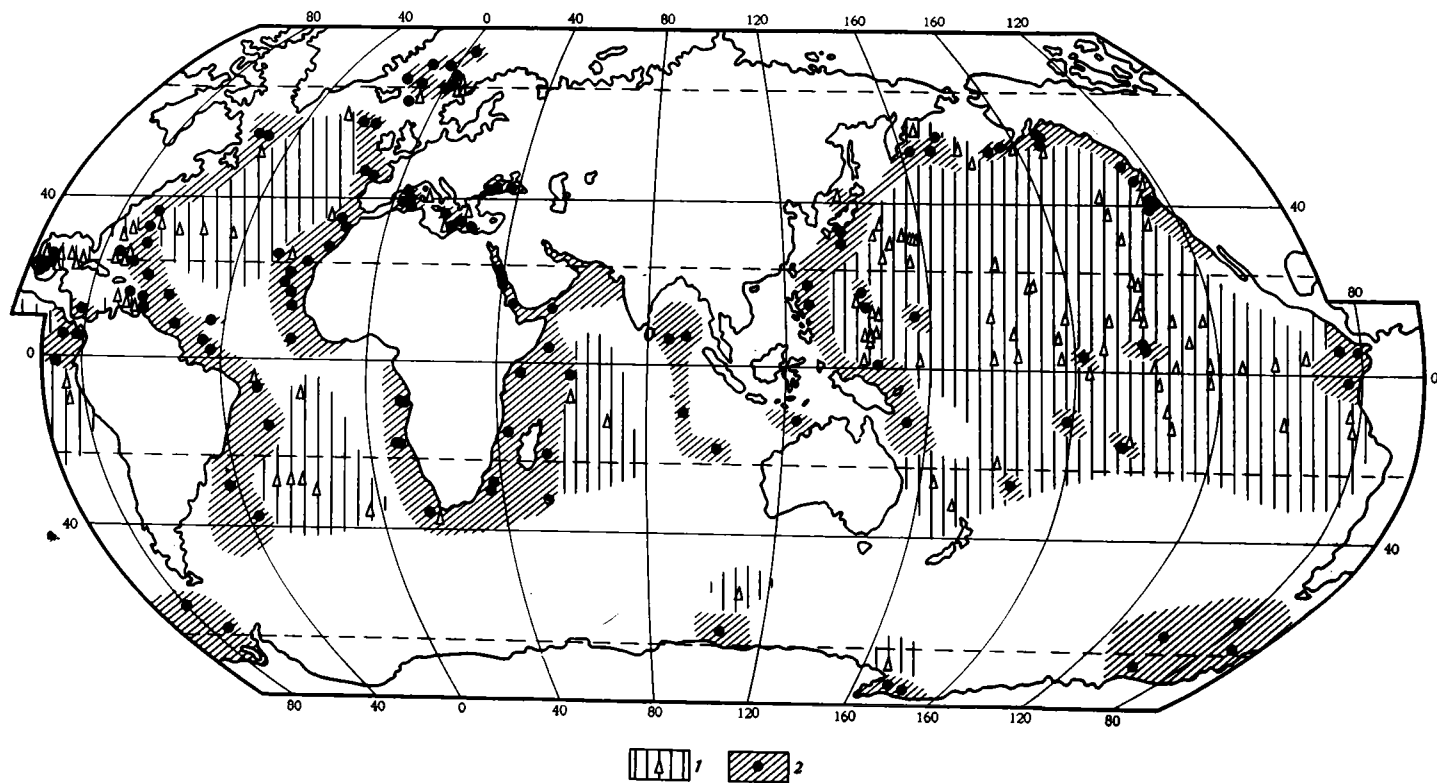


Фиг. 4. Гидродинамический режим верхнего слоя океанской воды (по Н. М. Страхову, 1978)

1 — циркулярные течения; 2 — гидродинамически малоподвижные зоны; 3 — гидродинамически активные зоны; 4 — циркумконтинентальная зона; 5 — антарктическая дивергенция; 6 — антарктическая конвергенция; I, IV — халистазы циклонические; II, III — халистазы антициклонические; стрелки — направление течений



Фиг. 5. Связь содержаний $\text{SO}_4^{=}$ в поровых водах осадков океана с распределением биомассы бентоса
 Биомасса бентоса в г/м^2 (по Л. А. Зенкевичу и др., 1971): 1 — 10—50; 2 — 1,0—10; 3 — <1,0. Среднее содержание $\text{SO}_4^{=}$ в поровых водах скважин, г/кг : 4 — ≤ 1 ; 5 — 1—2; 6 — ≥ 2



Фиг. 6. Схематическая карта химических типов поровых вод осадков океана, составленная по данным Initial Report ..., 1968—1977
 1 — область сохранения сульфатного типа поровых вод, 2 — область распространения метаморфизованных поровых вод хлоридного типа

глубоководного бурения «Гломар-Челленджер». Особым знаком выделены скважины, в которых отмечено развитие процессов изменения захороненной морской воды. Как можно видеть из этой карты, скважины, в которых отмечены такие изменения, располагаются вокруг континентов в циркумконтинентальной зоне Н. М. Страхова, тогда как скважины, в которых морская вода осталась неизменной,— в областях океана, которые отличаются, по Н. М. Страхову, низкой гидродинамической подвижностью и, соответственно, низкими скоростями осадконакопления и низким содержанием органического вещества.

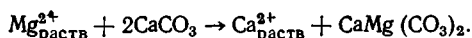
Иными словами, состав поровых вод является хорошим подтверждением справедливости представлений акад. Н. М. Страхова о параметрах, определяющих осадконакопление в морях и океанах, и может указывать на относительную древность современной циркуляции водных масс океана.

3. Опираясь на эти данные, мы можем полагать, что в донных отложениях океанов и морей протекает ряд процессов, различающихся по их скорости. Наиболее «быстрый» из них — процесс катионного обмена. Как показали наблюдения Т. В. Левшенко, изучавшей изменение состава поглощенных оснований во взвеси по мере ее опускания в Черном море, при толще воды 2050 м взвесь успевает прийти в равновесие с катионным составом морской воды.

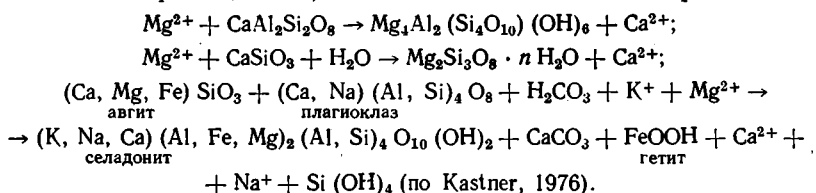
4. Следующим по скорости из обнаруженных процессов, протекающих в донных отложениях морей и океанов, является биохимический процесс сульфат-редукции. Развитие этого процесса определяется восстановительными условиями в донных отложениях океана, которые в свою очередь определяются количеством и составом захороненного органического вещества. Нами рассчитано по данным, опубликованным рядом авторов (Initial Reports..., 1968—1977), среднее содержание иона SO_4^{2-} в поровых водах отложений, вскрытых скважинами. При этом мы отбрасывали верхние 10 м, для которых можно полагать относительно легкий обмен с придонной водой. Были выделены следующие градации содержания SO_4^{2-} : <1 , $1-2$ и >2 г/кг. Эти данные нанесены на карту продуктивности бентосных организмов Л. А. Зенкевича (см. фиг. 5), приведенную Н. М. Страховым в одной из его последних работ (1978) и характеризующую обогащенность осадка органическим веществом, создающим восстановительные условия. Как можно видеть из этой карты, низкое содержание SO_4^{2-} в поровых водах совпадает с зоной восстановительных условий в морских осадках, намеченных в свое время Н. М. Страховым (1972). Эта категория процессов в донных отложениях теснейшим образом связана с условиями осадконакопления в морских бассейнах и интенсивностью развития в них жизни как в поверхностной зоне водной толщи, так и в бентосной. Развитие процесса сульфат-редукции не только снижает содержание сульфат-иона в поровой воде, осуществляя первую фазу метаморфизации, но и подготавливает поровую воду к переходу в хлоридный тип. Одновременно эти процессы ведут к образованию таких минералов, как гидротроилит, пирит и др.

5. Следующая группа процессов, приводящих к направленному изменению состава поровых вод, тоже связана с условиями осадконакопления, охарактеризованными Н. М. Страховым. Эти процессы характеризуются гораздо меньшей скоростью, но также приводят к перемене химического типа поровой воды. Это — процессы взаимодействия поровой воды с веществом осадка, его минералами. Судя по многим данным, они достаточно разнообразны, но могут быть сведены к двум основным группам: взаимодействию и обмену кальция минералов на магний раствора или кальция осадка на натрий раствора. Гораздо менее изучен обмен кальция минералов на калий раствора, хотя аутигенные вторичные калиевые минералы в морских осадках хорошо известны. Как можно было видеть, первоначально, пока значительную роль играет катионный

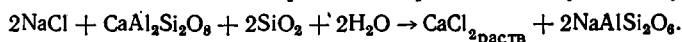
обмен, развивается обмен на Na и Mg раствора. Затем, по мере длительного сосуществования осадка с морской водой, в силу входит магниевый обмен, который, как показывают наблюдения, является широко распространенной реакцией в осадочной оболочке Земли и связан с малой устойчивостью иона магния в растворе в присутствии кальциевых минералов (Валяшко, Власова, 1975). Легче всего осуществляются процессы взаимодействия с карбонатом кальция:



К этой же категории процессов относятся и процессы взаимодействия магния морской воды с кальциевыми силикатами и алюмосиликатами с образованием хлоритов, слюд, цеолитов и глинистых минералов:



Эти процессы изучались и изучаются у нас в Лаборатории (Н. К. Власова, М. Г. Валяшко) и сведены в диссертации Н. К. Власовой (1978). К аналогичным результатам пришел Д. Бишоф, изучавший взаимодействие морской воды с базальтами (Bischoff, Dickson, 1975). Им совершенно отчетливо зафиксирован обмен $\text{Ca}_{\text{базальта}}$ на Mg^{2+} раствора морской воды. Обмен $\text{Ca}_{\text{пород}}$ на Na^+ раствора также констатируется по данным анализа поровых вод. Это явление обнаружено главным образом для проб, у которых почти весь магний оказался извлеченным из раствора. Ф. Манхейм и Ф. Сайлс, разбирая данные на точках 214, 216 и 217 в Индийском океане, изображают процесс следующим уравнением:

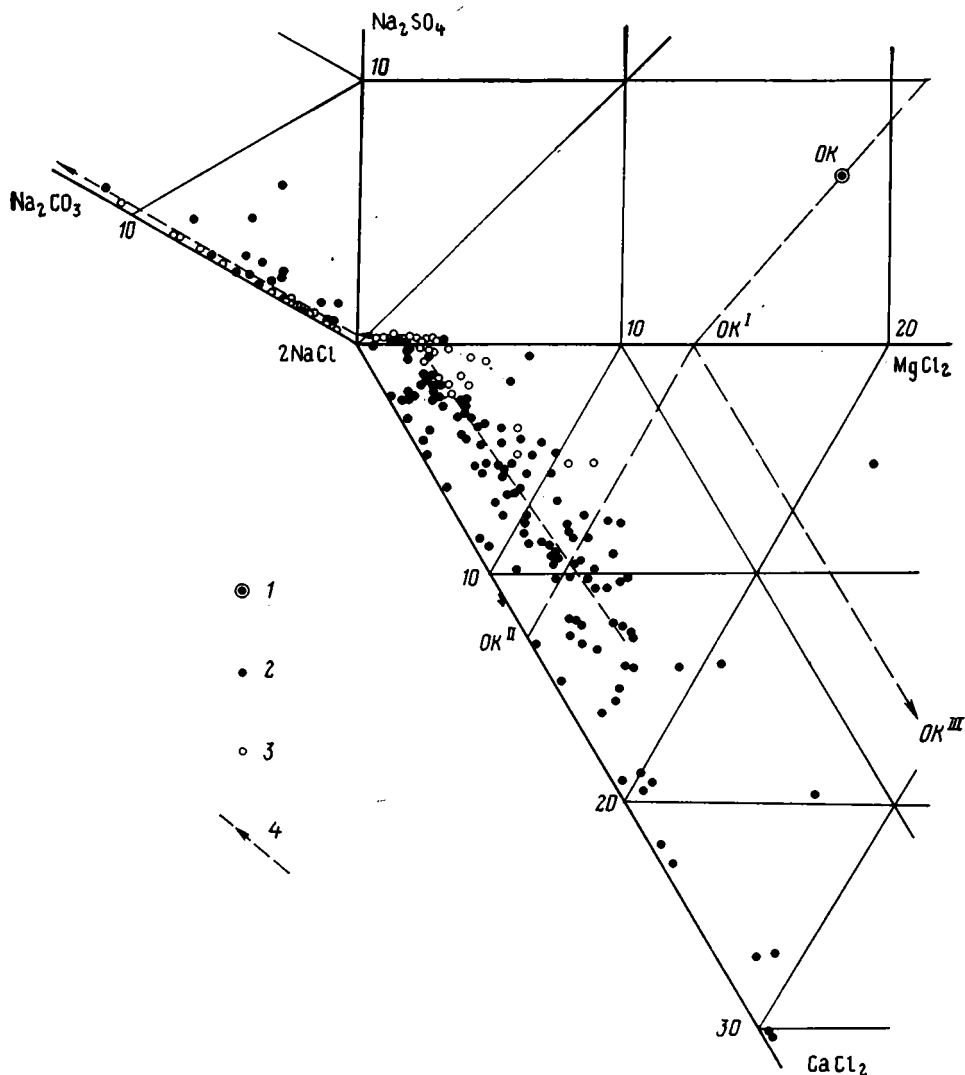


Обе группы процессов приводят к прямой метаморфизации поровых вод.

Карта (см. фиг. 6) показывает широкое развитие процессов прямой метаморфизации в отложениях океана. Воды хлоридного типа практически повсеместно обнаружены в глубине осадочных толщ приконтинентальной области. Ярким подтверждением вторичного, диа-катагенетического происхождения хлоркальциевых вод является то, что они в областях с высокими скоростями седиментации обнаружены в очень молодых осадках, вплоть до голоцен-верхнеплейстоценовых (скв. 180, Алеутский желоб, $V_{\text{седим}} > 1 \text{ м/1000 лет}$), для времени образования которых достоверно известен сульфатно-магниевый тип вод океана.

Во всех рассмотренных случаях система донный осадок — поровая вода оставалась закрытой. Иначе развиваются процессы изменения состава поровых вод в тех случаях, когда в осадки проникают «чужие» воды, большей частью континентального генезиса и более низкой минерализации. В первую фазу минерализации это ведет к перемещению фигуративной точки вдоль стороны $2\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$, приближая ее к стороне $2\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (ст. 48 — Черное море, скв. 104 — Атлантический океан), с переходом поровой воды в сульфатно-натриевый подтип и далее в карбонатный тип (ст. 48). В этих случаях развиваются процессы обратной метаморфизации.

Мы рассмотрели направление изменения состава морской воды после ее захоронения в донных отложениях и наметили общие тенденции его развития. И хотя не всегда пока что можно описать точным уравнением происходящие процессы, но направление их развития выявлено достаточно отчетливо. Это дает основание полагать, что при формировании так называемых седиментационных вод морской ветви, т. е. вод, захоро-



Фиг. 7. Подземные воды осадочных толщ морского генезиса

1 — фигуративная точка океанической воды (OK); 2 — фигуративные точки подземных вод Западно-Сибирской низменности (1—Сг); 3 — фигуративные точки подземных вод майкопской серии Западно-Кубанского прогиба (N_1); 4 — направление перемещения фигуративных точек при обратной метаморфизации

ненных в осадочных морских отложениях, наиболее вероятно проявление вод хлоридного типа (Валяшко, 1962), фигуративные точки которых расположены на диаграмме в хлоридном треугольнике вдоль линии OK^I-OK^{II} и несколько правее ее. В тех случаях, когда система осадочная порода — поровая вода перестает быть закрытой и к этим водам получают доступ континентальные воды зоны активного обмена, фигуративные точки состава вод будут перемещаться в треугольник $2NaCl-OK^I-OK^{II}$. По мере усиления такого воздействия фигуративные точки вод могут достичь вершины $2NaCl$ и далее переместиться в треугольник карбонатного типа. При сохранении восстановительных условий фигуративная точка будет перемещаться к вершине $NaHCO_3$ вдоль линии $2NaCl-NaHCO_3$; если же условия сменяются на окислительные, фигуративная точка этих вод может переместиться внутрь этого треугольника за счет обогащения воды сульфатом натрия.

На фиг. 7 показан участок объединенной диаграммы химического состава природных вод, на которую нанесены фигуративные точки состава морских отложений (Сг и I) Западно-сибирской низменности и Западного Предкавказья (N_1)⁴. Как можно видеть, фигуративные точки состава этих вод расположены именно в ожидаемых участках диаграммы, свидетельствуя о правильном понимании сути происходящих изменений химического состава вод морской ветви после ее захоронения в донных отложениях при образовании седиментационных вод морской ветви на континентах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкие исследования, проведенные в последние годы главным образом советскими и американскими учеными по изучению геохимии поровых вод морей и океанов, выявили ряд чрезвычайно важных закономерностей, главными из которых являются:

1. Тесная связь процессов изменения химического состава поровых вод океана с условиями осадкообразования, причем очень убедительно подтверждена справедливость точки зрения акад. Н. М. Страхова на определяющие его параметры.

2. Использование для анализа процессов изменения химического состава поровых вод океана естественной классификации природных вод, химической диаграммы как объективного метода исследования и учения о метаморфизации природных вод показало, что все изменения химического состава морской воды после ее захоронения в осадках являются частным случаем геохимического развития земных вод, что очень много дает для познания его законов.

3. Установленная в результате этого изучения преимущественная метаморфизация состава морской воды после ее захоронения в прямом направлении с образованием хлоридного типа вод является процессом теоретически ожидавшимся и хорошо известным для морской ветви на континентах. Изучение этих процессов в поровых водах осадков современных океанов позволило проследить и уточнить все стадии этого процесса и подтвердило справедливость объяснения их образования в морских отложениях на континентах. Одновременно установлено широкое распространение вод хлоридного типа в отложениях областей океанов, примыкающих к континентам, как продуктов изменения химического состава морской воды.

4. Установленные случаи метаморфизации морской воды после ее захоронения в осадках в обратном направлении в областях, где система становится открытой, подтвердили правильность понимания этого процесса и трактовки появления вод карбонатного типа в морских отложениях континентов как одного из звеньев единой цепи превращений:

карбонатный тип $\rightleftharpoons$ сульфатный тип $\rightleftharpoons$ хлоридный тип

5. Эти исследования позволили поднять на новую ступень наши знания в области геохимии земных вод, что открывает перед наукой новые возможности предвидения.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 3.
Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., Изд. МГУ, 1962.
Валяшко М. Г. О роли морской воды в формировании вод осадочной оболочки.— Геохимия, 1962, № 2.
Валяшко М. Г. О постоянстве состава воды мирового океана.— Вестн. МГУ. Геология, 1963, № 1.

⁴ Авторы выражают благодарность И. К. Жеребцовой и З. Д. Юдиной за представленную сводку данных по подземным водам Западно-Сибирской низменности.

- Валашко М. Г. Эволюция химического состава воды океана.— В сб.: История мирового океана. М., «Наука», 1971.
- Валашко М. Г., Власова Н. К. О путях формирования хлоркальциевых рассолов.— Геохимия, 1965, № 1.
- Валашко М. Г., Власова Н. К. Устойчивость солей магния в растворах морского происхождения и ее геохимическое значение.— Вестн. МГУ. Геология, 1975, № 4.
- Валашко М. Г., Гурский Ю. Н. Новые данные о химическом составе иловых вод Черного моря.— В сб.: Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. Киев, «Наукова думка», 1974.
- Валашко М. Г., Гурский Ю. Н. Закономерности формирования химического состава иловых вод Черного моря.— В сб.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука», 1977.
- Валашко М. Г., Гурский Ю. Н. и др. Физико-химические характеристики осадков, биогенные элементы и бор в иловых водах северо-западной части Тихого океана, вып. 4. М., Изд. МГУ, 1973.
- Валашко М. Г., Поливанова А. И. и др. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1965.
- Вернадский В. И. История минералов Земной коры. Т. II. История природных вод, ч. I, вып. III. Л., 1936.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.
- Витвицкая И. В., Гурский Ю. Н., Левшенко Т. В. Катионный обмен в системе осадок— иловая вода при диагенезе донных отложений северо-восточной части Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 3.
- Власова Н. К. Экспериментальное изучение процесса метаморфизации растворов морского галогенеза карбонатами и силикатами кальция.— Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1978.
- Горбунова З. Н. Глинистые минералы в кайнозойских осадках Индийского океана.— Океанология, 1977, т. 17, № 6.
- Гурский Ю. Н. Закономерности распределения бора и иода в системе осадок— иловая вода при диагенезе современных морских отложений (Черное море) и роль органического вещества в этом процессе.— Автореф. канд. дис. М., МГУ, 1969.
- Гурский Ю. Н. Химический состав иловых вод Каспийского моря.— В сб.: Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород. Киев, «Наукова думка», 1974.
- Дроздова Т. В., Гурский Ю. Н. Условия сохранности хлорофилла, феофитина и гуминовых веществ в отложениях Черного моря.— Геохимия, 1972, № 3.
- Зенкевич Л. А., Филатова З. А. и др. Количественные распределения зообентоса в Мировом океане.— Бюл. МОИП. Отд. биол., 1971.
- Крюков П. А. Горные, почвенные и иловые растворы. М., «Наука», 1971.
- Курнаков Н. С. Метаморфизация рассолов Крымских соляных озер.— Зап. Всеросс. Минералог. о-ва. 2 сер., 1896, т. 34.
- Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. Аутигенные цеолиты в осадочном чехле Мирового океана.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 6.
- Полякова Л. Д., Гурский Ю. Н. Органическое вещество в иловых водах восточной части Черного моря.— Вестн. МГУ. Геология, 1974, № 5.
- Потапова Л. И., Гурский Ю. Н. Процесс преобразования органического вещества Черного моря по данным люминесцентно-микроскопического изучения осадков.— Геохимия, 1972, № 8.
- Страхов Н. М. О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений.— Литол. и полезн. ископ., 1963, № 1.
- Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.
- Страхов Н. М. Проблемы геохимии океанского литогенеза. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М. «Принцип соответствия» Л. А. Зенкевича и его значение для теории океанского осадкообразования.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 4.
- Черткова Л. В., Гурский Ю. Н. Состав углеводородных газов в донных отложениях Черного моря на разрезе Херсонес-Босфор.— Литол. и полезн. ископ., 1974, № 5.
- Шишкина О. В. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря.— В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., «Наука», 1959.
- Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972.
- Bischoff J. L., Dickson F. W. Seawater—basalt interaction at 200°C and 500 bars: Implication for origin of sea-floor heavy—metal deposits and regulation of seawater chemistry.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1975, v. 25, No. 3.
- Gieskes J. M. Chemistry of interstitial waters of marine sediments.— Ann. Review of Earth and Planet. Sci., 1975, v. 3.
- Gieskes J. M., Kastner M., Warner T. B. Evidence for extensive diagenesis, Madagascar Basin, Deep Sea Drilling Site 245.— Geochim. et Cosmochim. acta, 1975, v. 39, No. 10.
- Hawkesworth C. J., Elderfield H. The strontium isotopic composition of interstitial waters from sites 245 and 336 of the Deep-Sea Drilling Project.— Earth and Planet. Sci. Lett., 1978, v. 40, No. 3.
- Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project, 1968—1977, v. 1—41.
- Kastner M. Diagenesis of basal sediments and basalts of sites 322 and 323, leg 35, Bellingshausen abyssal plain.— Initial Reports of DSDP, 1976, v. 35.

- Lawrence J. R., Gieskes J. M., Broecker W. S.* Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore waters and the alteration of layer II basalts.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1975, v. 27, No. 1.
- Manheim F. T.* Evidence for submarine discharge of water on the Atlantic continental slope of the southern United States, and suggestions for further search.— *Transactions N. Y. Acad. Sci.*, 1967. Ser. II, v. 29, No. 7.
- Manheim F. T., Sayles F. L.* Composition and origin of interstitial waters of marine sediments, based on deep-sea drill cores.— *The Sea*, 1974, v. 5.
- McDuff R. E., Gieskes J. M.* Calcium and magnesium profiles in DSDP interstitial waters: diffusion or reaction? — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1976, v. 33, No. 1.
- Nissenbaum A., Presley B. J., Kaplan I. R.* Early diagenesis in a reducing fiord, Saanich Inlet, British Columbia. I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1972, v. 36, No. 9.
- Perry E. A., Gieskes J. M., Lawrence J. R.* Mg, Ca and O^{18}/O^{16} exchange in the sediment—pore water system, Hole 149, DSDP.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1976, v. 40, No. 4.
- Presley B. J., Kaplan I. R.* Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial waters of nearshore sediments.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1968, v. 32, No. 10.
- Sayles F. L., Manheim F. T.* Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: results from the Deep-Sea Drilling Project.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1975, v. 39, No. 1.
- Seyfried W. E., Shanks W. S., Dibble W. E.* Clay mineral formation in DSDP Leg 34 basalt.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1978, v. 41, No. 3.
- Soarfe C. M., Smith D. G. W.* Secondary minerals in some basaltic rocks from DSDP Leg 37.— *Canadian J. Earth Sci.*, 1977, v. 14, No. 4, pt. 2.

МГУ,
Москва

Дата поступления
5.IV.1979

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В РАННЕМ ДИАГЕНЕЗЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ**

И. И. ВОЛКОВ

Показано, что если на стадии седиментогенеза распад и минерализация органического вещества происходят в присутствии кислорода аэробным путем, то в диагенезе основная масса органического вещества (более 90% от общего) минерализуется по схеме анаэробного распада в восстановительных условиях и основным процессом здесь является бактериальная сульфатредукция. Описываются процессы аэробного и анаэробного распада, изменения группового и элементного состава органического вещества, судьба продуктов минерализации его в раннем диагенезе донных отложений.

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 минеральной и органической компонент, 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 составляющая 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_{1, 2}).

**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, 1978₁). 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, и потому состав органического вещества, поступающего на дно водоемов, отличается от состава исходного вещества планктона. В количественном выражении дна достигает только 3—8% органического вещества (1—3 млрд. т $C_{орг}$) от общего количества (21,1 млрд. т $C_{орг}$), продуцируемого в океане и приносимого с суши. В ходе седиментогенеза в составе органического вещества уменьшается содержание практически всех компонентов группового состава, свойственных живому планктону: белков (и белковоподобных веществ), аминокислот, углеводов, липидов. Это уменьшение компенсируется ростом содержания в составе органического вещества продуктов его гумификации: гуминовых и фульвовых кислот и нерастворимых гуминов.

Разложение групп органического вещества в седиментогенезе происходит с различной скоростью. Наиболее резко это замечается на содержании белковой составляющей, наименее — у углеводов. Вещества липидной природы занимают промежуточное положение. Представления о степени изменения группового состава органического вещества в седиментогенезе дает табл. 1, составленная по средним данным Е. А. Романкевича (1977).

В ходе осадкообразования не остается неизменным и элементный состав органического вещества (табл. 2). Вслед за Ф. Рихардсом (Richards, 1965) для описания процессов как аэробной, так и анаэробной минерализации органического вещества применяется так называемая стехиометрическая модель, основывающаяся на среднем составе планктона:

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

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

Вышеприведенные 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 реакции первого порядка. В отличие от существующих до настоящего времени умозрительных заключений скорости аэробной и анаэробной минерализации сопоставимы (Краусе, 1959). По данным Б. А. Скопинцева (1976), интенсивность аэробной минерализации только на 10—15% больше, чем в отсутствие кислорода, да и то только в начальный период опытов (два 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, затрудняющие ее использование. Давно замечено, что С-, N- и P-составляющие органического вещества проявляют различную устойчивость в процессах минерализации органического вещества. В ходе седиментации разложение взвешенного органического вещества происходит в направлении его обогащения углеродом и обеднения азотом и особенно фосфором. По данным Б. А. Скопинцева (1950), в составе органического вещества взвеси содержание фосфора убывает в 3 раза быстрее, чем азота. Существует мне-

Таблица 1

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

Группы органического вещества	Содержание, % от ОВ				
	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 сахарады*	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 их содержания.

Таблица 2

Элементный состав некоторых организмов*

Организмы	Содержание, % от сухого веса				Содержание, % от органического вещества			Весовое отношение		Атомное отношение при R=1		
	зола	C	N	P	C	N	P	C/P	C/N	C	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	1
Перидиниевые водоросли	5,2	33,49	4,61	0,57	35,3	4,9	0,6	58,8	7,3	155	18,4	1
Копеподовый зоопланктон	10,1	45,52	9,96	1,03	50,6	11,1	1,1	44,2	4,6	121	22,6	1
Бактерии	5,5	50,4	12,3	—	53,3	13,0	—	—	4,1	—	—	—
Бентос	9,14	51,55	12,32	—	56,7	13,6	—	—	4,2	—	—	—

* По О. К. Бордовскому (1964) с добавлениями.

ние, что на глубинах более 200 м в осадках вообще нельзя ожидать накопления заметных количеств органического фосфора (Богданов и др., 1971; Романкевич, 1977). По данным Е. А. Романкевича (1977), полученным при изучении взвеси, с глубиной отбора проб отношения N/C и P/C уменьшаются, причем отношение P/C уменьшается в 1,5—2 раза быстрее по сравнению с N/C. Все эти факты говорят о более интенсивной минерализации и деструкции фосфорных и азотных составляющих органического вещества в сравнении с углеродом.

В силу указанных причин органическое вещество, попадающее на дно и участвующее затем в диагенетических окислительно-восстановительных процессах, изменено тем более, чем большее время занимает процесс седиментации. Поскольку при процессах седиментации в морской воде происходит минерализация и преимущественный выход из органического вещества соединений P и затем N, 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. С поправкой на минерализацию в наддонной воде для органического вещества таких осадков принимается следующий состав: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_9(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0,2-0,7}$ (Almgren et al., 1975). 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, захоранивается 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

Существенно иначе соотносятся аэробная и анаэробная минерализация органического вещества в толще осадков. Здесь основная масса органического вещества претерпевает распад в анаэробных условиях. Причина этого — неравномерное распределение органического вещества в осадках океана (табл. 3).

Данные табл. 3, взятой нами из работы Д. Е. Гершановича и др. (1974), наглядно демонстрируют неравномерное распределение процентных содержаний и особенно 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 места не имеют. Эти осадки сохраняют окислительную обстановку на всю исследованную толщу; величина Eh их изменяется мало и остается предельно высокой: $+0,5—0,6$ в (Розанов и др., 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). Эти осадки, кроме того, в твердой фазе имеют большой резерв активного кислорода, связанного в соединениях четырехвалентного марганца. В этих условиях минерализация органического вещества происходит по схеме аэробного распада.

Имеющиеся в настоящее время фактические данные показывают, что нижним пределом содержания $C_{орг}$, выше которого в осадках океана начинаются диагенетические восстановительные процессы, может быть принято 0,5% (Волков и др., 1973; Rozanov, 1979). При более высоких концентрациях органического вещества в осадках наблюдаются уже следы начала восстановительных процессов, показывающие, что кисло-

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

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь, км ²	Средняя мощность голоценового слоя осадков, м	Среднее содержание $C_{орг}$, %	Масса в осадках $C_{орг}$, т
Шельф	26,7 · 10 ⁶	0,8	0,7	22,4 · 10 ¹⁰
Материковый склон и его подножие	76,5 · 10 ⁶	1,5	1,3	195,0 · 10 ¹⁰
Ложе океана	257,0 · 10 ⁶	0,05	0,3	5,4 · 10 ¹⁰

род в иловой воде, а также и в активной форме (соединения четырехвалентного марганца) в осадках отсутствует. Спорадически в отдельных слоях толщи отложений появляются следы деятельности анаэробных сульфатредуцирующих бактерий — небольшие количества восстановленных соединений серы — производных бактериального H_2S . В осадках морей (Средиземное, Тирренское) и океана (Индийский) восстановительный процесс иногда наблюдается и при меньших концентрациях $C_{орг}$ (Волков и др., 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 содержания его. В осадках с концентрацией $>1\%$ $C_{орг}$, 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 $\sim 9\%$ общей массы осадочного материала, поступающего на дно, а масса органического вещества составляет здесь $\sim 2,5\%$ общей массы его, захораниваемой в осадках (см. табл. 3). По данным Е. А. Романкевича (1977), в осадках центральных частей ложа океанов захоранивается в Тихом $\sim 3,2\%$, в Атлантическом $\sim 13\%$ $C_{орг}$ общего их количества, погребяемого в осадках океанов.

Все эти оценки имеют приближенный и ориентировочный характер главным образом из-за недостаточной надежности абсолютных скоростей осадкообразования в пелагиали океанов (Страхов, 1978). 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.

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-химических условий среды (режим Eh и pH); не происходит в результате распада органического вещества и каких-либо заметных изменений в химическом составе иловых вод пелагических окисленных осадков. Невысокое содержание органического вещества и его крайняя 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).

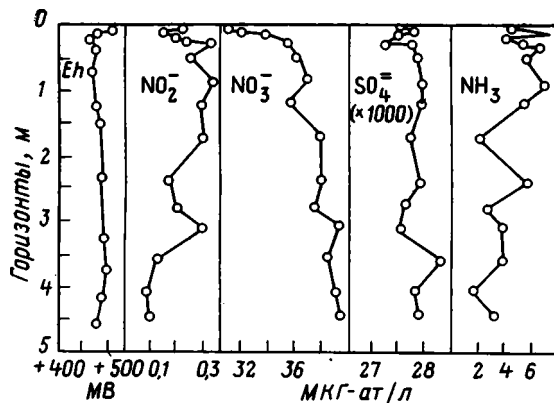
В условиях окислительного диагенеза органическое вещество изменяется и сгорает под воздействием свободного кислорода иловой воды и активного кислорода твердой фазы осадков, не оставляя заметных следов ни в составе иловых вод, ни тем более в твердой фазе осадков. По мнению Е. А. Романкевича (1976), в толще окисленных осадков ложа океана органическое вещество показывает глубокую стадию преобразования. В групповом составе органического вещества преобладают гуминовые кислоты, а в нижних горизонтах колонок исчезают и они, превращаясь в нерастворимые гумины. Белковоподобные соединения присутствуют в следовых количествах только в поверхностном слое осадков (0—5 см). Связанные аминокислоты присутствуют во всей толще осадков. По всей вертикали окисленных осадков присутствуют углеводы; в их составе доминируют (92—96%) водонерастворимые полисахариды. В составе липидов преобладают малополярные, полярные почти отсутствуют.

Следует заметить, что сравнительное постоянство группового состава органического вещества по вертикали (кроме белковоподобных соединений) пелагических осадков наблюдается на фоне значительного уменьшения содержания его с глубиной в толще осадков. Это уменьшение наиболее резко выражено в самых верхних слоях (5—10 см), иногда продолжается до 50 см. Сравнение содержания $C_{орг}$ в поверхностном слое со средневзвешенным 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).

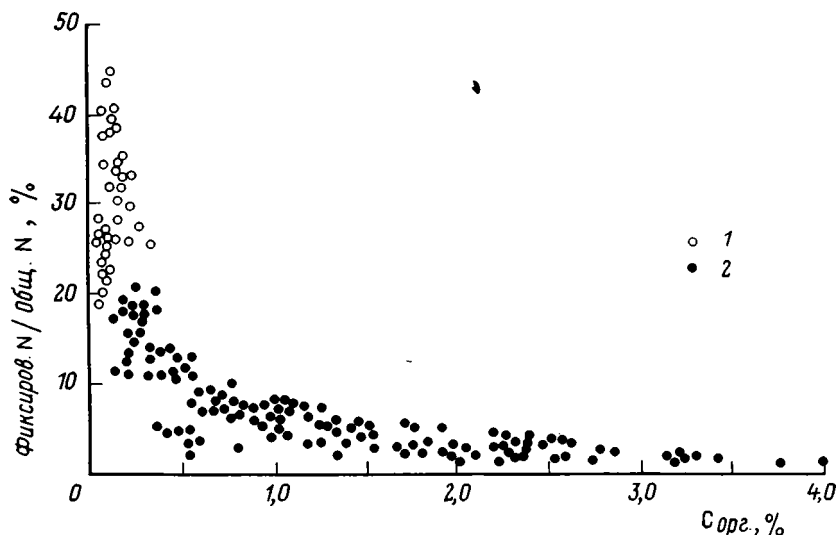
В окислительной среде пелагических осадков океана при аэробном разложении органического вещества конечными продуктами являются двуокись углерода, фосфат- и нитрат-ионы. Представляется интересным проследить их судьбу в условиях пелагических осадков и иловых вод.

Выделяющаяся при разложении органического вещества углекислота прежде всего, поступая в иловую воду, 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 наблюдается обратный эффект — уменьшение щелочности иловых вод, сопровождаемое уменьшением величины pH. Детальное изучение этого эффекта и объяснение происходящих явлений проведены С. В. Бруевичем (1973). По мнению С. В. Бруевича, причинами понижения щелочного резерва являются кислая природа гидратированной двуокиси марганца и адсорбция карбонатного 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 свободной CO_2 , т. е. адсорбируется не ион 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 или ниже содержания в придонных водах (Валяшко и др., 1973; Волков и др., 1974; Berner, 1973).



Фиг. 1. Неорганические формы азота, сульфата, аммония и величина Eh в иловых водах колонки из центральной части Тихого океана (ст. 10132-1, глубина 5000 м) (Müller, 1975)



Фиг. 2. Аммоний в решетке глинистых минералов (фиксированный в % от общего азота) при различных содержаниях органического вещества в осадках континентального склона северо-западной Африки и центральных частей Тихого океана (Müller, 1975)

1 — Тихий океан; 2 — Атлантический океан

Интересные данные получены в последнее время по соединениям азота в пелагических окисленных осадках и иловых водах (Müller, 1975). 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 (фиг. 1). Присутствие нитратов в иловых водах окисленных осадков отмечалось и ранее, однако П. Мюллером впервые приводится систематический материал, позволяющий проследить динамику поведения соединений азота в толще окисленных осадков.

При исследовании 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 зави-

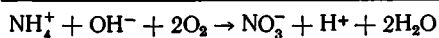
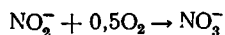
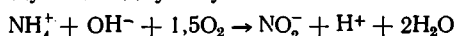
Характеристика различных типов иловых вод, содержащихся в осадках разного типа (Шишкина, 1972)

Характеристика химического состава иловых вод	Тип воды					
	«морской» $\text{Cl}-\text{Na}-\text{SO}_4-\text{Mg}$			хлоридно-щелочной*	хлоридно-натрий-кальциевый	морская вода над-донная
	тип вмещающих осадков				новоевксинские глины	
	океанические			морские		
	красные глины	известковые	глинистые	глинистые, диатомовые, обогащенные органическим веществом		
Общая минерализация, г/кг	35 280—303	35 282—306	35 275—300	35 249	15 266	35 293
Cl^-						
Br^-						
SO_4^{2-}	0,133—0,153	0,137—0,158	0,121—0,142	0,007	0,009	0,139
Cl^-						
Alk , мг-экв/кг	0,4—2,9	0,8—2,6	2,9—9,1	42,8	2,3	2,5
Na^+	0,553—0,570	0,560—0,581	0,561—0,574	0,559	0,468	0,555
Cl^-						
K^+	0,022—0,031	0,020—0,030	0,024—0,028	0,022	0,004	0,020
Cl^-						
NH_4^+ , мг/кг	0,5—3,0	0,3—3,9	3,6	52,0	91,7	0,5
Ca^{2+}	0,019—0,023	0,017—0,024	0,019—0,022	0,014	0,104	0,021
Cl^-						
Mg^{2+}	0,059—0,065	0,056—0,066	0,057—0,067	0,060	0,031	0,067
Cl^-						
Na^+	18—28	19—29	20—23	26	117	28
K^+						
Ca^{2+}	0,30—0,36	0,27—0,33	0,30—0,35	0,23	3,26	0,31
Mg^{2+}						

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

сит 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% (фиг. 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 как содержание фиксированного N, так и $N_{орг}$. Нитриты и нитраты в иловых водах появляются в результате окисления аммиака при участии бактерий-нитрификаторов по следующей двухступенчатой схеме:



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

В результате описанных процессов из минеральных форм биогенных элементов только соединения азота (аммоний) имеют во всей толще окисленных отложений содержание в иловых водах, в том числе и поверхностных горизонтов, более высокое, 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% и в некоторых случаях несколько более, 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 временную шкалу и абсолютные массы распадающегося органического вещества, это, по всей видимости, не так.

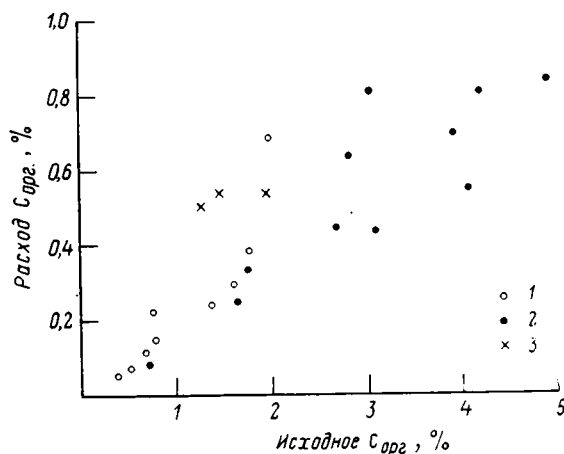
К оценке расхода органического вещества в ходе диагенетического распада существуют различные подходы. В первом — оценивается убыль содержания $C_{орг}$ или $N_{орг}$ в нижних горизонтах исследуемых осадков по сравнению с содержанием в поверхностном слое, принимаемым за исходное (Emery, Rittenberg, 1952; Старикова, 1956; Лисицын, 1955). 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 подход, предложенный Н. М. Страховым, основывается на определении затрат органического вещества, пошедшего на восстановление окисленных форм марганца, железа и серы в изучаемых осадках (Страхов, 1962, 1972, 1976; Бордовский, 1964; Розанов и др., 1976). Этот способ, учитывающий изменения в поступлении органического вещества во времени, более корректен. Однако и он не лишен недостатков, так как неприменим к окисленным пелагическим отложениям. Кроме того, он подразумевает стехиометрию в расходе органического вещества на восстановительный процесс, что, видимо, дает заниженные результаты.

Оба способа расчета расхода органического вещества в диагенезе осадков дают сравнительно близкие результаты. Так, по данным К. Емери 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), полученным методом Страхова, для осадков того же Берингова моря, 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 Прикалийфорнийского района открытого океана — от 10 до 20% $C_{орг}$ исходного содержания (Розанов и др., 1976).

Общая закономерность заключается в том, что абсолютный расход $C_{орг}$ в процентном выражении на восстановительные процессы в осадках



Фиг. 3. Расход углерода органического вещества на восстановительный процесс в диагенезе в зависимости от исходного содержания $C_{орг}$ в осадках Тихого океана и Берингова моря

Данные: 1 — (Страхов, 1972); 2 — (Розанов и др., 1976); 3 — (Бордовский, 1964)

тем выше, чем выше исходное содержание органического вещества. На графике (фиг. 3) нами приведены данные для восстановленных осадков Тихого океана, полученные Н. М. Страховым (1972), А. Г. Розановым и др. (1976), а также данные О. К. Бордовского (1964) для осадков Берингова моря. 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 следующие основные выводы (Бордовский, 1964; Романкевич, 1976, 1977).

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-м 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% общего органического

вещества. Содержание белковоподобных веществ изменяется мало, они в количествах 0,2—0,6% общего органического вещества присутствуют 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 C/N-отношения в составе органического вещества. Общей закономерностью распределения углеводов в колонках осадков является уменьшение их по вертикали. Наиболее резкое падение содержания углеводов происходит в 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 современных осадков связаны с именем С. В. Бруевича. Начиная с работ по изучению осадков Каспийского моря, выполненных в 30-х годах, 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 разбирать работы по изучению закономерностей распределения биогенных элементов в иловых водах, следует отметить, что наибольший вклад здесь внесен Е. Д. Зайцевой (1954, 1959), в том числе и совместно с С. В. Бруевичем (Бруевич, Зайцева, 1964). В результате проведенных исследований было установлено, что иловые воды даже поверхностных слоев осадков значительно обогащены биогенными элементами и растворенным органическим веществом по сравнению с наддонной морской водой, что степень обогащения в общем связана с содержанием органического вещества в твердой фазе осадков, что эти явления объясняются распадом и деструкцией органического вещества осадков в анаэробной среде.

При изучении метаморфизации основного солевого состава было выяснено, что основным процессом, ответственным за изменения, происходящие в ходе диагенетического превращения иловых вод, является процесс бактериальной сульфатредукции. Была обнаружена хорошо выраженная взаимосвязь возрастания щелочного резерва иловых вод и интенсивности уменьшения сульфата, расходуемого при восстановлении органическим веществом по реакции, приведенной на стр. 3. Возрастание общей щелочности (следовательно, и концентрации CO_3^{2-} иона 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.

В последние годы выполнен ряд работ, позволяющих глубже проникнуть в механизм аэробной 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. Было установлено, что бактериальная редукция сульфатов хорошо описывается уравнением реакции первого порядка с константой $K_1 = 0,89 \cdot 10^{-2}$ сутки⁻¹. В начальный период при избытке сульфатов и органического вещества сульфатредукция подчиняется уравнению реакции нулевого порядка с константой $K_0 = 3,2 \cdot 10^{-2}$ ммоль SO_4^{2-} л⁻¹ сутки⁻¹. При избытке органического вещества переход от реакции нулевого порядка в реакцию первого порядка происходит при уменьшении концентрации SO_4^{2-} до 2 ммоль/л (~ 180 мг/л SO_4^{2-}) (Bagander, 1977; Hallberg et al., 1976). Эти данные хорошо совпадают с результатами ранее выполненного изучения скоростей сульфатредукции в лабораторных экспериментах; обзор их 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 для NH_4^+ $K_1 = 0,29 \cdot 10^{-2}$ сутки⁻¹, для PO_4^{3-} $K_1 = 1,9 \cdot 10^{-2}$ сутки⁻¹. Как и для реакции образования сероводорода в начальный период (70—100 суток для N, 15—20 суток для P), реакции их минерализации имеют псевдонулевой порядок (Hallberg et al., 1976; Engvall, 1978; Holm, 1978).

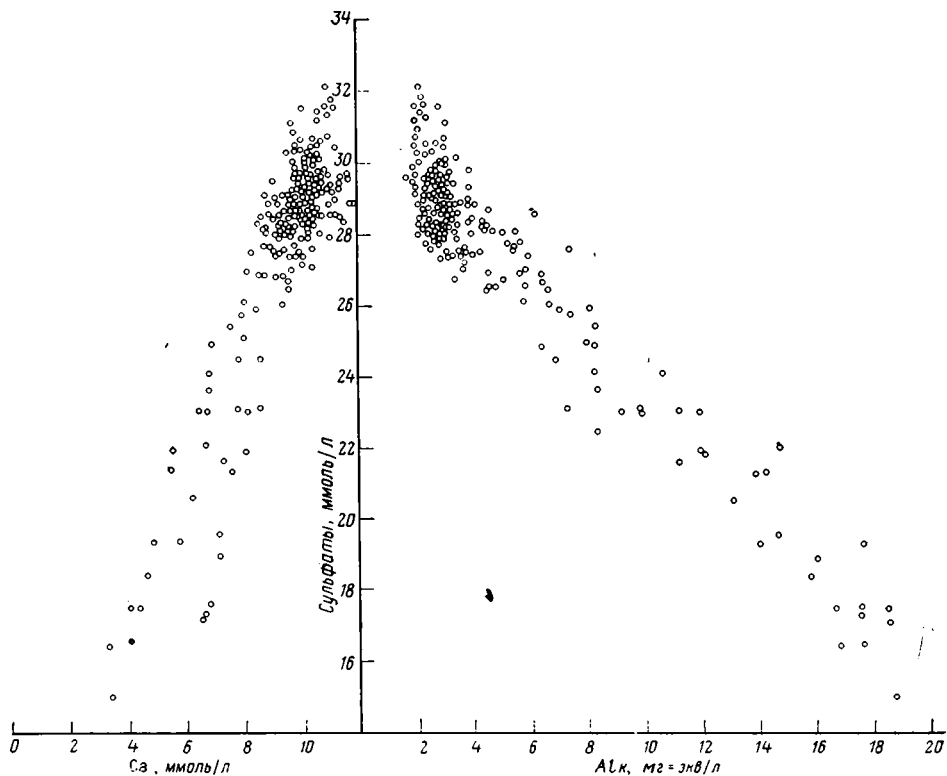
Исходя из того, что в основе анаэробной минерализации органического вещества лежат процессы бактериальной сульфатредукции, и основываясь на стехиометрической модели анаэробного окисления органического вещества (см. стр. 65), было показано, что содержание всей биогенной триады (C, N, P) в иловых водах зависит от убыли сульфатов. Наиболее полно это изложено в работе М. Хартмана и др. (Hartmann et al., 1976), материал которой получен при изучении осадков и иловых вод Атлантического океана в районе материкового склона северо-западной Африки.

Результаты этих исследований показаны на графиках (фиг. 4—6). На фиг. 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 $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl} - \text{Alk}/\text{Cl})$ была установлена ранее (Шишкина, 1972). Слева (см. фиг. 4) показано уменьшение Ca^{2+} , связанное с уменьшением сульфатов и ростом общей щелочности иловых вод. По расчетам авторов, концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} находятся в равновесии с кальцитом.

На фиг. 5 и 6 показано, что концентрация аммония и фосфатов в иловых водах также связана с сульфатредуцирующим процессом. Между NH_4^+ - и PO_4^{3-} -ионами 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 является доказательством действенности механизма анаэробного окисления органического вещества за счет сульфатов при участии сульфатредуцирующих бактерий. Это еще одно доказательство, что сульфатредуцирующий процесс является основным процессом раннего диатогенеза осадков, богатых органическим веществом.

Помимо процессов анаэробной минерализации органического вещества, сопровождаемого накоплением биогенных элементов в минеральных формах (HCO_3^- , NH_4^+ , HPO_4^{3-}), 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 можно судить по данным Н. Д. Стариковой и др. (1974)

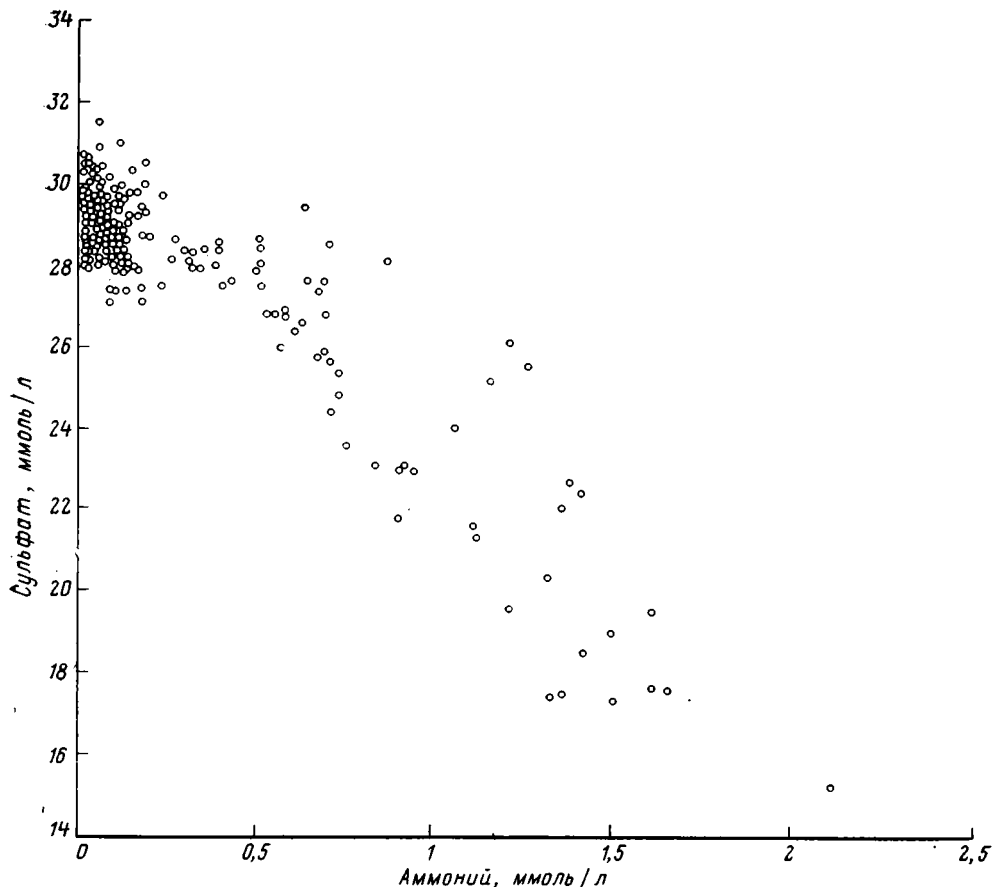


Фиг. 4. Изменение общей щелочности (Alk) и содержания кальция в иловых водах в связи с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции (Hartmann et al., 1976)

для иловых вод восстановленных осадков Японского желоба. В этих осадках при содержании в поверхностных иловых водах $11,4 \text{ мг/л } C_{орг}$ и $2,6 \text{ мг/л } N_{орг}$ их количества по вертикали отложений быстро возрастают и на горизонте $\sim 6,5 \text{ м}$ составляют $120 \text{ мг/л } C_{орг}$ и $12,2 \text{ мг/л } N_{орг}$. Известны и еще более высокие концентрации $C_{орг}$ в иловых водах. По данным А. Ниссенбаума (Nissenbaum et al., 1971), в иловых водах осадков залива Саанич на горизонтах 26—35 м под поверхностью дна обнаружено $146\text{—}148 \text{ мг/л } C_{орг}$. Накопление растворенного органического вещества в иловых водах происходит параллельно накоплению 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 $44,3 \text{ мг/л}$ ($Alk \ 3,71 \text{ мг-экв/л}$), а на горизонте $\sim 6,5 \text{ м}$ 550 мг/л ($Alk \ 45,6 \text{ мг-экв/л}$).

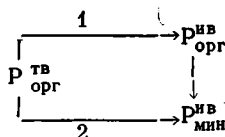
В результате исследований М. Хартмана и др. (Hartmann et al., 1976) установлена хорошо выраженная корреляция между содержанием в иловых водах углерода органического вещества и углерода неорганического бикарбонатного (фиг. 7). Одновременно и для осадков Атлантического океана районов шельфа и верхней части материкового склона Африки Ю. М. Сениным (1976) была установлена взаимосвязь $R_{орг}$ и $R_{минер}$ в иловых водах (фиг. 8) с хорошим коэффициентом корреляции ($r = +0,78$). Можно с достаточной уверенностью предполагать и наличие взаимосвязи между $N_{орг}$ и NH_4^+ в иловых водах восстановленных осадков, хотя она еще не доказана.

Для познания механизма анаэробной минерализации органического вещества представляется интересным и небезразличным решение вопро-

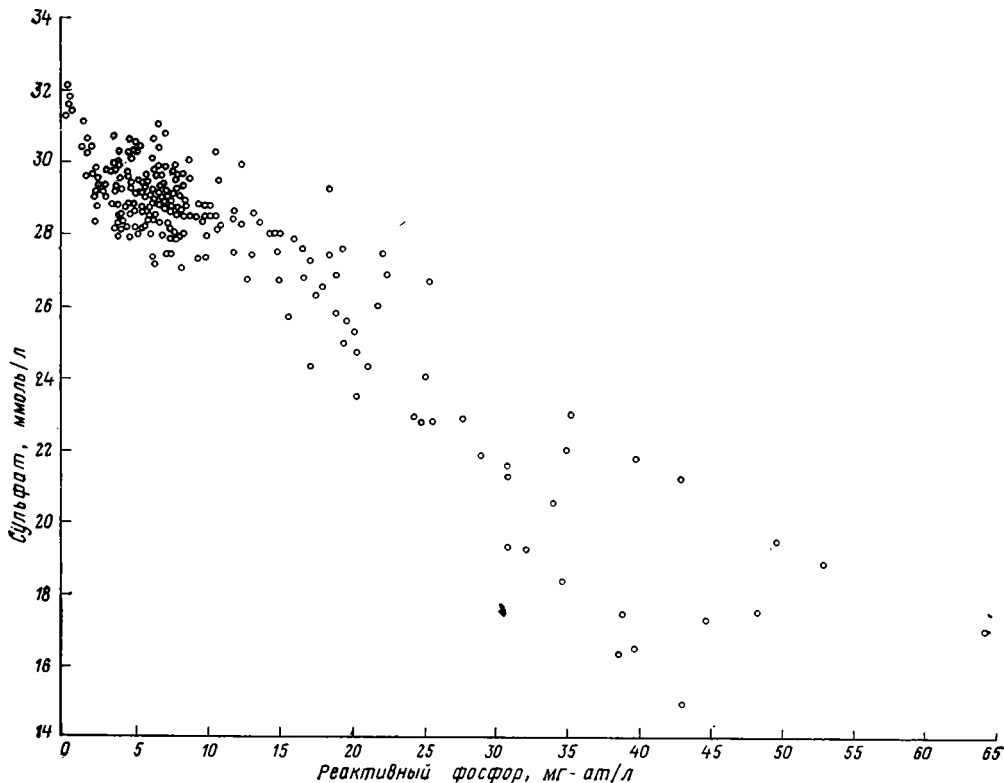


Фиг. 5. Изменение содержания аммония в иловых водах в связи с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции (Hartmann et al., 1976)

са, 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 — обязательный 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 ($R_{\text{орг}}^{\text{тв}}$) переходит в фосфат иловой воды ($R_{\text{мин}}^{\text{ив}}$) двумя путями: одна часть в результате деструкции органического вещества и, следовательно, через $R_{\text{орг}}^{\text{ив}}$, другая часть — в результате прямой минерализации органического вещества до $R_{\text{мин}}^{\text{ив}}$. Изучение взаимосвязей в этой системе позволило установить, что в основном процесс совершается по схеме (2), т. е. прямой минерализацией. Действительно, как для Р, так и для С 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



Фиг. 6. Изменение содержания фосфора фосфатов в иловых водах в связи с уменьшением содержания сульфатов в ходе бактериальной сульфатредукции (Hartmann et al., 1976)

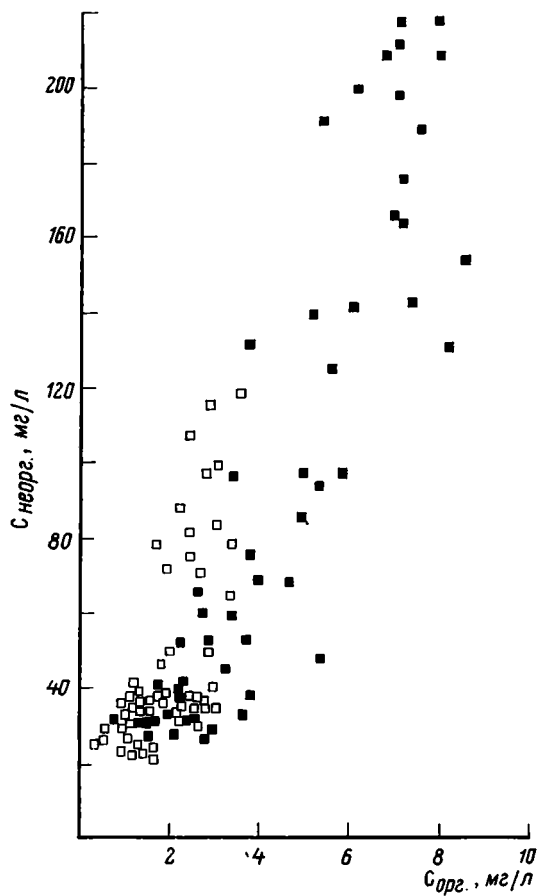
органического вещества осадков и растворенного вещества иловых вод. В настоящее время впредь до окончательного решения правильным будет принять оба возможных варианта механизма минерализации органического вещества.

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 фиг. 9.

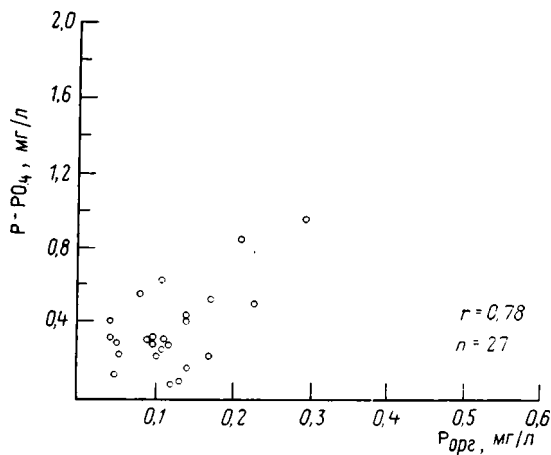
Рассмотрим теперь, какова судьба продуктов диагенетической деструкции и минерализации органического вещества осадков.

Элементы, прижизненно накапливающиеся в планктоне, попадая в донные отложения в составе органической взвеси, в диагенезе ведут себя единым образом. В толще отложений в результате диагенетических процессов осадки обедняются органическим веществом в целом и каждым из составляющих его элементов в отдельности. Для восстановленных осадков Японского профиля в Тихом океане степень обеднения твердой фазы в пределах изохроничного слоя ~ 200 тыс. лет составляет для $C_{\text{орг}}$ $\sim 20\%$ исходного (поверхностный слой), для P $\sim 25\%$, для I $\sim 65\%$ (Volkov, 1975). Расчет для N невозможен из-за малочисленных данных.

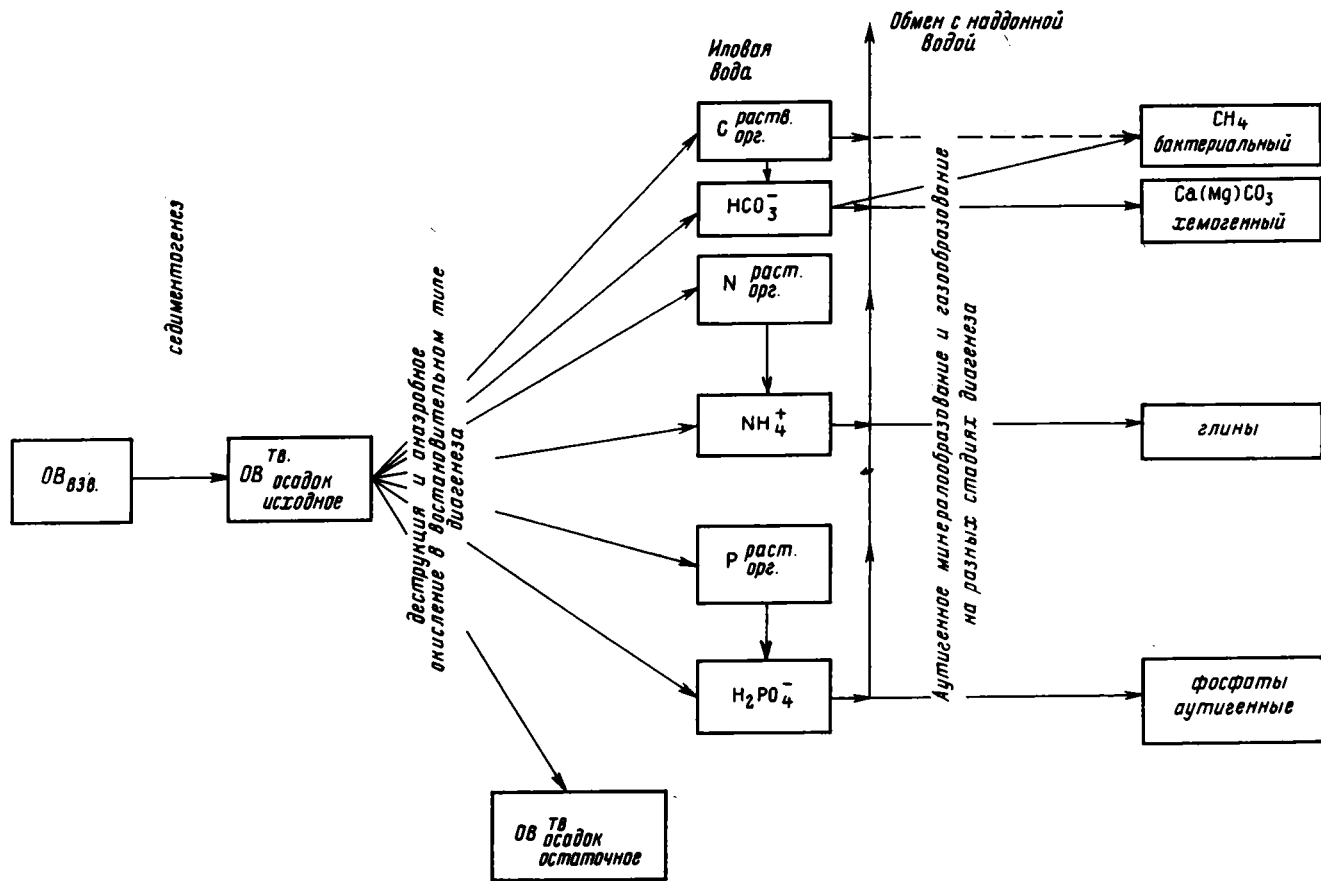
В ходе бактериального и химического разложения в иловую воду осадков переходят органические и минеральные соединения C , N , P , I и других элементов. Концентрации $(C, N, P, I)_{\text{орг}}$ и HCO_3^- , NH_4^+ , NPO_4^{2-} и I^- даже в иловой воде верхнего слоя отложений во много раз превышают их содержание в наддонной воде (табл. 5). С углублением в толщу осадков концентрации этих элементов в иловых водах значительно воз-



Фиг. 7. Взаимосвязь содержаний неорганического (углерод щелочности) и органического углерода в иловых водах восстановленных осадков (Hartmann et al., 1976)



Фиг. 8. Взаимосвязь содержаний неорганического (фосфор фосфатов) и органического фосфора в иловых водах восстановленных осадков (Сенин, 1976)



Фиг. 9. Общая схема превращений органического вещества в восстановительном диagenезе современных осадков

Содержание биогенных элементов в твердой фазе и иловых водах верхнего слоя осадков Японского профиля *

№ станции	Глубина океана, м	Содержание в осадках				Содержание в иловых водах, мг/л						
		C _{орг}	N _{орг}	P	I	C _{орг}	Alk**	N _{орг}	N=NH ₄	P=PO ₄	I	Si
		%		%								
6159	193	0,50	—	0,086	7,5	—	4,13	—	7,28	1,29	1,66	26,0
6158	490	1,68	0,182	0,068	18,8	13,9	3,00	0,83	2,19	—	0,42	28,8
6160	1260	1,60	0,126	0,061	18,9	10,1	4,74	0,82	4,90	0,18	0,51	16,0
6161	2020	1,03	0,092	0,057	—	11,0	3,36	1,46	1,34	0,35	—	22,8
6162	4110	2,03	0,245	0,056	39,8	13,3	3,99	1,39	2,22	0,40	1,10	29,8
6163	7360	0,92	0,172	0,053	17,2	11,4	3,71	2,51	2,73	0,49	1,10	33,3
6164	5300	0,79	0,113	0,058	—	10,6	2,46	2,04	1,85	0,13	—	23,5
6168	5990	0,63	0,089	0,059	—	—	2,68	—	0,92	0,05	—	16,4
6167	6010	0,63	0,092	0,059	7,1	—	2,60	—	1,30	0,03	0,29	11,9
6171	5935	0,61	0,103	0,059	—	—	2,75	—	0,31	—	—	14,0
6172	6180	0,29	—	0,054	3,2	—	2,72	—	1,95	0,05	0,20	10,5
6174	5915	0,27	0,067	0,066	2,1	4,6	2,73	0,88	2,18	0,03	0,16	10,9
6176	5550	0,14	—	0,334	—	—	3,08	—	2,21	Следы	—	8,4
6177	5400	0,31	—	0,242	—	—	2,73	—	1,03	0,02	—	7,7
Глубинные воды Тихого океана (среднее)						1,26	2,5	0,1	0,5	0,08	0,05	4,2

* По данным Валяшко и др. (1973); Павлов, Шишкина (1973); Старикова и др. (1974); Волков и др. (1974).

** Alk в мг-эка/л.

растают. Таким образом, высокие концентрации (по сравнению с наддонной водой) перечисленных элементов в их органических и минеральных формах, наблюдаемые в поверхностных слоях отложений, складываются, с одной стороны, в результате разложения органического вещества *in situ*, с другой, — поддерживаются за счет миграции из более глубоких слоев осадков.

Сравнение содержания биогенных элементов в иловых водах поверхностного слоя восстановленных осадков и в наддонной воде показывает неизбежность перехода их из осадков в наддонную воду из-за существующих высоких градиентов концентрации.

Количественная оценка обмена биогенными элементами между восстановленными осадками и наддонной водой представляет, безусловно, очень большой интерес. Все проводившиеся до настоящего времени попытки такого рода носят приближенный характер. Существует и описано несколько методических решений этого вопроса, предложенных для разных элементов биогенной группы. Для этого были использованы расчеты, исходя из уравнения диффузии и градиентов концентрации фосфатов в иловых водах (Шишкина, 1971), а также аммония (Hartmann et al., 1976). Расчет обмена углеродом и серой был проведен Н. М. Страховым (1972), исходя из баланса восстановительного процесса в осадках. Обмен фосфором для осадков Японского разреза был рассчитан нами по величине уменьшения содержания Р 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. Батулин (1978) оценивает массу фосфора, возвращаемого из осадков в наддонную воду,

величиной 2,5 млн. т/год Р. Однако и последняя величина огромна, она выше количества фосфора, ежегодно приносимого в океан реками (1,5 млн т Р/год).

В целом в наддонную воду с поверхности возвращается большая 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 толщ осадков. За счет процессов конвекции и адвекции в придонном слое это вещество обогащает биогенными элементами в органической и минеральной форме глубинные воды океана (Berger, 1974; Lerman, 1977). В результате диффузии в наддонную воду выносятся только подчиненная часть биогенных элементов.

Недостаток места не позволяет подробно остановиться на судьбе биогенных элементов в нижних слоях восстановленных отложений, где концентрации их повышаются значительно. Процессы аутигенного минералообразования, а также газообразование в диагенезе описаны в соответствующих публикациях.

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

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». В этих сплошь окисленных отложениях господствуют процессы окислительного типа диагенеза, в которых органическое вещество имеет подчиненное значение.

ЛИТЕРАТУРА

- Батулин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М., «Наука», 1978.
- 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.
- 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.
- Бруевич С. В. Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов.— Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1973, т. 63.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана.— Тр. Ин-та океанологии, 1964, т. 67.
- Валяшко М. Г., Гурский Ю. Н., Павлова Г. А., Быкова В. С. Физико-химическая характеристика осадков, биогенные элементы и бор в иловых водах северо-западной части Тихого океана.— Комплексные исследования природы океана. М., Изд-во МГУ, 1973, вып. 4.
- 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., Соколов В. С. Окислительно-восстановительные процессы диагенеза осадков северо-западной части Тихого океана.— I Междунар. геохим. конгресс. Осадочные породы, т. IV, кн. 2. М., Изд-во ВИНТИ, 1973.
- Волков И. И., Севастьянова Е. С., Ягодинская Т. А. Фосфор в осадках северо-западной части Тихого океана.— Геохимия, 1974, № 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., 1974, № 2.
- Геодекян А. А., Троцюк В. Я., Марина М. М. Органический углерод в подводной стратифер.— В сб.: 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.— Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука», 1974.
- Жабина Н. Н., Демидова Т. П., Морозов А. А. Соединения серы в осадках Сомалийской котловины Индийского океана.— Геохимия, 1979, № 12.
- Зайцева Е. Д. Вертикальное распределение биогенных элементов в грунтовых растворах Берингова моря.— Докл. АН СССР, 1954, 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.
- Лисицын А. П. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря.— Докл. АН СССР, 1955, т. 103, № 2.
- Павлова Г. А., Шишкина О. В. Распределение иода в осадках Тихого океана и его накопление в иловых водах в процессах метаморфизации.— Геохимия, 1973, № 7.
- 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 (соединения железа и марганца).— В кн.: Биогеохимия диагенеза осадков океана. М., «Наука», 1976.
- 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.
- Сенин Ю. М. Минеральный и органический фосфор в поровых водах донных осадков шельфа западной Африки.— Океанология, 1976, вып. 6.
- 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.— 2-й Советско-шведский симпозиум по загрязнению Балтийского моря. Ambio Spec. Rep., 1976, № 4.
- 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. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 5.
- 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. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М. К вопросу о типах литогенеза в океанском секторе земли.— Литол. и полезн. ископ., 1976, № 6.
- Страхов Н. М. Гидродинамический механизм распределения $\text{C}_{\text{орг}}$, SiO_2 , CaCO_3 в океанском осадкообразовании.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 1.
- Страхов Н. М. К познанию терригенной седиментации в океанах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 7.
- 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.
- Almgren T. L., Danielsson L. G., Dyrssen D., Johansson T., Nyquist G. Release of inorganic matter from sediments in a stagnant basin.— *Thalassia Jugoslav.*, 1975, v. 11, No. 1/2.
- Bagander L. E. Sulfur fluxes at the sediment-water interface — an in situ study of closed systems, Eh and pH.— Ph. D. Thesis, Dept. Geology, Stockholms Univ., Microbial geochem. Publ. No. 1, 1977.
- Berner R. A. Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1973, v. 18, No. 1.
- Berner R. A. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus and silicon in anoxic marine sediments.— In: *The Sea*, v. 5. N. Y.— London — Sydney — Toronto, J. Wiley and Sons, 1974.

- Emery K. O., Rittenberg S. C.* Early diagenesis of California Basin sediments in relation to origin of oil.—Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologist, 1952, v. 36, No. 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. Geology, Stockholms Univ., Microbial geochem. Publ., 1978, No. 2.
- Goldhaber M. B., Kaplan I. R.* The sulfur cycle.—In: The Sea, v. 5. N. Y.—London—Sydney—Toronto, J. Wiley and Sons, 1974.
- Hallberg R. O., Bagander L. E., Engvall A. G.* Dynamics of phosphorus, sulfur and nitrogen at the sediment-water interface.—In: Environmental Biogeochemistry, v. 1. Michigan, Ann. Arbor Sci., 1976.
- Hartmann M., Müller P. J., Suess E., van der Weijden C. H.* Chemistry of Late Quaternary sediments and their interstitial waters from the NW African continental margin.—«Meteor» Forsch.—Ergebnisse, 1976, No. 24.
- Holm N. G.* Phosphorus exchange through the sediment-water interface. Mechanism studies of dynamic processes in the Baltic sea.—Ph. D. Thesis, Dept. Geology Stockholms Univ., Microbial geochemistry Publ., 1978, No. 3.
- Krause H.* Biochemische Untersuchungen über den postmortalen Abbau von toten Plankton unter aeroben und anaeroben Bedingungen.—Archiv f. Hydrobiologie, 1959, B. 24, No. 3—4.
- Lerman A.* Migrational processes and chemical reactions in interstitial waters.—In The Sea, v. 6. N. Y.—London—Sydney—Toronto, J. Wiley and Sons, 1977.
- Müller P. J.* Diagenese stickstoffhaltiger organischer Substanzen in oxischen und anoxischen marinen Sedimenten.—«Meteor». Forsch. Ergebnisse, Berlin—Stuttgart, 1975, No. 22.
- Nissenbaum A., Bacdeker M. J., Kaplan J. R.* Studies on dissolved organic matter from interstitial water of a reducing marine fjord.—Adv. in Org. Geochem., Pergamon Press, Oxford—Braunschweig, 1971.
- Pamatmat M. M.* Benthic community metabolism on the Continental terrace and the deep sea in the North Pacific.—Int. Rev. ges. Hydrobiol. Hydrogr. Leipzig, 1973, v. 58, No. 3.
- Richards F. A.* Anoxic basins and fjords.—Chemical Oceanography, v. 1. London, Acad. Press, 1965.
- Rozanov A. G.* Pacific sediments from Japan to Mexico: some redox characteristics.—In: The Dynamic Environment of the Ocean Floor. Lexington, Mass., Publ. D. C. Heath and Co. 1979.
- Volkov I. I.* Some aspects of chemistry of diagenesis of contemporary marine sediments.—In: Lecture Depart. Geol. Univ., Stockholm. Depart. Analyt. Chem. Univ. Goteborg, 1975.

Институт океанологии АН СССР
Москва

Дата поступления
18.1.1979

УДК 553.3 : 551.35

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА

Е. С. БАЗИЛЕВСКАЯ, Л. В. ИЛЬЧЕВА, М. И. СТЕПАНЕЦ

Проведено экспериментальное изучение адсорбционного накопления меди, никеля и кобальта, а также Mn^{2+} на гидроокисях марганца разной степени окисленности. Результаты экспериментов свидетельствуют о весьма существенной роли степени окисления марганца в адсорбционных свойствах гидроокиси. С возрастанием окисленности меняется селективная последовательность адсорбции малых элементов. На основании полученных результатов и рассмотрения современных теоретических разработок и известных данных о вещественном составе железоманганцевых конкреций предложена схема возможного пути формирования этих рудных стяжений на площади дна океана.

Вопрос о механизме формирования железоманганцевых конкреций на океанском дне представляет большой научный и практический интерес. Несмотря на интенсивное изучение этих рудных отложений и реальные перспективы их экономического освоения, многие аспекты образования конкреций до сих пор не ясны. Многократно подтвержденные данные о весьма медленных темпах роста конкреций (1—10 мм/1 млн. лет) исключают вероятность быстрого образования их за счет продуктов подводного вулканизма. После выхода в свет работы Х. Л. Эрлиха (Ehrlich, 1972) менее реальной стала выглядеть и концепция биогенного осаждения рудных компонентов при участии микроорганизмов. На основании данных полуколичественного анализа Х. Л. Эрлих установил доминирующее развитие восстанавливающих бактерий в железоманганцевых конкрециях по сравнению с окисляющими. Иными словами, активизация микробиологической деятельности может скорее привести к растворению конкреций, чем к их формированию.

Наиболее обоснованной и теоретически разработанной представляется концепция гидрогенного адсорбционного образования железоманганцевых конкреций. Большое количество экспериментальных работ в этой области позволяет качественно, а в некоторых случаях и количественно оценивать роль отдельных факторов в процессах адсорбции. Конечно, в лабораторных опытах невозможно воспроизвести все многообразие природной обстановки окружающей конкреции среды, но это пока единственный путь для построения научных гипотез и разработки теоретических моделей механизма формирования конкреций.

Согласно современным представлениям, образование конкреций начинается с выпадения геля гидроокиси железа (Нет, 1977). Это положение основано на данных о более низкой растворимости и более легкой окисляемости железа по сравнению с марганцем в морской воде. По данным Д. А. Крера и Х. Л. Барнса (Cregar, Barnes, 1974), морская вода слегка пересыщена железом по отношению к растворимости аморфной $Fe(OH)_3$ и в природных условиях вполне вероятно самопроизвольное осаждение гидроокиси железа. Гидроокислы железа оказывают каталитическое воздействие, под влиянием которого происходит осаждение окислов марганца.

Как гидроокислы железа, так и гидроокислы марганца характеризуются высокой адсорбционной способностью в отношении ряда металлических элементов. В результате этих процессов, действующих на протяжении миллионов лет, происходит концентрирование в конкрециях рудных содержаний меди, кобальта, никеля и др. элементов. Надо отметить, что содержания малых элементов в морской воде на 2—3 порядка ниже растворимости их самых труднорастворимых твердых фаз.

Факторы концентрации металлов в железомарганцевых конкрециях по сравнению с морской водой оказываются чрезвычайно большими и достигают в среднем по Тихому, Атлантическому и Индийскому океанам следующих величин: Mn $0,47 \cdot 10^8$, Fe $1,76 \cdot 10^7$, Co $1,21 \cdot 10^8$, Ni $2,91 \cdot 10^8$, Cu $1,36 \cdot 10^8$ (пересчет сделан по данным, приведенным в работе Мургау and Brewer, 1977).

Адсорбция на гидроокислах железа и марганца в лабораторных условиях изучалась многими исследователями (Алексеевский, 1937; Goldberg, 1954; Hem, 1963; Morgan, Stumm, 1964; и др.). Согласно современным представлениям, общая энергия адсорбции на гидроокислах железа и марганца складывается из суммы трех видов энергии: физической (электрохимическая адсорбция), химической (специфическая адсорбция) и энергии сольватации (гидратация) и выражается уравнением

$$\Delta G_{\text{общ}}^0 = \Delta G_{\text{физ}}^0 + \Delta G_{\text{хим}}^0 + \Delta G_{\text{сольв}}^0.$$

Термодинамические расчеты позволяют оценить долю каждого вида энергии в процессе адсорбции, однако перенесение этих количественных показателей на естественные условия морской среды может быть сделано только условно.

Исследования М. Нохары (Nohara, 1975, 1976) свидетельствуют о существенной роли энергии сольватации в общей энергии адсорбции. Особая роль в разработанной им адсорбционно-гидролизной модели механизма формирования железомарганцевых конкреций отводится способным к гидролизу металлам (Cu, Ni, Co и др.), которые, взаимодействуя с коллоидами железа и марганца, дают скачок в гидролизе на границе раствор — коллоид и затем быстро адсорбируются на активных поверхностях. Гидролизующиеся металлы являются сильнодействующим фактором для коагуляции коллоидных окислов железа и марганца.

По мнению М. Нохары, заметные вариации в химическом составе конкреций могут быть связаны с критическими концентрациями способных к гидролизу элементов. К сожалению, объективных данных об изменении химического состава морской воды ни в локальных, ни в региональных масштабах, на протяжении истории развития конкреций в Мировом океане не установлено (разумеется, кроме районов с явными следами проявлений гидротермальной активности). Поэтому самое простое и логичное предположение о связи вариаций в химическом составе конкреций с изменениями состава морской воды не может быть принято однозначно.

Этими причинами трудно, например, объяснить отмеченные недавно закономерные изменения в химическом составе конкреций, расположенных на вершинах подводных гор (при перепаде высот в 300—900 м) и у их подножья (Friedrich, Plüger, 1974; Скорнякова, 1976). Первые обогащены Co и Fe, вторые — Mn, Ni и Cu. Д. Хей сделал попытку увязать этот природный феномен с полученными им данными о разных темпах роста этих конкреций — на вершинах они растут в 3 раза медленнее, чем у подножья (Heue, 1978). Ранее им был установлен факт быстрого роста зон конкреций, обогащенных Mn, Ni и Cu, и более медленных темпов роста зон с повышенными содержаниями Fe и Co (Heue, 1975; Heue, Marchig, 1977). Выводы Д. Хей, что они и представляют определенный интерес, трудно увязывать с привычными представлениями о закономер-

ностях изменения химического состава конкреций по площади дна океанов. Ближе к периферии океана (как и во внутренних морях и пресноводных озерах) конкреции становятся более железистыми, а темпы их роста возрастают почти на три порядка по сравнению с глубоководными (Страхов, 1976).

Таким образом, повышенное содержание железа в конкрециях не всегда связано с их более медленным ростом. Можно отметить, что в более железистых конкрециях окраинных частей океана марганец менее окислен, чем в конкрециях из пелагических районов (Глаголева, 1972). Данных о степени окисления марганца в конкрециях в литературе чрезвычайно мало, а между тем этот показатель заслуживает особого внимания. И. Д. Хем (Нет, 1978) предложил теоретическую модель механизма формирования конкреций, основанную на окислительно-восстановительных свойствах марганцевых окислов в морской воде. Особую роль в этой модели автор придает реакции диспропорционирования марганцевых окислов Mn_2O_4 или $MnOOH(Mn_2O_3)$ на Mn^{2+} и MnO_2 , которая происходит по схеме: $Mn_2O_4 + 4H^+ \rightarrow \delta-MnO_2 + 2Mn^{2+} + 2H_2O$ (Bricker, 1965). Диспропорционирование оказывает катализирующее действие на окисление Mn^{2+} и других металлических элементов вследствие процесса переноса электронов. Перенос электронов от марганца к другим металлическим ионам может значительно уменьшать растворимость Co, Pb, Ni и др. в присутствии смешановалентных марганцевых окислов. Это приводит к связыванию и соосаждению окисленных форм малых элементов с окислами марганца, и таким образом происходит формирование конкреций.

Трудно оценить, насколько реалистичны рассмотренные теоретические модели механизма формирования конкреций М. Нохары и И. Д. Хема, но они являются наиболее современными разработками в этой области. Вероятно, механизм этот в природных условиях более сложный и комплексный. Недостаточная универсальность предложенных моделей заключается в том, что ни одна из них не может объяснить причин вариации химического состава конкреций как в региональных, так и в локальных масштабах.

Целью нашего исследования было выяснение роли степени окисления марганца в адсорбционных свойствах гидроокиси.

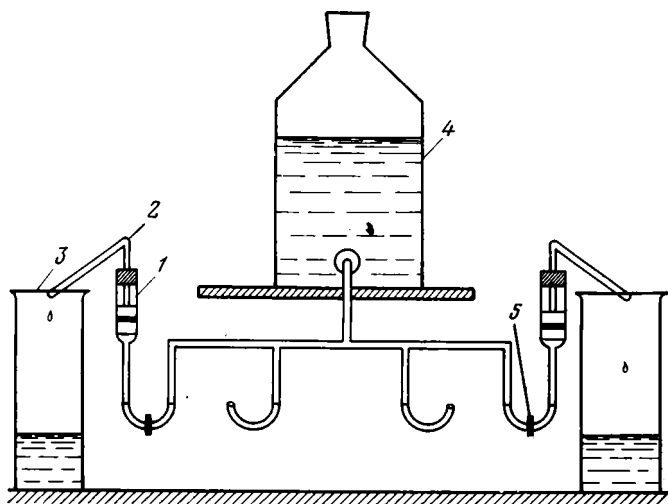
Обычно лабораторные эксперименты по исследованию адсорбции малых элементов на гидроокислах железа и марганца проводятся при встряхивании определенной навески образца сорбента в ограниченном объеме раствора (Варенцов и др., 1978). Адсорбционное равновесие в таких экспериментах достигается довольно быстро (по данным Е. В. Алексеевского, в течение 2 мин), и увеличение времени встряхивания не приводит к дополнительной адсорбции, несмотря на наличие сорбируемых металлов в растворе и возможностей сорбента в исходном состоянии. Здесь сказываются застойные условия, возникающие при многодневном проведении опыта в закрытой системе. Чтобы избежать этого и приблизить, насколько возможно, эксперимент к естественным условиям, в которых железомарганцевые конкреции сорбируют металлы из неограниченного объема постоянно обновляющихся порций воды, мы воспользовались прибором, позволяющим проводить динамический эксперимент (фиг. 1).

Принцип его работы сводится к тому, что определенная навеска сорбента помещается в виде прослойки между пористыми фарфоровыми прокладками и уплотнителем из отмытого кварцевого песка. Раствор в воронку 1 поступает снизу и, процеживаясь через слой сорбента, вытекает через трубку 2 в пробке в приемник 3. Скорость протекания раствора может регулироваться высотой положения бутылки с нижним тубусом 4 и винтовыми зажимами на питающих трубках 5. В таком виде прибор позволяет одновременно производить любое количество экспери-

ментов с различными сорбентами в зависимости от числа отводных трубок при одном питающем растворе.

Мы воспользовались этим прибором при проведении 60-дневного опыта по изучению адсорбции Cu , Ni , Co и Mn^{2+} на синтетических препаратах гидроокисей марганца разной степени окисленности. Синтез гидроокисей проводился осаждением их из сернокислой соли марганца (MnSO_4), растворенной в морской воде¹. Осаждение производилось добавлением аммиака в присутствии различных количеств окислителя — надсернокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Таким путем было приготовлено пять препаратов с составом: $\text{MnO}_{1,39}$, $\text{MnO}_{1,55}$, $\text{MnO}_{1,77}$, $\text{MnO}_{1,86}$ и $\text{MnO}_{1,96}$.

При осаждении в избытке окислителя получались максимально окисленные гидроокиси. Однако синтезировать чистую двуокись MnO_2 таким путем не удалось, так как свежесажженная гидроокись сорбирует неко-



Фиг. 1. Схема прибора для изучения адсорбции
1 — воронка с сорбентом, 2 — отводная трубка, 3 — приемник,
4 — бутылка с нижним тубусом, 5 — винтовой зажим на каучуковой трубке

торое количество Mn^{2+} из маточного раствора. Очистить ее от Mn^{2+} можно обработкой разбавленной кислотой, но мы этим приемом не воспользовались, чтобы не нарушать единых условий синтеза всех препаратов. Дифрактограммы полученных образцов свидетельствуют об их рентгеноаморфном состоянии. Основная масса рудного вещества конкреций также находится в рентгеноаморфной фазе (Штеренберг, 1977).

В качестве сорбтивов в эксперименте были взяты растворы сернокислых солей меди, никеля и кобальта в морской воде (CuSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Концентрация каждого элемента в растворе составляла 0,009 мг/мл. Надо отметить, что при введении упомянутых солей в морскую воду происходит их растворение и одновременное образование хлопьев гидроокислов этих металлов. Избежать эффекта гидролиза в морской воде можно путем подкисления раствора. При этом надо учитывать, что при растворении солей уже произошло некоторое уменьшение исходной величины рН морской воды, поэтому проведение экспериментов по адсорбции в морской воде возможно только при более низких величинах рН. В нашем эксперименте для снятия эффекта гидролиза и одновременное создания окислительных условий вводилось минимально необходимое количество надсернокислого аммония для удержания

¹ Морская вода во всех экспериментах была природной из Черного моря.

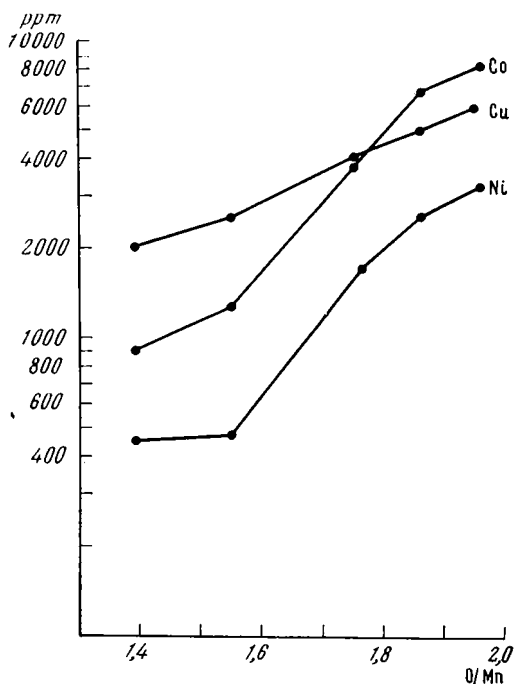
металлов в растворенном состоянии. рН исходного раствора был 6,76, рН морской воды почти на единицу выше, и при той концентрации малых элементов, которая характерна для природных условий, явления гидролиза могут не приводить к выпадению осадка, поскольку содержания их ниже растворимости гидроокислов. Однако манипулировать в эксперименте со столь низкими концентрациями сложно и приходится изменять рН воды.

Корректность нашего эксперимента обусловлена абсолютным сходством условий эксперимента, при которых один и тот же раствор с сорбтивами просачивался с одинаковой скоростью через равные навески сорбентов разного состава, что позволяет получать сравнительную оценку их сорбционных свойств.

Все синтезированные гидроокислы марганца были тщательно промыты морской водой, а затем во влажном состоянии помещались в воронки. Одновременно брались навески для определения H_2O , MnO и MnO_2 в исходных сорбентах. Заданная скорость просачивания раствора через сорбент составляла 1 л в 10 дней. Таким образом, через каждую прослойку гидроокиси марганца за 60 дней проциркулировало по 6 л раствора. По окончании эксперимента было проведено определение Cu, Ni и Co в твердой фазе методом количественного спектрального анализа. В отличие от экспериментов, проводимых в закрытых системах, в нашем опыте не отмечалось изменения рН раствора в процессе адсорбции. Буферные свойства морской воды в условиях эксперимента проявляются более выражено, чем при встряхивании навески.

На основании полученных данных, сведенных в табл. 1, построен график (фиг. 2) зависимости адсорбции Cu, Ni и Co от степени окисления гидроокиси марганца. Сопоставление кривых на этом графике свидетельствует о том, что величина адсорбции Cu, Ni и Co резко возрастает по мере увеличения окисленности марганца в гидроокислах. Несмотря на равные содержания сорбтивов (Cu, Ni, Co) в исходном растворе, накопление их в процессе адсорбции происходит по-разному. На слабоокисленных разностях гидроокиси марганца ($MnO_{1,39}$ — $MnO_{1,55}$) селективная последовательность адсорбции имеет вид: $Cu > Co > Ni$, на высокоокисленных—значительно возрастает адсорбция Co и этот ряд выглядит так: $Co > Cu > Ni$. Из рассмотренных нами элементов наибольшее сродство к кислороду проявляет кобальт. Поведение этого элемента в железомарганцевых конкрециях наиболее противоречиво — в литературе имеются указания на возможность прямой корреляции кобальта как с марганцем, так и с железом (Скорнякова, Андрущенко, 1964; Глаголева, 1972).

Возможно, малоуловимые вариации в окислительно-восстановительных условиях среды, действующие на протяжении миллионов лет, могут



Фиг. 2. График зависимости адсорбционного накопления меди, никеля и кобальта от степени окисления марганца в гидроокиси (O : Mn)

Зависимость адсорбции никеля, кобальта и меди в морской воде от степени окисленности марганца в гидроокиси

Сорбтив	Состав сорбента и количество адсорбированных металлов, ppm				
	MnO _{1,39}	MnO _{1,55}	MnO _{1,77}	MnO _{1,88}	MnO _{1,96}
Ni	450	470	1650	2500	3200
Co	900	1250	3740	6540	8000
Cu	2000	2500	4000	4800	5800*

приводить к заметному накоплению кобальта по сравнению с другими элементами в конкрециях, формирующихся на вершинах подводных гор. По-видимому, в этих условиях создается обстановка, благоприятствующая отложению более высокоокисленных разностей гидроокиси марганца, чем у подножья этих гор и на примыкающих к ним равнинах. Несомненно, это не единственный фактор, который может объяснить причины отмеченных вариаций в химическом составе железомарганцевых конкреций в природных условиях, но, судя по опытным данным, проявляться он может весьма существенно.

В лабораторных экспериментах степень окисления марганца при синтезе гидроокиси без введения окислителей не превышает MnO_{1,33}, что соответствует Mn₃O₄ (Нем, 1978). В то же время в природных условиях окисленность марганца в конкрециях близка к MnO₂. Увязка этого несоответствия производится путем предположения о так называемом автокаталитическом окислении (Нем, 1964; Morgan, 1967; Bricker, 1965). Однако экспериментальных доказательств этого процесса пока нет, если не считать недавно опубликованной работы И. М. Варенцова с соавторами (1978), имеющей целью развить современные представления об автокаталитическом окислении. На основании проведенного эксперимента по адсорбционному накоплению Mn²⁺, Fe, Co и Ni на лепидокроките авторы устанавливают образование всех известных высших валентных состояний марганца — Mn⁵⁺, Mn⁶⁺ и Mn⁷⁺ в форме гидроокислов. Пользуясь современными методами исследования — рентгенографией под сканирующим микроскопом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, авторы упускают из вида известные положения общей химии. В частности: а) марганец в высоких степенях окисления не может образовывать гидроокисей, он дает только анионные комплексы; б) производные 5- и 6-валентного марганца могут существовать только в безводном состоянии, в противном случае они диспропорционируют на Mn⁴⁺ и Mn⁷⁺; синтез их в процессе адсорбции в водной среде исключен; в) 7-валентный марганец в KMnO₄ является сильнейшим окислителем, и сосуществование его в одних условиях с закисным железом (Fe²⁺), как это показано в рассматриваемой работе, также исключается. Не менее загадочным является поведение железа. В раствор морской воды оно вводилось в виде железоаммонийных квасцов, т. е. в трехвалентном состоянии, а в твердой фазе фиксируется уже наличие Fe²⁺, что могло бы указывать скорее на «автокаталитическое» восстановление, а не на окисление в этом эксперименте.

Обращают на себя внимание и другие несоответствия в этой работе. Например, метод послойного стравливания адсорбированных слоев на лепидокроките до глубины 6800 Å свидетельствует, во-первых, о своеобразном представлении авторами механизма адсорбции, а во-вторых, возникает вопрос, какими же размерами характеризуются элементарные частицы синтетического лепидокрокита. По данным А. А. Ван-дер-Гиссена (Van der Giessen, 1966), размер частиц синтетической рентгеноаморфной гидроокиси железа составляет 30 Å. Даже если допустить, что

Характер адсорбции Mn^{2+} на гидроокислах марганца разной степени окисления

Компоненты	Химический состав сорбентов, %					Химический состав образцов после адсорбции Mn^{2+} , %				
	66,20	59,19	55,34	50,62	49,62	67,78	60,89	57,02	52,67	51,52
Мп вал. О активн.	7,56	9,48	12,16	12,66	13,63	7,70	9,53	12,11	12,19	13,10

в опыте частицы достигали 150—400 Å, то и тогда остается непонятным, какой слой агрегата частиц был вскрыт на глубине 6800 Å. Минералогическое несоответствие в работе заключается и в том, что рентгеноспектральный метод не фиксирует Mn^{6+} , а по данным порошковой рентгенографии, «наиболее выраженной по кристалличности фазой является манганат калия (K_2MnO_4)» (Варенцов и др., 1978, стр. 1207).

Все отмеченные недостатки работы ставят под сомнение сделанные авторами выводы о роли автокаталитического окисления в механизме формирования конкреций и свидетельствуют о неприменимости метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для установления валентного состояния марганца и других элементов из-за неизбежности их окисления в процессе приготовления проб и электронной бомбардировки в спектрометре, на что указывают Р. Г. и В. М. Барнс (Burns, Burns, 1977).

Таким образом, рассмотренная работа не подтверждает вероятности автокаталитического окисления, а других экспериментальных доказательств этого процесса пока нет. Поэтому нам представлялось целесообразным провести эксперимент по адсорбции Mn^{2+} на гидроокислах марганца разной степени окисления в целях выяснения их сравнительной адсорбционной способности и возможностей автокаталитического окисления сорбционно накопленного Mn^{2+} . Для этого опыта были взяты те же препараты гидроокисей марганца, которые были использованы при изучении адсорбции металлов. Чтобы накопить достаточное количество адсорбированного марганца, был взят раствор, содержащий 0,052 мг/мл марганца в виде $MnSO_4$ в морской воде. По истечении 60 дней адсорбционное накопление марганца составило от 1,58 до 2,62% от веса сорбентов (табл. 2). Здесь отмечается незначительная разница в количествах адсорбированного марганца на гидроокислах разной степени окисленности. Очевидно, химизм этого процесса отличен от концентрирования металлов. Определение форм марганца (MnO и MnO_2) во влажных навесках после многодневного опыта не показало увеличения содержания MnO_2 , даже наоборот, у высокоокисленных сорбентов имеется тенденция к некоторому восстановлению их исходного состава (см. табл. 2). В этом опыте пришлось манипулировать с высокими концентрациями Mn^{2+} , поэтому перенесение полученных результатов на природные условия может быть сделано только условно. Главным же выводом из эксперимента является возможность связывания Mn^{2+} гидроокисями без одновременного автокаталитического окисления.

Осмысливание полученных результатов и известных литературных данных позволяет отметить тот факт, что самым большим несоответствием между экспериментальными исследованиями и природной средой является разница в валентном состоянии марганца. Обычно в лабораторных опытах в качестве сорбтива используется Mn^{2+} ; это связано с тем, что двухвалентный марганец является единственной растворимой формой марганца, которая может существовать в природной воде. Однако термодинамические расчеты показывают, что наиболее стабильной формой марганца в морской воде, к которой стремится растворенный марганец, является MnO_2 , причем это и наиболее труднорастворимая форма ($K_{\text{раств}} = 10^{-56}$).

Но кинетика окисления Mn^{2+} до Mn^{4+} чрезвычайно медленная. И. И. Морган и В. Штамм (Morgan, Stumm, 1964) нашли, что при pH и температуре морской воды потребовалось бы около 1000 лет для окисления 90% марганца, находящегося в морской воде в восстановленном состоянии. Эти цифры впечатляют, если иметь в виду лабораторные эксперименты, но для природных условий, в которых скорость нарастания конкреций составляет миллиметры в миллион лет, они свидетельствуют о реальной возможности окисления двухвалентного марганца в морской воде до его связывания в конкрециях.

В таком случае в механизме формирования конкреций заметную роль должен играть процесс физической или электрохимической адсорбции, при котором положительно заряженные коллоиды гидроокиси железа будут притягивать отрицательно заряженные коллоиды гидроокиси марганца. Следует отметить одну важную особенность поведения марганца в морской воде: он способен образовывать гидроокиси разной степени окисления, стабильные в тех или иных условиях и постепенно окисляющиеся во времени.

Как показали наши эксперименты, при синтезе гидроокисей получают препараты, в которых соотношения между кислородом и марганцем не показывают стехиометричности. Эта же особенность марганца проявляется и в отсутствии стехиометричности в составе марганцевых компонентов железомарганцевых конкреций. С точки зрения валентности марганца эти соединения следует рассматривать как смешановалентные, состоящие из разных соотношений MnO и MnO_2 , образующихся вследствие диспропорционирования.

Наименее окисленные конкреции встречаются в лимнических условиях — $MnO_{1,61}$ — $MnO_{1,79}$ (Halbach, 1974). Конкреции пелагических районов океана характеризуются наибольшей окисленностью — $MnO_{1,93}$ — $MnO_{1,98}$ (Базилевская, 1976). Промежуточное положение занимают конкреции периферийных районов океана, формирующиеся в среде с более низким окислительно-восстановительным потенциалом, чем глубоководные. Они же характеризуются более низким отношением Mn/Fe , т. е. являются более железистыми. Если механизм формирования конкреций связывать с автокаталитическим окислением Mn^{2+} , то высокие содержания гидроокиси железа как катализатора казались бы благоприятными для максимального окисления марганца.

Тем не менее закономерности в изменении химического состава конкреций по площади океана таковы, что максимальные содержания железа сочетаются с минимальной окисленностью марганцевых окислов и минимальными содержаниями малых элементов в конкрециях окраинных районов океана. Обратная закономерность устанавливается в вещественном составе конкреций из пелагических районов океана—они более марганцевисты, высокоокислены и содержания в них меди, никеля и кобальта достигают рудных концентраций. Вариации в химическом составе конкреций многократно отмечались в литературе, где в качестве главной причины этих закономерностей фигурирует разная скорость роста конкреций.

Результаты проведенных нами экспериментов позволяют несколько конкретизировать и дополнить представления о причинах закономерных изменений в вещественном составе океанических конкреций. Одним из возможных путей образования конкреций, обуславливающих эти различия, может быть следующий.

Мобилизация подвижных форм Mn^{2+} и Fe^{2+} происходит в прибрежных районах океана вследствие диагенетического преобразования терригенных осадков, попадающих в восстановительные условия. Но конкреции в этих условиях образоваться в массовом количестве не могут в силу высоких скоростей осадконакопления и медленных темпов окисления марганца. Окисление железа происходит при значительно более низком

окислительно-восстановительном потенциале, и в благоприятной обстановке могут образоваться железистые конкреции, связывающие подчиненные количества слабоокисленного марганца. Основная же часть марганца, возможно, в виде коллоидных или субколлоидных фракций подхватывается циркумконтинентальными океаническими течениями и, постепенно окисляясь, мигрирует в центральные районы океана, где в зонах халистаз создаются наиболее благоприятные условия для его максимального окисления и осаждения на ранее сформировавшихся активных поверхностях, в том числе и железистых.

Менее окисленные формы гидроокиси марганца, как показано в нашем эксперименте, характеризуются значительно меньшей адсорбционной способностью в отношении меди, никеля и кобальта. Этим и можно объяснить обедненность периферийных конкреций малыми элементами и обогащенность ими более окисленных конкреций пелагических районов океана.

В предлагаемой схеме существенная роль в концентрировании малых элементов в железомарганцевых конкрециях отводится степени окисления марганца в гидроокиси. Это не исключает вероятности возрастания этого концентрирования с уменьшением скорости роста конкреций, характерной для глубоководных районов океана.

Нам представляется, что эта схема механизма формирования конкреций позволяет объяснить ранее не объясненные факты причин вариаций в их химическом составе. В целом же проблема формирования железомарганцевых конкреций в океане имеет разносторонние аспекты, среди которых особая роль, несомненно, принадлежит адсорбционным процессам.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеевский Е. В. Активная двуокись марганца. Л., ОНТИ, 1937.
- Базилевская Е. С. Химико-минералогическое исследование марганцевых руд. М., «Наука», 1976.
- Варенцов И. М., Диков Ю. П., Бакова Н. В. К модели формирования железомарганцевых руд в современных бассейнах (эксперименты по синтезу окисных фаз Mn, Fe, Ni, Co на гидроокислах железа).— Геохимия, 1978, № 8.
- Глаголева М. А. Закономерности изменения химического состава железомарганцевых конкреций в осадках северо-западной части Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4.
- Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. Железомарганцевые конкреции Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1964, № 5.
- Скорнякова Н. С. Химический состав железомарганцевых конкреций Тихого океана.— В кн.: Железомарганцевые конкреции Тихого океана. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М. Условия образования конкреционных железомарганцевых руд в современных водоемах.— Литол. и полезн. ископ., 1976, № 1.
- Штеренберг Л. Е. Главные минералы океанских железомарганцевых конкреций.— Литол. и полезн. ископ., 1978, № 1.
- Bricker O. P. Some stability relationships in the system MnO_2-H_2O at $25^\circ C$ and 1 atmosphere total pressure.— Amer. mineralogist., 1965, No. 5.
- Burns R. G., Burns V. M.— Mineralogy. In G. P. Glasby (Editor) «Marine manganese deposit». 1977.
- Crerar D. A., Barnes H. L. Deposition of deep-sea manganese nodules.— Geochim. et Cosmochim. acta, 1974, v. 38.
- Ehrlich H. L. The role of microbes in manganese nodule genesis and degradation.— In: D. R. Horn (Ed.) «Ferromanganese deposits on the ocean floor». National Science Foundation. Washington, D. C., 1972.
- Friedrich G. H., Plüger W. The distribution of manganese, iron, copper, cobalt, nickel and zinc in manganese nodules from different fields.— Meerstechnik, 1974, Bd. 5, No. 6.
- Goldberg E. D. Marine geochemistry, I. Chemical scavengers of the sea.— J. Geologie, 1954, v. 62.
- Halbach P. Vergleich Stofflicher Eigenschaften limnischer und marine Manganknollen.— Erzmetall, 1974, Bd. 27, H. 4.
- Hem I. D. Deposition and solution of manganese oxides.— U. S. Geol. Surv., Water Supply pap., 1964, 1667-B.
- Hem I. D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation.— U. S. Geol. Surv., Water Supply pap., 1963, 1667-A.

- Hem I. D.* Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1977, v. 41.
- Hem I. D.*— Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions.— *J. Chem. Geol.*, 1978, 21, No. 3/4.
- Heye D.* Wachstumverhältnisse von Manganknollen.— *Geol. Jahrbuch*. Bd E5, 1975.
- Heye D., Marchig V.* Relationship between the growth rate of manganese nodules from the central Pacific and their chemical constitutions.— *Marine Geol.*, 1977, v. 23, No. 1/2.
- Heye D.* The internal micro-structure of manganese nodules and their relationship to the growth rate.— *Marine Geol.*, 1978, 26, No. 3—4.
- Morgan I. I., Stumm W.* Colloid chemical properties of manganese dioxide.— *J. Colloid. Sci.*, 1964, 19.
- Morgan I. I.* Chemical equilibria and Kinetic properties of manganese in natural waters.— In: S. D. Faust and I. V. Hunter (Ed.) «Principles and Applications of water Chemistry». N. Y., Wiley, 1967.
- Murray I. W., Brewer P. G.* Mechanisms of removal of manganese, iron and other trace metals from sea water.— In: G. P. Glasby (Ed.) «Marine manganese deposits», 1977.
- Nohara M.* A theoretical model for the mechanism of formation of ferro-manganese nodules.— *J. Geol. Soc. Japan*, 1975, v. 82, No. 11.
- Nohara M.* The geochemistry of manganese nodules from the Pacific ocean.— *J. Geol. Soc. Japan.*, 1976, v. 83, No. 5.
- Van der Gissen A. A.* The structure of iron (III) oxide-hydrate gels.— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1966, 28.

ГИН АН СССР, Москва

Дата поступления
25.XII.1978

УДК 550.4 : 546.34 + 546.35 + 546.36

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТАЛЛИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОСАДКОВ ТРАНСТИХООКЕАНСКОГО ПРОФИЛЯ

О. А. ДВОРЕЦКАЯ, Т. Ф. БОЙКО

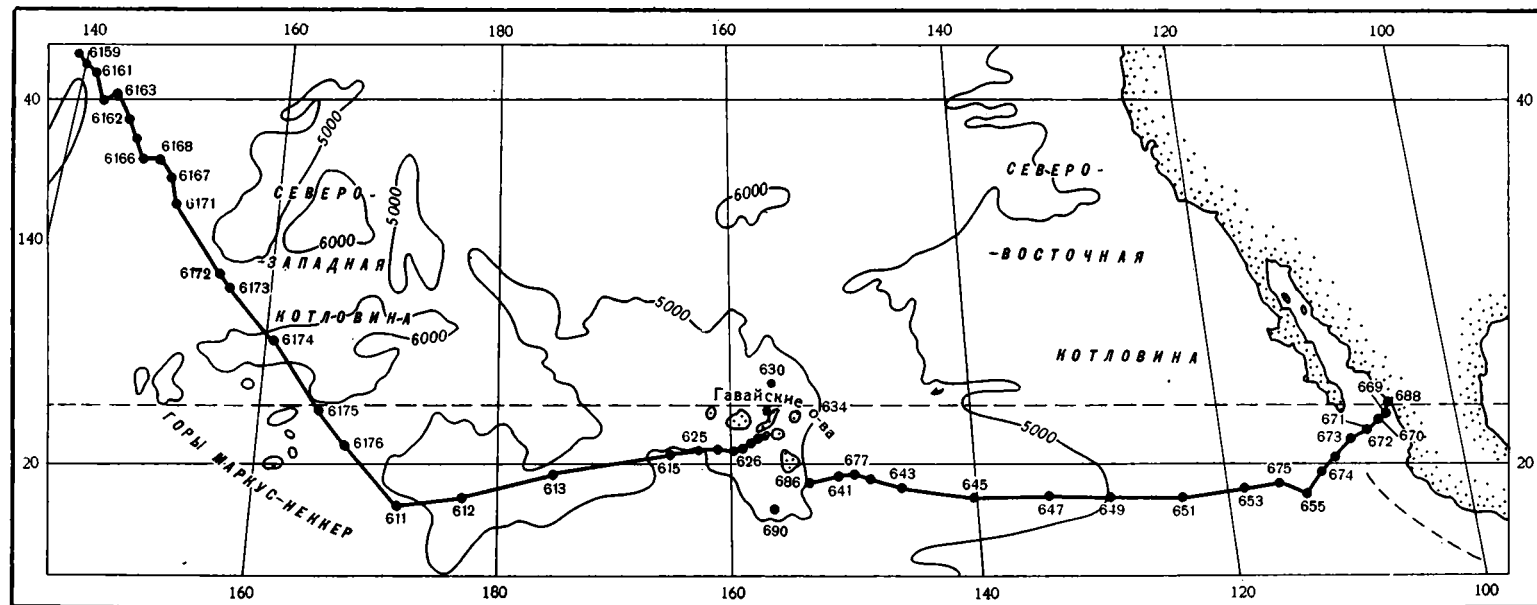
Показано распределение Li, Rb, Cs, K, Na, Mg и Tl в поверхностном слое осадков различных литолого-фациальных зон на Транстихоокеанском профиле. Содержания редких щелочных элементов (РЩЭ) и Tl растут закономерно в направлении от берегов к пелагиали. Содержание и количество РЩЭ во всех зонах океана контролируются аллотигенной частью донных илов, и только для Tl и лишь в пелагических осадках весьма существенна роль гидрогенных форм. Определено также содержание РЩЭ и Tl в Fe—Mn-конкрециях. Установлено, что Rb и Cs в них не накапливаются, Li и в большей степени Tl концентрируются в них.

В течение последних 10 лет под руководством акад. Н. М. Страхова проводилось изучение донных осадков на Транстихоокеанском профиле от берегов Японии до Мексики. Было проведено исследование литологического состава осадков и выделены литолого-фациальные типы осадков, постепенно сменяющих друг друга от берега к пелагиали (Лисицына и др., 1976), опубликовано большое количество статей по геохимии многих элементов, в том числе Fe, Mn, элементов-гидролизатов и т. д. Предлагаемая работа представляет собой небольшую часть этих исследований.

Хотя количество публикаций, в которых приводятся данные о содержании редких щелочных элементов (РЩЭ) в океанских осадках, довольно значительно (Strock, 1936; Гольдшмидт, 1938; Welby, 1958; Goldberg, Arrhenius, 1958; Хорстман, 1959; Wedepohl, 1960; Hirst, 1962; Морозов, 1968; Ohrdorf, 1968; Калинин, Морозов, 1974; и др.), сведения о распределении этих элементов в донных илах и об их поведении в процессах океанской седиментации весьма фрагментарны, и многие вопросы их геохимии в океане не решены. Еще более ограничены материалы по таллию (Shaw, 1952; Ahrens et al., 1967; Albuquerque, Shaw, 1972; и др.), который в осадочных процессах тесно связан с РЩЭ и калием. Поэтому нами было предпринято систематическое изучение РЩЭ и Tl в отложениях различных литолого-фациальных зон, постепенно сменяющих друг друга на профиле через Тихий океан от берегов Японии до берегов Мексики. Материалы для исследования собраны в 46-м рейсе НИС «Витязь» и в 9-м рейсе НИС «Дм. Менделеев». В настоящей статье излагаются результаты изучения поверхностного слоя донных илов океана.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Положение профиля и местонахождение станций показаны на фиг. 1. При детальном изучении вещественного состава донных илов на профиле (Лисицына, Дворецкая, 1974; Лисицына и др., 1976) было выделено шесть литолого-фациальных типов осадков, последовательно сменяющих



Фиг. 1. Схема расположения станций на Транстихоокеанском профиле от берегов Японии до Мексики

друг друга от берега к пелагиали: прибрежные вулкано-терригенные и биогенно-терригенные осадки шельфа и континентального (островного) склона (зона I); гемипелагические глинистые слабокремнистые и слабо-известковистые илы (зона II); пелагические глины переходного типа (зона III); пелагические красные глины глубоководных котловин с вулканическим пеплом (зона IVA) и с цеолитами (зона IVB); гравийно-песчано-глинистые и карбонатные осадки подводных гор (зона V) и биогенно-терригенные осадки Гавайского архипелага, содержащие примесь вулканокластиков (зона VI). Было также показано, что закономерная смена типов осадков, образующих генетический ряд от берега к пелагиали, однозначно свидетельствует о ведущей роли биогенно-терригенной седиментации в их формировании. В пелагической области океана, помимо основного источника поступления терригенного и пирокластического материала с континентов, определенную роль играет снос с базальтовых островов и подводных гор (Лисицына и др., 1976). Влияние эксгальтивных процессов на осадкообразование проявляется на профиле локально. Заметных следов этих процессов в осадках поверхностного слоя не обнаружено (Бутузова и др., 1977).

Нами были изучены пробы поверхностного слоя (0—5 см) всех литолого-фациальных типов донных осадков по 65 станциям¹, 79 гранулометрических фракций и 16 проб железомарганцевых конкреций. Анализирувавшиеся пробы находились в воздушно-сухом состоянии. Все определения элементов выполнены в аналитических лабораториях ИМГРЭ. Щелочные элементы и магний определялись методом пламенной фотометрии (Фабрикова и др., 1977; Фабрикова, Мушко, 1970), а Ti—химическим методом (Блум, 1970). Чувствительность определения лития 0,5 г/т, рубидия и цезия 1 г/т при точности ± 15 —20%. Для Ti чувствительность достигала 0,01 г/т при точности ± 15 %. Пламенно-фотометрическое определение K, Na, Mg контролировалось химическими анализами в лаборатории ГИНа, в которой проводились также анализы проб на содержание CaCO_3 и SiO_2 аморфн. Для биогенно-терригенных осадков, обогащенных SiO_2 аморфн и CaCO_3 , выполнялись стандартные пересчеты содержания элементов на бескарбонатное и бескремниевое вещество.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЩЭ И Тi И СВЯЗЬ ИХ С ГРАНУЛОМЕТРИЕЙ И МИНЕРАЛОГИЕЙ

Основные результаты исследований представлены в табл. 1 и 2 и на фиг. 2. Они свидетельствуют о тенденции совместного роста средних содержаний РЩЭ и Ti от прибрежных осадков к глубоководным илам пелагических областей океана. Наиболее четко эта тенденция прослеживается в западной части профиля. Для восточной части в связи с обогащенностью прибрежных отложений изучавшимися элементами тенденция проявляется менее наглядно. Но повышение содержаний РЩЭ и таллия в пелагиали не вызывает сомнения. Для РЩЭ этот рост происходит более плавно, для Ti—с некоторыми колебаниями (табл. 1, фиг. 2). Степень накопления элементов можно оценить по величине отношения их средних содержаний в пелагических красных глинах (зона IVB) к средним содержаниям элементов в прибрежных осадках (зона I), т. е. через коэффициент концентрации (K_k). Как видно из табл. 2, в наибольшей степени в глубоководных глинах повышается содержание Ti, а из РЩЭ—цезия. Весьма значительно, что общая схема распределения РЩЭ и Ti в осадках на профиле оказалась подобной схеме распределения калия, хотя K_k для него несколько меньше (см. табл. 1, 2, фиг. 2). Близость к калию особенно следует подчеркнуть для лития, который в эндогенных процессах в большей мере связан с магнием. Данные о распределении

¹ Кроме того, исследовались поверхностные осадки Калифорнийского залива по шести станциям.

Таблица 1

Средние содержания элементов в поверхностном слое осадков на Транстихоокеанском профиле, РЩЭ и Тl, г/т; макроэлементы, %

Элемент	Зоны														
	западная часть профиля								восточная часть профиля						
	I	II	III	IVA	IVB ₁	V	IVB ₂	VI _{зап}	VI _{вост}	IVB	IVA	III	II	I	Калифорнийский залив
Li	20	33	40	56	57	41	57	31	31	61	50	57	54	54	57
Rb	43	66	89	130	116	108	122	44	27	122	90	90	80	83	92
Cs	2,7	3,8	6	10,5	11,7	9	12,1	2,8	2	11,4	8,3	6,1	8	8,3	10
Tl	0,3	0,3	0,5	0,99	0,90	1,55	0,87	0,38	0,27	1,77	0,69	1,0	0,54	0,7	0,68
K	1,40	1,76	2,14	2,69	2,89	2,46	2,35	1,24	1,08	2,60	2,13	2,19	2,19	2,28	2,28
Mg	1,67	1,35	1,35	1,22	1,92	1,97	2,60	2,28	3,85	2,47	2,08	1,74	1,80	1,86	1,92
Na	3,00	3,86	3,52	2,77	2,72	2,64	2,85	3,54	2,96	2,21	3,31	3,90	4,56	3,78	—

Примечание. Прочерк во всех таблицах — не определялось.

Таблица 2

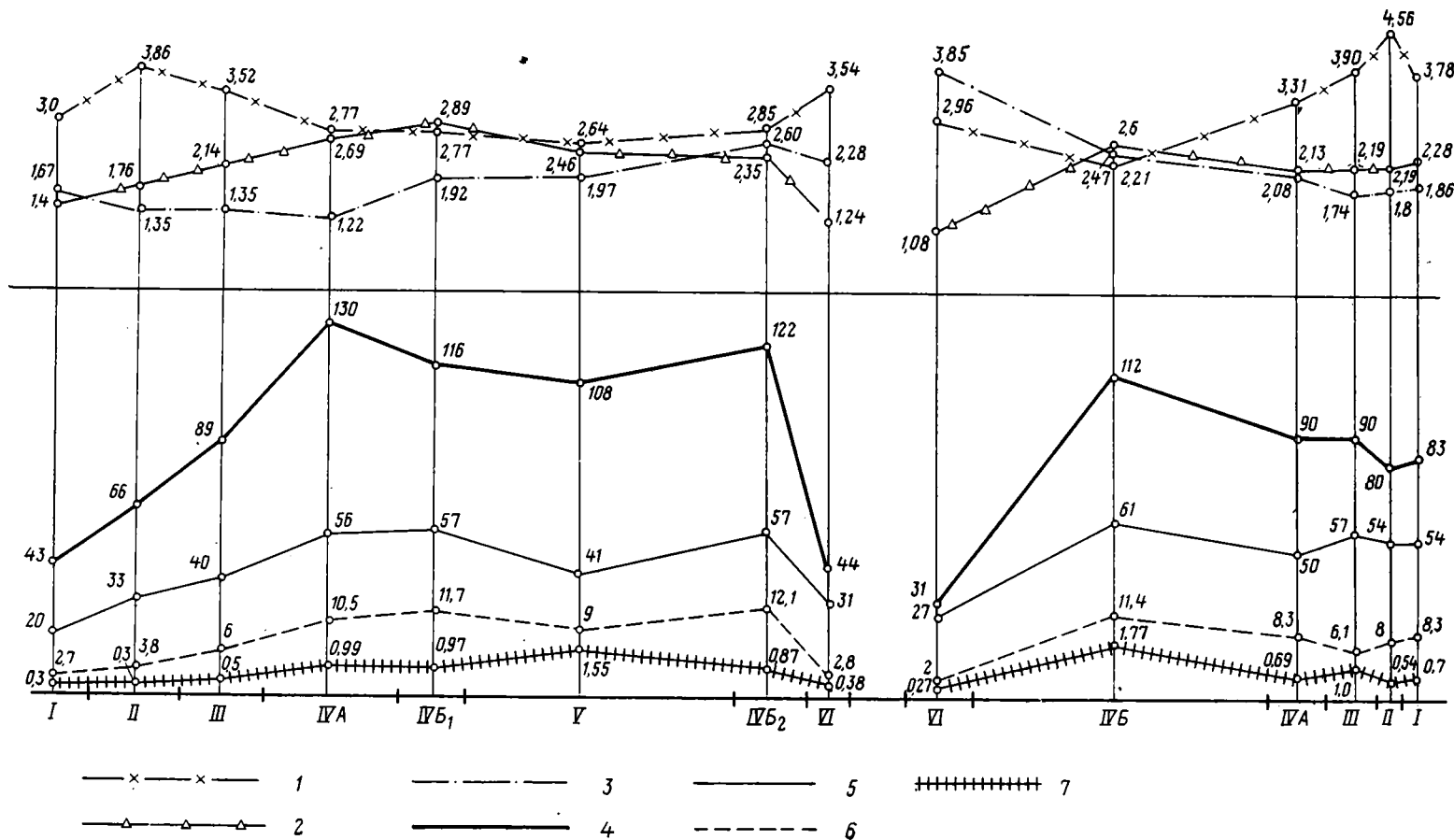
Средние содержания элементов в прибрежных и пелагических осадках и коэффициенты их концентрации (K_k) РЩЭ и Тl, г/т; макроэлементы, %

Элемент	Прибрежные осадки	Пелагические глины	Прибавка в пелагических глинах		K_k
			абсолютное значение	% от общего содержания	
Li	37	59	22	37	1,6
Rb	63	115	52	45	1,8
Cs	5,5	11,7	6,2	53	2,1
Tl	0,5	1,34	0,84	63	2,7
K	1,84	2,60	0,76	29	1,4
Mg	1,77	2,36	0,59	25	1,33
Na	3,40	2,50	—	—	0,73

последнего в донных илах (см. табл. 1) свидетельствуют, что оно в значительной степени отличается от поведения лития. Содержание Mg в осадках снижается в направлении от прибрежных отложений вплоть до глубоководных глин зоны IVA или даже IVB. Только в зоне IVB оно становится заметно выше, чем в мелководных илах, при K_k ниже, чем для калия (см. табл. 2). Таким образом, результаты исследования океанских осадков хорошо согласуются с выводом, сделанным ранее одним из авторов, о том, что Li, так же как Rb и Cs, в зоне гипергенеза наиболее тесно связан с калием (Бойко, 1964). Эти элементы и в донных осадках на профиле образуют геохимически когерентную группу, что хорошо иллюстрируется графиками их распределения (см. фиг. 2).

В то же время полученные материалы показывают, что у Na проявляются совершенно противоположные тенденции распределения в донных отложениях по сравнению с РЩЭ и Тl. Его содержание, несколько увеличиваясь в гемипелагических илах зоны II по сравнению с грубозернистыми вулканогенными и биогенно-терригенными осадками зоны I, затем неуклонно снижается в пелагическом направлении. В глубоководных глинах зоны IVB оно минимально, поэтому и K_k для Na меньше единицы (см. табл. 1, 2 и фиг. 2).

Общая тенденция повышения содержания РЩЭ, Тl и K в осадках на профиле по направлению к пелагиали совпадает с увеличением в донных илах в этом же направлении доли глинистых фракций ($<0,01$ мм); от 25% у берегов до $>90\%$ в пелагической области океана (Лисицына



Фиг. 2. Схема распределения средних содержаний элементов в различных литолого-фациальных зонах на Транстихоокеанском профиле (Na, K, Mg, %; Rb, Li, Cs, Tl, г/т)
1 — Na, 2 — K; 3 — Mg; 4 — Rb; 5 — Li; 6 — Cs; 7 — Tl

Таблица 3

Средние содержания элементов во фракциях $<0,001(1)$ и $0,001-0,01$ мм (2) из осадков разных литолого-фациальных зон западной части профиля, РЩЭ, г/л; К, %

Элемент	Зоны					Элемент	Зоны				
	I	II	III	IVA	IVB		I	II	III	IVA	IVB
Li 1	37	55	71	77	70	Cs 1	6	6,3	8	11	11,5
2	30	30	46	46	54	2	3,5	—	5	8	7
Rb 1	75	80	105	150	140	K 1	2,3	2,33	2,61	3,17	2,84
2	60	—	90	120	110	2	1,25	1,73	1,95	2,30	2,38

и др., 1976). При этом содержания РЩЭ и К в субколлоидной фракции ($<0,001$ мм) и их средние содержания по глинистым фракциям выше, чем на осадок в целом, и растут по мере движения к глубоководным зонам, что особенно хорошо видно на примере западной части профиля, для которой имеются более полные данные (табл. 3). Поэтому в тонких фракциях, как показывают расчеты, сосредоточено более 90% общего количества РЩЭ и К в пелагических илах и только 40—55% общего количества каждого из этих элементов в прибрежных отложениях. Распределение Тl по фракциям (сведения для него отсутствуют) должно быть, по-видимому, аналогичным распределению РЩЭ и К, как это наблюдается для осадка в целом. Таким образом, рост содержания РЩЭ, К и Тl в осадках в направлении к пелагиали контролируется как постепенным увеличением роли глинистых фракций в их составе, так и одновременным повышением содержания этих элементов в тонких фракциях при движении от берега к глубоководным зонам океана.

На Транстихоокеанском профиле прослеживается достаточно четкая зависимость распределения РЩЭ и Тl в осадках от их минералогического состава. Из табл. 1 и фиг. 2 видно, что для донных илов первых трех литолого-фациальных зон восточной части профиля содержания РЩЭ и Тl заметно выше, чем в отложениях подобных же зон на западе. При этом наибольшие отличия для всех элементов наблюдаются при сопоставлении содержаний в осадках прибрежных зон I—I. В пелагических глинах различия практически не ощущаются. Несомненно, что состав прибрежных отложений океанов формируется за счет материала, сносимого с суши. Поэтому можно предположить, что более высокий фон содержания РЩЭ и Тl в донных илах прибрежных зон восточной части профиля определяется минералого-геохимическими особенностями разрушающихся пород питающих провинций.

Из геохимии РЩЭ и Тl хорошо известно, что кислые породы гранитоидного ряда и соответственно продукты их разрушения в несколько раз богаче этими элементами, чем основные породы (Геохимия..., 1964). Как раз на востоке профиля в снабжении донных отложений осадочным материалом велика роль продуктов разрушения гранитоидных пород батолитового пояса Калифорнии и Мексики. Кроме того, примыкающие к восточному побережью области юго-запада США и Мексики представляют собой литиеносную провинцию, породы, почвы, воды которой обогащены Li (Бойко, 1966). Хорошо согласуются с этими данными и повышенные содержания РЩЭ и Тl, обнаруженные нами в осадках Калифорнийского залива (см. табл. 1). В то же время на западе главным поставщиком осадочного материала для прибрежных отложений служат основные породы андезитовой зоны Японии. Именно этими различиями питающих провинций можно удовлетворительно объяснить асимметрию распределения РЩЭ и Тl в донных илах прибрежных зон на профиле.

Следует отметить, что донные отложения прибрежных зон восточной части профиля обогащены также К (см. табл. 1). Это, несомненно, свя-

зано с действием тех же факторов, что и для РЩЭ. На этом фоне несколько странным выглядит повышенное содержание в осадках у Северо-Американского континента такого элемента, как Mg (см. табл. 1), который более характерен для основных пород. По-видимому, его содержание в прибрежных илах на востоке определяется преобладанием монтмориллонита в составе их глинистых фракций (Бутузова и др., 1977).

Влияние продуктов разрушения основных пород на содержание РЩЭ и Tl в осадках хорошо прослеживается и во внутренних областях океана. Так, донные илы VI зоны, обогащенные материалом разрушения гавайских островных базальтов, а также вулканическим пеплом основного состава, которые наложены на нормальный пелагический фон красных глин, демонстрируют резкое снижение содержания РЩЭ, Tl и K по сравнению с окружающими их осадками зоны IVБ (см. табл. 1). При этом в соответствии с преобладающим сносом осадочного материала с островов архипелага в юго-восточном направлении (Лисицына и др., 1975) наиболее обеднены рассматриваемыми элементами донные илы восточной части VI зоны (см. табл. 1). Очень четко наблюдается и обеднение осадков редкими элементами и калием от станции к станции в пределах Гавайской зоны по мере приближения к островам и с востока и с запада.

Продукты разрушения базальтов подводных гор заметно снижают содержание РЩЭ в осадках V зоны (по сравнению с окружающими их нормальными пелагическими глинами). Однако эти осадки в отличие от донных илов Гавайской зоны обогащены Fe—Mn-микронефтями, что, вероятно, и определяет весьма высокое среднее содержание в них Tl. Хорошо известно, что Fe—Mn-конкреции являются концентратором этого элемента, и в среднем они содержат ~ 100 г/т Tl (Shaw, 1952). В то же время, как следует из наших данных (табл. 4), Fe—Mn-конкреции по сравнению с вмещающими их илами не накапливают Cs и Rb, а коэффициент концентрации Li лишь в некоторых случаях достигает 1,5—3. Поэтому присутствие в осадке Fe—Mn-конкреций и не может, естественно, оказать завышающего влияния на содержание в нем РЩЭ.

Fe—Mn-конкреции демонстрируют нам один из немногих случаев различного поведения Tl и РЩЭ в океанском седиментогенезе. Выступая в зоне гипергенеза обычно в качестве одновалентного катиона, таллий повторяет, как правило, распределение K и РЩЭ. Как уже отмечалось выше, наблюдается дифференциация и среди РЩЭ. Цезий особенно неохотно ассоциируется с Fe—Mn-конкрециями, а литий в некоторых случаях даже концентрируется. В связи с этим следует напомнить о существовании в континентальных условиях, в зоне окисления экзогенных литий- и марганецсодержащих месторождений достаточно высоких содержаний Li, ассоциирующих с окисными соединениями Mn (литиеносные воды).

Предполагается, что Li входит в структуру марганцевых минералов или же накапливается в результате сорбционных процессов на поверхности минералов (Бойко, 1964). Следует отметить, что Fe—Mn-конкреции, подобно Rb и Cs, не накапливают также K, Na и Mg (см. табл. 4). В то же время резкие пики содержания Tl, которые наблюдаются в донных илах зон III и IVБ на востоке профиля (см. табл. 1), в значительной степени контролируются, вероятно, как и в зоне V, обогащенностью их Fe—Mn-конкрециями, корками или просто окисными соединениями Fe и Mn, пропитывающими осадки. Таким образом, анализы Fe—Mn-конкреций показывают, что для большинства изучавшихся нами элементов накопления в конкрециях по сравнению с вмещающими илами не происходит. Они концентрируют только Tl (при $K_k > 100$) и иногда Li (при $K_k = 1,5—3$), что связано, скорее всего, не столько с поверхностным сорбционным их поглощением, сколько с вхождением этих элементов в структуру минералов Fe и Mn. При ином положении мы вправе были бы ожидать, например, преимущественную сорбцию Rb и Cs, а не Li, который

Содержание элементов в Fe—Mn-конкрециях и вмещающих их илах, РЩЭ, г/т;
K, Na, Mg, %

Зона	Стан-ция	Li				Rb				Cs			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
IVA	6190	36	—	—	—	17	—	—	—	<1	—	—	—
	6172	41	—	—	51	39	—	—	120	2	—	—	10
	6174	90	—	—	59	29	—	—	130	2	—	—	12
IVB	6175	88	—	—	62	25	—	—	140	1	—	—	13
V	611	—	27	—	28	—	30	—	55	—	1	—	5
	612	—	30	75	48	—	20	14	140	—	<1	<1	10
	643	44	—	—	57	17	—	—	110	~1	—	—	11
IVB	647	120	—	—	61	19	—	—	140	<1	—	—	12
	649	—	91	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	651	98	—	—	61	24	—	—	130	~1	—	—	11
IVA	653	—	42	38	55	—	23	23	110	—	~1	~1	9
	675	120	—	—	44	19	—	—	79	<1	—	—	8
III	655	—	28	57	48	—	16	42	80	—	<1	2	6

Зона	Стан-ция	K				Mg				Na			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
VA	6190	0,70	—	—	—	1,25	—	—	—	1,53	—	—	—
	6172	1,08	—	—	2,60	1,82	—	—	1,10	2,03	—	—	2,85
	6174	0,75	—	—	2,75	1,44	—	—	1,33	1,46	—	—	2,84
IVB	6175	0,86	—	—	3,03	1,50	—	—	2,00	1,59	—	—	2,75
V	611	—	0,94	—	1,55	—	1,25	—	1,41	—	1,08	—	1,66
	612	—	0,66	0,66	3,00	—	1,15	1,15	1,90	—	1,44	1,43	2,30
	643	0,92	—	—	2,36	1,50	—	—	2,38	1,51	—	—	2,20
IVB	647	0,98	—	—	2,56	1,15	—	—	2,34	2,03	—	—	2,08
	649	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	651	1,01	—	—	2,61	1,76	—	—	2,44	2,03	—	—	—
IVA	653	—	1,03	1,24	2,03	—	1,54	1,70	2,44	—	1,94	2,30	2,89
	675	0,90	—	—	2,16	1,34	—	—	1,64	2,12	—	—	3,65
III	655	—	0,72	1,65	2,75	—	1,15	1,85	2,07	—	1,95	2,10	4,32

1 — конкреция в целом; 2 — внешняя корка конкреции; 3 — ядро конкреции; 4 — вмещающие илы.

из-за сильной гидратированности его иона в водных растворах хуже поглощается сорбционными системами (Бойко, 1964). Аналогична ситуация и с Tl, для которого место в сорбционном ряду выглядит следующим образом: Cs>Rb>K>Tl (Shaw, 1952).

Сравнивая руды накопления изучавшихся элементов в пелагических илах: Tl>Cs>Rb>Li>K>Mg>Na и в Fe—Mn-конкрециях: Tl>Li>Mg>Na>K>Rb>Cs можно заметить, что их ранжировка значительно отличается. Соединение Mn и Fe не могут играть существенной роли в обогащении глубоководных осадков Rb, Cs, K, но и для Li их значение как завышающего фактора весьма проблематично. Не вызывает сомнений лишь большое влияние Fe—Mn-образований на содержание в океанских осадках Tl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценивая данные о закономерном росте содержания РЩЭ и Tl в донных осадках на профиле в направлении от берегов к пелагическим областям Тихого океана, необходимо отметить, что подобное положение зафиксировано и для многих других элементов. Механизм этого процес-

са детально рассматривался Н. М. Страховым (1976). Вслед за Н. М. Страховым под фракционированием взвесей мы подразумеваем сложный процесс гранулометрического и геохимического (с участием биоса) фракционирования поступающего в океан терригенного материала на всей его площади. Предположение о том, что РЩЭ накапливаются в пелагиали за счет фракционирования взвесей, Н. М. Страхов высказал еще в 1973 г. (Страхов и др., 1973). Степень роста содержаний изучавшихся нами редких элементов выглядит довольно внушительно: коэффициенты их концентрации находятся в пределах 1,6—2,7. Как было показано, обогащение РЩЭ пелагических илов океана происходит главным образом за счет тонкой фракции осадков. Несомненно, что и для Тl основной эффект накопления обеспечивается тонкой фракцией отложений, на который накладывается завышающее влияние более грубых фракций, содержащих Fe—Mn-образования. При этом как количество самой тонкой фракции, так и содержания в ней редких элементов растут от берега к пелагиали. Эти данные позволяют предполагать участие в обогащении осадков РЩЭ и Тl гидрогенных форм этих элементов. В пелагической области океана с минимальными скоростями осадконакопления наиболее активно протекают процессы сорбции элементов из океанской воды аллохтонными и автохтонными взвесями и резко возрастает количественная роль последних в составе донных отложений.

Хорошо известно огромное значение сорбционных процессов в поведении РЩЭ и Тl в зоне гипергенеза и, в частности, активное поглощение этих элементов глинистыми минералами (Бойко, 1964; Shaw, 1952). Эти процессы, несомненно, протекают и в океане. О заметном участии гидрогенных форм Тl и отчасти Li в пелагической седиментации говорят и приводившиеся выше данные о их содержании в Fe—Mn-конкрециях. Интересно отметить, что ряд накопления РЩЭ в глубоководных илах — $Cs > Rb > Li$ (см. табл. 2) совпадает с ранжировкой их по степени сорбируемости дисперсными системами, например глинистыми минералами.

Можно предположить, что степень накопления РЩЭ и Тl в пелагических глинах по сравнению с прибрежными осадками, выраженная через коэффициент их концентрации (K_k — см. табл. 2), отражает долю гидрогенной составляющей этих элементов от их общего содержания в глубоководных отложениях. Эта доля является тем большей, чем выше K_k . Верхним пределом количества гидрогенной составляющей в пелагических илах может быть вся прибавка содержания элементов в них по сравнению с прибрежными отложениями, т. е. около 37% Li, 45% Rb, 53% Cs и 63% Тl (см. табл. 2). Но обогащение глубоководных глин РЩЭ и Тl происходит и за счет механического фракционирования аллохтонных взвесей, увеличения в пелагическом направлении роли тонких фракций, которые содержат значительно больше РЩЭ и Тl, чем алевриты и пески. Поэтому следует думать, что в действительности доля гидрогенной составляющей существенно меньше приведенных выше цифр. Таким образом, основная масса РЩЭ и около 50% Тl должны поступать в пелагические илы в составе аллохтонного (терригенного) материала. Не противоречат этим выводам и имеющиеся в литературе немногочисленные данные о содержании РЩЭ и Тl в речных взвесах, за счет которых формируются в значительной мере океанские осадки. Средние содержания по взвесям 10 рек СССР (бассейны Северного Ледовитого океана, Черного моря) выглядят следующим образом: Li — 50 г/т; Rb — 122 г/т; Cs — 5,2 г/т; Тl — 1 г/т (Гордеев, Лисицын, 1978).

Полученный нами цифровой материал, суммированный в табл. 2, конечно, будет уточняться по мере развития исследований, поступления новых данных. Но основную тенденцию он отражает: Тl и Cs более интенсивно поглощаются автохтонными и аллохтонными взвесями, для них соответственно более значительна роль гидрогенной составляющей, а значит, и выше степень накопления в пелагических осадках.

Заканчивая обсуждение результатов этой работы, следует еще раз отметить, что именно аллотигенная часть донных илов контролирует содержание и количество РЩЭ во всех зонах океана. И только для Тl и лишь в пелагических осадках весьма существенно значение гидрогенных форм.

ЛИТЕРАТУРА

- Блюм И. А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М., «Наука», 1970.
- Бойко Т. Ф. Редкие щелочи в зоне гипергенеза.— В сб.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Бойко Т. Ф. Редкие элементы в подземных водах.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М., «Наука», 1966, т. III.
- Бутузова Г. Ю., Лисицына Н. А., Градусов Б. П. Глинистые минералы в осадках на профиле через Тихий океан.— Литол. и полезн. ископ., 1977, № 4.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. I. Геохимия редких элементов. М., «Наука», 1964.
- Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. М., ГОНТИ НКГП СССР, 1938.
- Гордеев В. В., Лисицын А. П. Средний химический состав взвесей рек Мира и питания океанов речным осадочным материалом.— Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 1.
- Каличенко В. В., Морозов Н. П. Литий, калий, рубидий, цезий в осадках Белого моря.— Докл. АН СССР, 1974, т. 216, № 1.
- Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю., Волков И. И., Глаголева М. А., Соколов В. С. Влияние Гавайского вулканизма на осадконакопление.— В кн.: Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М., «Наука», 1975.
- Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю., Дворецкая О. А. Донные осадки 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.
- Морозов Н. П. К геохимии щелочных элементов в морских осадках.— Литол. и полезн. ископ., 1968, № 6.
- Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М., Волков И. И., Лисицына Н. А. К познанию механизма распределения элементов в Северо-Западной котловине Тихого океана.— Литол. и полезн. ископ., 1973, № 3.
- Фабрикова Е. А., Марьина Н. А., Мушко О. Л., Ерохина Л. Ф. Зависимость погрешности пламенно-фотометрического определения Li, Rb, Cs от химической формы и концентрации элементов в растворе.— В кн.: V Всесоюзная конференция по химии и технологии редких щелочных элементов. М., «Наука», 1977.
- Фабрикова Е. А., Мушко О. Л. Влияние температуры и химического состава фотометрируемого раствора на чувствительность пламенно-фотометрического определения щелочных элементов.— В кн.: Новые методические исследования по анализу редко-металлических минералов, руд и горных пород. М., «Наука», 1970.
- Хорстман Э. П. Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах.— В сб.: Геохимия редких элементов. М., Изд-во иностр. лит. 1959.
- Ahrens L. H., Willis J. P., Oosthuizen C. O. Farther observation on the composition of Mn-nodules with particular reference to some of the rare elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1967, v. 31, No. 11.
- Albuquerque C. A. R. de Shaw D. M. Thallium. Handbook of Geochemistry. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 1972, v. 11, No. 3.
- Goldberg E., Arrhenius G. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, v. 18, No. 3.
- Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. II. Location and distribution of trace elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, v. 26, No. 11.
- Ohrdorf R. Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen.— Geochim. et cosmochim. acta, 1968, v. 32, No. 2.
- Shaw D. M. The geochemistry of thallium.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, v. 2, No. 2.
- Strock L. W. Zur Geochemie des Lithiums. Nachr. Gesell. der Wissen. zu Göttingen. Mat.— Phys. Kl. F. IV. Neue Folge., 1936, B. VI, No. 15.
- Wedepohl K. H. Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantic.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, v. 18, No. 3/4.
- Welby C. W. Occurrence of alkali metals in some Gulf Mexico sediments.— J. Sediment. Petrol., 1958, v. 28, No. 4.

УДК 550.4 : 551.35 (265/266)

ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛОВЫХ ВОД ИЗ ОСАДКОВ РАССОЛОНОСНЫХ ВПАДИН КРАСНОГО МОРЯ

З. В. ПУШКИНА, М. И. СТЕПАНЕЦ, В. И. ЯШКИЧЕВ

Приводятся данные по содержанию элементов основного солевого состава (Cl , SO_4 , Alk , Na , K , Ca , Mg , NH_4) в иловых водах из осадков трех рассолоносных впадин Красного моря. Наибольшую соленость (310,1 г/л) имеют иловые воды впадины Атлантис-II, несколько меньшую (298,8 г/л) — впадины Дискавери, наименьшую (159,9 г/л) — впадины Суакин. Иловые воды всех трех впадин отличаются низким, по сравнению с морской водой, абсолютным и относительным содержанием Mg^{++} и SO_4^{--} , чрезвычайно низким щелочным резервом (0,15—0,64 мг-экв/л). Концентрации K , Ca и особенно Na и Cl , по сравнению с морской водой, значительно увеличены. Иловые воды изучаемых впадин имеют высокое, по сравнению с морской водой, содержание аммонийного азота (15—61 мг/л).

Химический состав рассолов глубоководных впадин Красного моря исследован рядом авторов (Brewer et al., 1965; Miller et al., 1966; Ross, Hunt, 1967; Шишкина, Богоявленский, 1970; Брюер, Спенсер, 1974; Крейг, 1974; и др.). В меньшей степени изучен химический состав иловых вод, полученных из осадков впадин (Брукс и др., 1974; Хендрикс и др., 1974).

Цель настоящей статьи — рассмотреть результаты анализов иловых вод из осадков трех глубоководных впадин Красного моря. Проблема происхождения горячих минерализованных рассолов и металлоносных осадков рифтовой зоны Красного моря еще не получила однозначного решения. Полученные нами результаты химических анализов иловых вод, возможно, дадут дополнительный фактический материал для решения этой проблемы.

Иловые воды получены из осадков трех рассолоносных впадин Красного моря — Атлантис-II (глубина 2170 м), Дискавери (2220 м) и Суакин (2750 м). Материал был собран в 22-м рейсе НИС «Академик Курчатов» в 1976 г. В работе рассматривается содержание в иловых водах элементов основного солевого состава (Cl , SO_4^{--} , Alk , Na , K , Ca , Mg^{++} , NH_4^+).

Литология и минералогия осадков, вмещающих иловые воды, исследована Н. А. Лисицной и Г. Ю. Бутузовой (1979). По их данным, осадки колонок впадины Атлантис-II, ст. 1905/4, (21°22'8" с. ш. и 38°05'3" в. д.) представлены рудными осадками — тонкими, студнеобразными, окрашенными в темные красновато-бурые тона, с прослоями коричневого, зеленого и черного цвета. Преобладающим компонентом осадка является кремнево-железистый гель с более темными включениями гетита и ферримонтмориллонита, а также с хорошо окристаллизованными включениями сидерита и манганосидерита. Местами выделяются черные прослои гидроокислов марганца, много стяжений сульфидов и гидроокислов железа. Во всех колонках встречаются кристаллы галита и ангидрита. Температура осадков, измеренная сразу после подъема колонки, составляет 54—58°С.

Осадки впадины Дискавери, ст. 1995 (21°17'4" с. ш. и 38°03'1" в. д.) и Суакин, ст. 1986 (19°34'9" с. ш. и 38°43' в. д.) представлены терриген-

Таблица 1

Химический состав иловых вод осадков Красного моря

Горизонт, см	pH	Eh (mv)	Sol, г/л	мг-экв/л г/л			Сумма анионов	мг-экв/л г/л					Сумма катио- нов	SO ₄ Cl	Na Cl	K Cl	Ca Cl	Mg Cl
				Cl'	SO ₄ "	Alk'		Na'	K'	NH ₄ '	Ca"	Mg"						
Поверхностная вода Красного моря			40,3	$\frac{625,0}{22,16}$	$\frac{68,25}{3,28}$	$\frac{2,52}{0,15}$	695,52	$\frac{551,60}{12,68}$	$\frac{10,62}{0,41}$	—	$\frac{26,50}{0,53}$	$\frac{129,0}{1,57}$	717,72	0,142	0,550	0,018	0,023	0,068
Придонная вода, 2058—2060 м			309,1	$\frac{5340,0}{189,36}$	$\frac{21,0}{1,01}$	$\frac{2,30}{0,14}$	5363,0	$\frac{4913,66}{112,96}$	$\frac{71,84}{2,81}$	—	$\frac{294,0}{5,89}$	$\frac{70,0}{0,85}$	5349,5	0,005	0,596	0,015	0,031	0,005
Впадина Атлантис-II (ст. 1905/4)																		
0—30	5,6	+140	309,3	$\frac{5260,0}{186,52}$	$\frac{20,0}{0,96}$	$\frac{0,15}{0,009}$	5280,1	$\frac{4830,8}{111,06}$	$\frac{68,82}{2,69}$	$\frac{1,21}{0,022}$	$\frac{294,0}{5,89}$	$\frac{73,0}{0,89}$	5267,86	0,005	0,595	0,014	0,032	0,005
30—60	5,6	+190	309,8	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{23,0}{1,10}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5383,2	$\frac{4923,8}{113,20}$	$\frac{71,76}{2,81}$	$\frac{1,21}{0,022}$	$\frac{293,0}{5,87}$	$\frac{76,0}{0,92}$	5365,77	0,006	0,596	0,015	0,031	0,005
60—85	—	—	310,8	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{22,0}{1,06}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5382,2	$\frac{4907,8}{112,83}$	$\frac{71,76}{2,81}$	$\frac{1,25}{0,023}$	$\frac{293,0}{5,87}$	$\frac{78,0}{0,95}$	5355,81	0,006	0,594	0,015	0,031	0,005
120—175	5,7	+200	311,9	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{15,0}{0,72}$	$\frac{0,45}{0,027}$	5375,4	$\frac{4918,5}{113,06}$	$\frac{68,82}{2,69}$	$\frac{1,04}{0,019}$	$\frac{295,0}{5,91}$	$\frac{80,0}{0,97}$	5363,33	0,004	0,595	0,014	0,031	0,005
200—250	5,7	+190	311,2	$\frac{5360,0}{190,0}$	$\frac{19,0}{0,91}$	$\frac{0,54}{0,033}$	5379,5	$\frac{4938,9}{113,53}$	$\frac{71,84}{2,81}$	$\frac{1,04}{0,019}$	$\frac{293,0}{5,87}$	$\frac{68,0}{0,83}$	5372,04	0,005	0,597	0,015	0,031	0,004
290—330	5,8	+170	310,7	$\frac{5380,0}{190,77}$	$\frac{19,0}{0,91}$	$\frac{0,59}{0,036}$	5399,6	$\frac{4920,8}{113,13}$	$\frac{71,84}{2,81}$	$\frac{0,97}{0,018}$	$\frac{294,0}{5,89}$	$\frac{76,0}{0,92}$	5363,64	0,005	0,593	0,015	0,031	0,005
360—380	5,9	+170	309,7	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{19,0}{0,91}$	$\frac{0,64}{0,039}$	5379,6	$\frac{4926,1}{113,25}$	$\frac{68,82}{2,69}$	$\frac{0,87}{0,016}$	$\frac{294,0}{5,89}$	$\frac{76,0}{0,92}$	5365,79	0,005	0,596	0,014	0,031	0,005
410—430	5,9	+150	309,0	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{20,0}{0,96}$	$\frac{0,59}{0,036}$	5380,6	$\frac{4939,2}{113,55}$	$\frac{68,82}{2,69}$	$\frac{0,80}{0,014}$	$\frac{298,0}{5,97}$	$\frac{70,0}{0,85}$	5376,78	0,005	0,597	0,014	0,031	0,004
450—470	5,8	+100	310,9	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{16,0}{0,77}$	$\frac{0,59}{0,036}$	5376,6	$\frac{5002,2}{115,0}$	$\frac{65,44}{2,56}$	$\frac{0,87}{0,016}$	$\frac{292,0}{5,85}$	$\frac{74,0}{0,90}$	5434,53	0,004	0,605	0,014	0,031	0,005
500—515	5,8	+50	307,6	$\frac{5360,0}{190,06}$	$\frac{17,0}{0,82}$	$\frac{0,64}{0,039}$	5377,6	$\frac{4926,1}{113,25}$	$\frac{68,82}{2,69}$	$\frac{0,87}{0,016}$	$\frac{290,0}{5,81}$	$\frac{74,0}{0,90}$	5359,79	0,004	0,596	0,014	0,031	0,005

Впадина Дискавери (ст. 1995/1)

0—5	7,0	+ 330	294,8	$\frac{5020,0}{178,01}$	$\frac{19,57}{0,94}$	$\frac{0,30}{0,018}$	5039,9	$\frac{4636,0}{106,58}$	$\frac{72,94}{2,65}$	$\frac{1,19}{0,021}$	$\frac{278,0}{5,57}$	$\frac{64,0}{0,78}$	5052,1	0,005	0,598	0,016	0,031	0,004
5—20	7,1	+250	304,0	$\frac{5300,0}{187,94}$	$\frac{20,0}{0,96}$	$\frac{0,25}{0,015}$	5320,2	$\frac{4908,9}{112,85}$	$\frac{75,22}{2,94}$	$\frac{1,08}{0,019}$	$\frac{284,0}{5,69}$	$\frac{65,0}{0,79}$	5334,2	0,005	0,600	0,016	0,030	0,004
20—45	7,0	+220	302,3	$\frac{5240,0}{185,81}$	$\frac{24,0}{1,15}$	$\frac{0,25}{0,015}$	5264,2	$\frac{4840,2}{111,27}$	$\frac{75,22}{2,94}$	$\frac{1,08}{0,019}$	$\frac{280,0}{5,61}$	$\frac{64,0}{0,78}$	5260,5	0,006	0,599	0,016	0,030	0,004
50—70	7,2	+370	301,4	$\frac{5200,0}{184,39}$	$\frac{20,0}{0,96}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5220,2	$\frac{4813,7}{110,67}$	$\frac{75,22}{2,94}$	$\frac{1,15}{0,021}$	$\frac{286,0}{5,73}$	$\frac{58,0}{0,71}$	5234,1	0,005	0,600	0,016	0,031	0,004
80—100	7,1	+360	301,1	$\frac{5260,0}{186,52}$	$\frac{19,05}{0,91}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5279,2	$\frac{4856,5}{111,65}$	$\frac{81,41}{3,18}$	$\frac{1,26}{0,023}$	$\frac{286,0}{5,73}$	$\frac{62,0}{0,75}$	5287,2	0,005	0,598	0,017	0,031	0,004
140—160	—	—	297,8	$\frac{5140,0}{182,26}$	$\frac{21,0}{1,01}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5161,2	$\frac{4738,4}{108,94}$	$\frac{81,41}{3,18}$	$\frac{1,26}{0,023}$	$\frac{286,0}{5,73}$	$\frac{58,0}{0,71}$	5165,1	0,006	0,598	0,017	0,031	0,004
220—260	7,1	+410	301,2	$\frac{5200,0}{184,39}$	$\frac{20,0}{0,96}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5220,2	$\frac{4815,7}{110,71}$	$\frac{70,0}{2,74}$	$\frac{1,62}{0,029}$	$\frac{288,0}{5,77}$	$\frac{58,0}{0,71}$	5233,3	0,005	0,600	0,015	0,031	0,004
330—350	7,0	+460	304,9	$\frac{5300,0}{187,94}$	$\frac{18,71}{0,90}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5318,9	$\frac{4900,7}{112,67}$	$\frac{68,45}{2,68}$	$\frac{1,80}{0,033}$	$\frac{290,0}{5,81}$	$\frac{72,0}{0,87}$	5332,9	0,005	0,599	0,014	0,031	0,005
420—450	6,9	+530	302,2	$\frac{5240,0}{185,81}$	$\frac{24,0}{1,15}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5264,2	$\frac{4846,2}{111,41}$	$\frac{66,76}{2,61}$	$\frac{1,98}{0,036}$	$\frac{276,0}{5,53}$	$\frac{74,0}{0,90}$	5264,9	0,006	0,599	0,014	0,030	0,005
540—560	6,0	+70	302,0	$\frac{5220,0}{185,10}$	$\frac{22,0}{1,06}$	$\frac{0,20}{0,02}$	5242,2	$\frac{4825,1}{110,9}$	$\frac{79,28}{3,10}$	$\frac{2,17}{0,039}$	$\frac{270,0}{5,41}$	$\frac{72,0}{0,87}$	5248,5	0,006	0,599	0,017	0,029	0,005
620—650	6,4	+110	297,5	$\frac{5120,0}{181,55}$	$\frac{24,0}{1,15}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5144,2	$\frac{4726,9}{108,67}$	$\frac{68,45}{2,68}$	$\frac{2,53}{0,046}$	$\frac{246,0}{4,93}$	$\frac{96,0}{1,17}$	5139,9	0,006	0,598	0,015	0,027	0,006
720—750	6,4	+150	298,9	$\frac{5140,0}{182,26}$	$\frac{18,50}{0,89}$	$\frac{0,20}{0,012}$	5158,7	$\frac{4773,0}{109,73}$	$\frac{68,45}{2,68}$	$\frac{3,24}{0,058}$	$\frac{216,0}{4,33}$	$\frac{92,0}{1,12}$	5152,7	0,005	0,602	0,015	0,024	0,006
860—890	6,4	+130	291,8	$\frac{5100,0}{180,85}$	$\frac{10,0}{0,48}$	$\frac{0,35}{0,021}$	5110,3	$\frac{4734,8}{108,85}$	$\frac{70,0}{2,74}$	$\frac{3,24}{0,058}$	$\frac{198,0}{3,97}$	$\frac{122,0}{1,48}$	5128,0	0,003	0,601	0,015	0,022	0,008
990—1010	6,4	+120	283,5	$\frac{4940,0}{175,77}$	$\frac{7,0}{0,34}$	$\frac{0,40}{0,024}$	4947,4	$\frac{4570,74}{105,08}$	$\frac{68,45}{2,68}$	$\frac{3,43}{0,062}$	$\frac{190,0}{3,81}$	$\frac{118,0}{1,44}$	4950,6	0,002	0,600	0,015	0,022	0,008

Таблица 1 (окончание)

Горизонт, см	pH	Eh (mv)	Sol, г/л	мг-экв/л г/л			Сумма анионов	мг-экв/л г/л					Сумма катио- нов	SO ₄ Cl	Na Cl	K Cl	Ca Cl	Mg Cl
				Cl'	SO ₄ "	Alk'		Na'	K'	NH ₄ '	Ca"	Mg"						
80—110	7,24	+70	177,3	$\frac{2640,0}{93,61}$	$\frac{69,0}{3,31}$	$\frac{0,49}{0,030}$	2709,5	$\frac{2430,4}{55,87}$	$\frac{39,11}{1,53}$	$\frac{0,87}{0,016}$	$\frac{122,50}{2,45}$	$\frac{126,0}{1,53}$	2718,9	0,035	0,596	0,016	0,026	0,016
240—280	7,15	+100	155,5	$\frac{2600,0}{92,2}$	$\frac{68,0}{3,26}$	$\frac{0,49}{0,030}$	2668,5	$\frac{2403,2}{55,25}$	$\frac{32,72}{1,28}$	$\frac{0,79}{0,014}$	$\frac{114,0}{2,28}$	$\frac{134,0}{1,63}$	2684,7	0,035	0,599	0,014	0,025	0,018
410—440	7,2	+490	155,5	$\frac{2600,0}{92,2}$	$\frac{69,0}{3,31}$	$\frac{0,64}{0,039}$	2669,6	$\frac{2387,5}{54,89}$	$\frac{36,11}{1,41}$	$\frac{0,72}{0,013}$	$\frac{120,0}{2,41}$	$\frac{130,0}{1,58}$	2674,3	0,036	0,595	0,015	0,026	0,017
570—600	7,1	—	156,2	$\frac{2600,0}{92,2}$	$\frac{68,0}{3,26}$	$\frac{0,64}{0,039}$	2668,6	$\frac{2372,8}{54,55}$	$\frac{39,11}{1,53}$	$\frac{0,79}{0,014}$	$\frac{114,0}{2,28}$	$\frac{133,0}{1,62}$	2659,7	0,035	0,592	0,017	0,025	0,017
650—670	—	—	156,4	$\frac{2600,0}{92,2}$	$\frac{64,0}{3,07}$	$\frac{0,64}{0,039}$	2664,6	$\frac{2384,6}{54,82}$	$\frac{36,11}{1,41}$	$\frac{0,65}{0,012}$	$\frac{119,0}{2,38}$	$\frac{130,0}{1,58}$	2670,4	0,033	0,595	0,015	0,026	0,017
820—850	7,1	+60	158,7	$\frac{2670,0}{94,68}$	$\frac{70,0}{3,36}$	$\frac{0,74}{0,045}$	2740,7	$\frac{2456,4}{56,47}$	$\frac{36,11}{1,41}$	$\frac{0,87}{0,016}$	$\frac{118,0}{2,36}$	$\frac{134,0}{1,63}$	2745,4	0,035	0,596	0,015	0,025	0,017

Впадина Суакин (ст. 1986)

но-биогенными илами и имеют слоистое строение. Для них характерны пестрые окраски ярких тонов — желтые, коричневые, черные, оранжевые. Рудные компоненты присутствуют в виде примеси. Толща ила сложена глинисто-кокколитовой массой с неравномерно распределенными в ней обломками птеропод, фораминифер и других карбонатных организмов, а также терригенными зернами кварца, слюды и других минералов. Много сульфидов, гидроокислов железа, черных пятен гидроокислов марганца. Во всех колонках наблюдаются кристаллы галита и ангидрита. Температура ила во впадине Дискавери 42°, во впадине Суакин 24°.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Иловую воду из осадков получали сразу же после их подъема на борт судна. Выделение иловых вод выполнено В. И. Яшкичевым на установке «Пневмопресс» при помощи сжатого газа. В установке предусмотрена изоляция ила от соприкосновения с металлическими деталями, термостатирование и защита от воздействия воздуха (Розанов и др., 1978). Измерения Eh и pH проводились А. А. Морозовым после подъема осадков на борт корабля. Сразу после отжима иловых вод в них определялись *Alk*, NH_4 . Определение Cl , SO_4 , Ca, Mg проводились М. И. Степанец, а Na и K — Н. Н. Шатской в химической лаборатории Геологического института АН СССР. Иловая вода анализировалась по методикам, принятым

Таблица 2
Химический состав поверхностной воды и иловых вод Красного моря

Авторы	№ станции	Глубина, см	Содержание, г/л						
			Na	K	Ca	Mg	Alk	SO ₄	Cl
Поверхностная вода Красного моря									
Х. Крейг (1974) *	—	—	11,75	0,42	0,45	1,41	0,13	2,96	21,13
З. В. Пушкина, М. И. Степанец и др. (настоящая ра- бота)	—	—	12,68	0,41	0,53	1,57	0,15	3,28	22,16
Иловые воды (впадина Атлантик-II)									
Р. Хендрикс и др. (1974)	84K	0—30	113,0	4,0	5,9	0,85	—	—	191,0
»	84K	143	113,0	3,50	6,4	0,81	—	—	189,0
»	84K	263	114,0	4,0	6,1	0,87	—	—	193,0
З. В. Пушкина, М. И. Степанец и др. (настоящая ра- бота)	1905/4	0—30	111,06	2,69	5,9	0,89	0,009	0,96	186,5
То же	1905/4	120—175	113,06	2,69	5,9	0,97	0,027	0,72	190,1
»	1905/4	290—330	113,13	2,81	5,9	0,92	0,036	0,91	190,8
Иловые воды (впадина Дискавери)									
Р. Хендрикс и др. (1974)	119K	30—40	108,0	4,2	6,1	0,84	—	—	185,0
»	119K	50—60	102,0	4,1	6,3	0,84	—	—	188,0
»	119K	90	103,0	4,0	6,0	0,86	—	—	187,0
З. В. Пушкина, М. И. Степанец и др. (настоящая ра- бота)	1995/1	20—45	111,3	2,94	5,6	0,78	0,015	1,15	185,8
То же	1995/1	50—70	110,7	2,94	5,7	0,71	0,012	0,96	184,4
»	1995/1	80—100	111,6	3,18	5,7	0,75	0,012	0,91	186,5

* Данные Х. Крейга приводятся в г/кг.

в Институте океанологии АН СССР (Шишкина, 1972). Определение Alk и NH_4 проводилось из иловой воды без последующего разбавления, K , Ca , Mg , Cl , SO_4 — из разбавленных в 10 раз, а Na — из разбавленных в 1250 раз проб иловых вод. Щелочной резерв (Alk) определялся прямым титрованием иловой воды соляной кислотой со смешанным индикатором при непрерывном продувании пробы воздухом, лишенным двуокиси углерода; аммоний (NH_4) — колориметрически с реактивом Несслера, после обработки пробы раствором сегнетовой соли и концентрированной щелочью.

Общий азот в осадках определяли по Кьельдалю в микромодификации, а аммиачный азот — по Несслеру, колориметрически. Общая соленость (Sol) иловых вод определялась по методу И. В. Тананаева и И. М. Левиной (1944), который заключается в выпаривании 5 мл иловой воды с NaF и последующим высушиванием осадка при 180° до постоянного веса.

Определение Cl проводилось титрованием 0,1- n раствором $AgNO_3$ в присутствии индикатора K_2CrO_4 ; Ca и Mg определялись объемным комплексометрическим методом (0,05- n раствор Трилона Б), Ca — с индикатором флюорексоном, а Mg — с хромогеном черным. Определение Na и K проводилось методом пламенной фотометрии, SO_4 определялось объемным комплексометрическим методом с Трилоном Б и дополнительно, выборочно классическим весовым методом. Всего было проанализировано 63 пробы иловой воды (табл. 1). Полученные нами результаты химических анализов иловых вод находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными данными (табл. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ

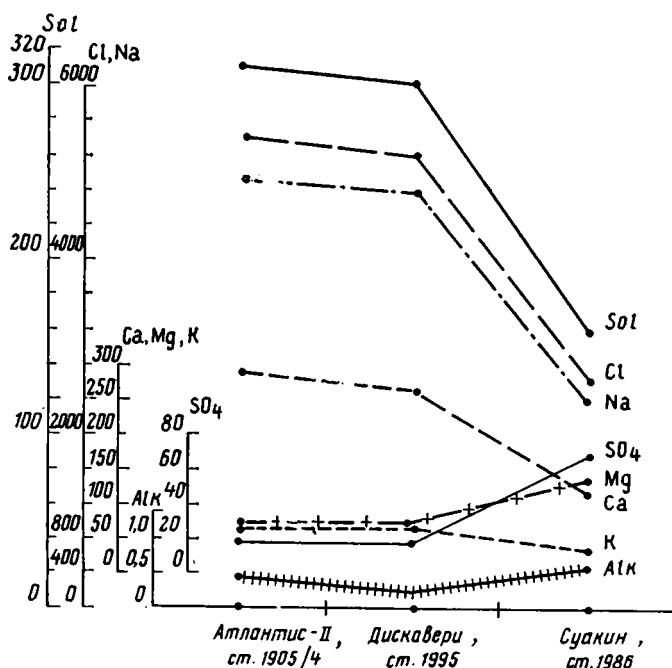
Из табл. 1 видно, что соленость и химический состав иловых вод впадин Дискавери и Атлантис-II близки к солености и химическому составу придонных рассолов этих впадин. Соленость рассолов и иловых вод впадин Дискавери и Атлантис-II в 7,3—7,8 раза выше солености воды Красного моря. Наибольшей соленостью характеризуются иловые воды из осадков впадины Атлантис-II, составляя в среднем 310,1 г/л, несколько меньшую — 298,8 г/л — имеют иловые воды из осадков впадины Дискавери. Соленость иловых вод впадины Суакин почти в 2 раза ниже первых двух и равна 159,9 г/л. При высокой общей минерализации иловые воды из впадин Атлантис и Дискавери отличаются низким содержанием сульфатов, абсолютное количество которых в 3—4 раза, а относительное (SO_4/Cl) — на два порядка ниже, чем в морской воде. Иловые воды отличаются слабокислой реакцией (pH 5,6—6,3) и чрезвычайно низким (ниже, чем в придонных рассолах) щелочным резервом, составляющим всего 0,15—0,64 мг-экв/л. Значения Eh изменяются от +50 до +460 мВ.

Содержание магния в иловых водах уменьшается по сравнению с морской водой во впадине Атлантис-II в 1,8—1,6 раза, а во впадине Дискавери (до глубины 650 см) — в 1,8—2,2 раза. Концентрация Na в иловых водах этих впадин по сравнению с водой Красного моря возрастает в 8,4—9,1 раза, а концентрация кальция — в 10,5—11 раз. Относительное увеличение в иловых водах этих элементов (Na/Cl и Ca/Cl) невелико (0,596 против 0,550 Na/Cl и 0,031 против 0,023 Ca/Cl). Абсолютное содержание K в иловых водах по сравнению с морской водой увеличивается в 6,2—7,5 раз, а относительное (K/Cl), наоборот, уменьшается (0,018 и 0,015). Следует отметить, что с глубины 650 см в иловых водах осадков впадины Дискавери содержание Ca уменьшается с 296 до 190 мг-экв/л, содержание Mg увеличивается с 58,0 до 122 мг-экв/л.

Основные закономерности изменения химического состава иловых вод в осадках впадины Суакин в целом аналогичны рассмотренным вы-

ше. Вместе с тем следует отметить некоторые особенности их химического состава. Так, содержание SO_4 в них возрастает до 64—70 мг-экв/л, а Mg — до 134 мг-экв/л. Соответственно значительно увеличивается и значение отношений SO_4/Cl (с 0,005—0,006 до 0,035—0,033) и Mg/Cl (с 0,005 до 0,017). Величины отношения Na/Cl и Ca/Cl , наоборот, в иловых водах из Суакинской впадины несколько уменьшаются.

Изложенное иллюстрирует фигура, на которой показаны средние для колоннок изменения Sol , Cl , SO_4 , Alk , Na , K , Ca , Mg в иловых водах из впадин Атлантис-II, Дискавери и Суакин. Из графика отчетливо видно уменьшение солёности, содержания Cl , Na , Ca от Атлантис-II к Суакин и увеличение в этом же направлении SO_4 , Alk , Mg .



Основной солевой состав иловых вод из впадин Атлантис-II, Дискавери и Суакин (среднее)
 Sol (г/л); Cl , SO_4 , Alk , Na , K , Ca , Mg , (мг-экв/л)

Особо следует подчеркнуть, что данные химических анализов показывают высокое содержание NH_4 в иловых водах осадков всех трех изучаемых впадин. При этом корреляция между NH_4 и Alk отсутствует. Концентрация NH_4 в иловых водах впадины Атлантис-II составляет 14,4—22,5 мг/л, во впадине Суакин — 13,0—15,6 мг/л. В иловых водах впадины Дискавери содержание NH_4 увеличивается вниз по колонке от 21,4 до 61,7 мг/л.

Изменение количества и соотношения ионов соответственно связано с изменением солевого состава и химического типа иловых вод (табл. 3). В основу выделенных типов иловых вод положено присутствие и соотношение в них характерных солей.

Классификация вод при этом производится на основе следующих генетических коэффициентов (Каменский, 1958):

$$\frac{\text{Cl}-\text{Na}}{\text{Mg}} < 1; \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} < 1 \text{ — хлоридно-магниевно-натриевый химический тип,}$$

$$\frac{\text{Cl}-\text{Na}}{\text{Mg}} > 1; \frac{\text{Na}}{\text{Cl}} < 1 \text{ — хлоридно-кальцево-натриевый тип.}$$

Таблица 3

Солевой состав поверхностной, придонной воды и иловых вод осадков Красного моря

№ станций	Глубина, см	мг-экв					экв, %										Геохимические коэф- фициенты		
		Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaCl	Na/Cl	$\frac{Cl-Na}{Mg}$	Ca/Mg	
Вода поверх- ностная	2058—2060 м	5,04	47,96	88,54	169,46	—	21,24	1059,3	0,36	3,45	6,36	12,18	—	1,53	76,12	0,85	0,76	0,21	
Вода придон- ная		4,60	42,0	—	140,0	541,4	143,70	9827,3	0,04	0,39	—	1,31	5,06	1,34	91,86	0,92	6,09	4,20	
Впадина Ат- лантис-II, ст. 1905/4	0—30	0—30	40,0	—	146,0	547,7	137,64	9661,7	0,003	0,38	—	1,37	5,17	1,31	91,77	0,92	5,88	4,03	
Впадина Дис- кавери, ст. 1995	5—20	0,50	40,0	—	130,0	527,6	150,44	9791,96	0,005	0,37	—	1,22	4,95	1,41	92,05	0,93	6,02	4,37	
Впадина Суа- кин, ст. 1986	80—100	0,96	138,0	—	252,0	106,0	78,22	4843,8	0,02	2,55	—	4,65	1,96	1,44	89,38	0,92	1,66	0,97	

Таблица 4

Химический состав соли, обнаруженной на ст. 1905/2 в Красном море (впадина Атлантис-II)

мг-экв						мг-экв				% - мг-экв			
Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	CaSO ₄	NaCl	KCl	CaCl ₂	CaSO ₄	NaCl	KCl	CaCl ₂
262,17	6,41	592,16	Нет	281,28	577,36	1154,28	524,34	12,82	25,40	67,24	30,53	0,75	1,48

Известно, что соленость морской воды обусловлена ограниченным числом солей, главным образом NaCl , KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , MgBr_2 , CaSO_4 . Такая соль, как, например, CaCl_2 , в водах морей и океанов обычно отсутствует (по расчету).

По составу солей морская вода Красного моря, так же как и вода океанов, относится к хлоридно-магниевно-натриевому типу (Cl—Mg—Na— см. табл. 3).

Из табл. 3 следует, что состав и соотношение солей в иловых водах впадин Атлантис-II, Дискавери и Суакин отличаются от состава и соотношения солей воды Красного моря, а геохимические коэффициенты позволяют отнести иловые воды этих впадин к хлоридно-кальциево-натриевому (Cl—Ca—Na) типу. Соотношение $\frac{\text{Cl—Na}}{\text{Mg}}$ здесь становится

больше единицы, увеличиваясь с 0,76 в водах Красного моря до 5,88—6,02—1,66 в иловых водах соответствующих впадин, а соотношение $\frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$

изменяется с 0,21 до 4,03—4,37—0,97. Среди солей иловых вод, так же как и в морской воде, преобладает NaCl , но его содержание увеличивается с 76,1 до 92% *мг-экв*. Такая соль, как MgSO_4 , полностью отсутствует, а MgCl_2 занимает всего 1,4—1,2%; CaSO_4 составляет только 0,38% *мг-экв*; содержание CaCl_2 , который отсутствует в морях и океанах, в иловых водах Красного моря составляет 5,17—4,95—1,96% *мг-экв*.

Следует также подчеркнуть, что KCl , содержание которого в абсолютных количествах увеличивается в иловой воде до 137,6—150,4 *мг-экв* против 21,24 *мг-экв* в морской воде, в относительных количествах уменьшается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По вопросу о происхождении рассолов впадин Атлантис-II и Дискавери существуют различные мнения (Swallow, Crease, 1965; Miller et al., 1966; Крейг, 1974; Бишофф, 1974; и др.). Вероятно, формирование солевого состава рассолов и иловых вод связано с комплексом факторов. Роль отдельных факторов и условий, влияющих на формирование химического состава иловых вод, на протяжении геологического времени могла измениться. Для того чтобы легче было оценить роль отдельных факторов и процессов в формировании химического состава иловых вод, разделим их на две группы: 1) определяющие первоначальный химический состав вод в момент их формирования; 2) ведущие к изменению первоначального химического состава на протяжении длительного геологического времени и продолжающие действовать в настоящее время.

Как считают А. Миллер (Miller et al., 1966), Дж. Бишофф (1974) и др., возможным источником рассолов являются эвапоритовые толщи, сквозь которые проходила циркуляция нормальных вод Красного моря. Отсюда обогащение их хлором и другими компонентами.

Наличие большого количества соленосных и гипсоносных толщ миоценового возраста, широко распространенных в Красном море и на прилегающих участках суши (в Египте, Судане, Йемене и на островах Красного моря), дает основание говорить о возможной достоверности этой гипотезы. На о. Макавар скважиной вскрыта толща эвапоритов мощностью 1435 м. На о-вах Дахлак скважина прошла 2000 м эвапоритов, не достигнув ее подошвы (Смирнов, 1969). Наконец, нами во впадине Атлантис-II (ст. 1905/3) на глубине 2170 м под пачкой (0,5 м) черного тонкого ила обнаружена 4-м толща крупнокристаллического галита и ангидрита, светло-серого, почти белого цвета. Данные химических анализов этой соли показывают, что 67,2% в ней составляет CaSO_4 и 30,5% — NaCl (табл. 4).

По своему генезису рассолы и иловые воды, вероятно, можно отнести, по классификации М. Г. Валяшко (Валяшко, Поливанова, 1968), к рас-

солам выщелачивания, которые образовались за счет растворения соленосных отложений водами Красного моря. Сопоставление основного химического состава иловых вод осадков изучаемых впадин Красного моря с рассолами, формирующимися за счет растворения галогенных пород Прикаспийской низменности (Славянова, Галицин, 1968), а также с рассолами соляных куполов в штате Луизиана (Крейг, 1974) указывает на сходство их солевого состава. Вместе с тем наблюдаются и различия — высокие содержания Ca , K , NH_4 и низкие содержания SO_4 и Mg . Эти различия, вероятно, связаны с последующим воздействием разнообразных геологических факторов и физико-химических процессов.

Так, контакт подземных вод и вмещающих пород способствует катионному обмену между Na раствора с минерализацией 290—350 г/л и глинистыми коллоидами, содержащими поглощенный Ca , что может содействовать образованию хлоридно-кальциево-натриевых рассолов (Пушкина, 1964). При тесном и длительном контакте иловых вод и рассолов с вмещающими их осадками происходят также реакция между рассолами, алюмосиликатами кальция и карбонатами. На малую устойчивость иона магния в рассолах при контакте с кальцийсодержащими минералами указывают М. Г. Валяшко и Н. К. Власова (1975). Магний рассолов, вступая во взаимодействие с кальцием минералов, образует магнезиальные минералы. Кальций при этом переходит в раствор, накапливаясь в нем в виде CaCl_2 , а содержание Mg в рассоле уменьшается. М. Г. Валяшко и Н. К. Власовой (1975) с целью установления возможности реакций между морскими рассолами и силикатными и алюмосиликатными минералами были поставлены специальные опыты в автоклавах с синтетическими морскими рассолами. Во всех случаях, когда в качестве твердой фазы брались минералы — волластонит, везувиан, лабрадор, наблюдалось интенсивное взаимодействие между MgCl_2 и этими минералами с образованием группы сепиолитов, хлоритов и появлением в растворе CaCl_2 в количествах, эквивалентных связанному магнию.

Э. Перри и др. (Perry et al., 1976), изучая изменение Mg , Ca и $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ в системе осадок — поровая вода в скв. 149, DSDP, указывают на то, что в поровых водах осадка существует снижение содержания Mg и увеличение Ca . Уменьшение Mg в поровых водах авторы объясняют участием его в образовании смектита. Обогащение иловых вод по сравнению с морской водой калием, как отмечает ряд исследователей (Брукс и др., 1974), может быть обусловлено реакцией рассолов с калиевым полевым шпатом при образовании хлоритов.

Распределение аммонийного азота в иловых водах донных отложений обычно связано с процессом биогенной минерализации органического вещества, захороненного в осадках. Оно определяется составом, количеством и условиями его минерализации. Концентрация NH_4 в иловых водах указывает на обогащение им иловых вод. Между тем содержание органического вещества в этих осадках не превышает 0,5—0,7%. Щелочной резерв иловых вод (Alk), который определяет не только химический тип воды, но в какой-то мере и активность процессов минерализации органического вещества, ничтожно мал, 0,20—0,60 мг-экв/л. Определение аммиачного и общего азота, сделанное в четырех образцах осадков впадины Атлантис-II (ст. 1905/4), указывает на высокое содержание как общего, так и обменного азота (табл. 5).

Не исключено, что повышенное содержание общего азота и обменного N в иловых водах обусловлено подводной гидротермальной деятельностью. Между тем по геохимии азота в гидротермальных процессах имеются лишь отрывочные данные. Так, огромные количества азота выбрасываются вулканами, в основном в форме нашатыря (NH_4Cl). Подсчеты Дж. Стоклаза показали, что во время извержения Везувия в 1906 г. было выброшено около 50 000 т связанного азота (Волынец, Сушевская, 1972). Повышенное содержание иона аммония отмечено также в фумарольных

Содержание $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{обм}}$ в осадках ст. 1905/4 (Красное море)

Горизонт, см	N общий, мг/100 г	% на воздушно-сухую навеску	N обменный, мг/100 г
252—257	100,6	0,1006	43,6
355—360	87,8	0,0878	18,6
447—465	45,6	0,0456	19,2
520—529	53,7	0,0537	12,9

термах Камчатки и Курильских островов — 100—500 и 8 мг/л соответственно (Иванов, 1956).

Вероятно, что в формировании химического состава современных рассолов и рудоносных осадков Красного моря активное участие принимали и принимают гидротермальные воды. Об этом может свидетельствовать высокая температура придонных рассолов и осадков (впадина Атлантис — 56°, впадина Дискавери — 44°), низкий щелочной резерв, высокое содержание NH_4 и тяжелых металлов в иловых водах исследованных объектов.

ВЫВОДЫ

1. Иловые воды изученных скважин отличаются высокой соленостью: наибольшей во впадине Атлантис-II — 310,1 г/л (среднее), несколько меньшей — 298,8 г/л во впадине Дискавери, наименьшей — 159,9 г/л — во впадине Суакин.

2. Иловые воды этих впадин отличаются низкими абсолютным и относительным содержанием Mg и SO_4 и чрезвычайно низким щелочным резервом. Концентрации K, Ca и особенно Na и Cl по сравнению с морской водой значительно выше.

3. По составу солей иловые воды изученных колонок относятся к хлоридно-кальциево-натриевому химическому типу.

4. Иловые воды всех трех впадин отличаются высоким содержанием аммонийного азота (15—61 мг/л).

ЛИТЕРАТУРА

- Бишофф Дж. Осадки геотермальных рассолов Красного моря (минералогия, химизм и генезис).— В кн.: Современные гидротермальные рудоотложения. М., «Мир», 1974.
- Брукс Р., Каплан И., Питерсон М. Микроэлементы термальных рассолов и иловых вод Красного моря.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М., «Мир», 1974.
- Брюер П., Спенсер Д. Химический состав термальных рассолов.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М., «Мир», 1974.
- Бутузова Г. Ю., Дриц В. А., Лисицына Н. А., Цикурский С. И., Дмитрик А. Л. Динамика формирования глинистых минералов в рудоносных осадках впадины Атлантис-II.— Литол. и полезн. ископ., 1979, № 1.
- Валяшко М. Г., Власова Н. К. Устойчивость солей магния в растворах морского происхождения и ее геохимическое значение.— Вестн. МГУ, 1975, № 4.
- Валяшко М. Г., Поливанова А. И. Высокоминерализованные воды в системе природных вод, их генезис, особенности и распределение. Международный геол. конгр., XXXIII сессия. Докл. сов. геологов. М., «Наука», 1968.
- Волюнец В. Ф., Суцевская Т. М. Азот в гидротермальном процессе (аммоний в растворах включений).— Геохимия, 1972, № 1.
- Крейг Х. Геохимия и происхождение термальных рассолов.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М., «Мир», 1974.
- Пушкина З. В. Поровые воды современных, четвертичных и плиоценовых отложений Южного Каспия в разрезе скв. 4 и 8.— Тр. ГИН АН СССР, вып. 115, 1964.
- Розанов А. Г., Мищенко В. В., Яшкисев В. И. «Пневмопресс» — установка для получения иловых вод.— Океанология, 1978, т. XVIII, вып. 2.
- Славянова Л. В., Галицин М. С. Закономерности распространения и условия формирования промышленных вод юго-востока Русской платформы. Международный геол. конгр., XXXIII сессия. Докл. сов. геологов. М., «Наука», 1968.

- Смирнов С. И. Об образовании рассолов в донных впадинах Красного моря.— Океанология, 1969, т. IX, вып. 3.
- Тананаев И. В., Левина М. И. Новый метод определения сухого остатка в водах, реках и других солевых растворах.— Ж. прикл. химии, 1944, т. 17, вып. 6.
- Хендрикс Р., Рейсбик Ф., Махаффи Э., Робертс Д., Питерсон М. Химический состав осадков и иловых вод.— В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М., «Мир», 1974.
- Шишкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972.
- Шишкина О. В., Богоявленский А. Н. О солевом составе глубинных вод Красного моря.— Геохимия, 1970, № 5.
- Brewer P. G., Riley J. P., Gulkin F. Chemical composition of the hot salty water from the bottom of the Red Sea.— Deep Sea Res., 1965, v. 12, No. 497.
- Miller A. R., Densmore C. E., Degens E. T., Hathaway J. C., Manheim F. G., McFarlin P. F., Pocklington R., Jokela A. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.— Geochim. et cosmochim. acta, 1966, v. 30, No. 341.
- Ross D. A., Hunt J. M. Third brine pool in the Red Sea.— Nature, 1967, v. 213, No. 687.
- Swallow J. C., Crease J. Hot salty water at the bottom of the Red Sea.— Nature, 1965, v. 205, No. 165.
- Perry E. A., Gieske Jr. J., Lawrence J. R. Mg, Ca and O^{18}/O^{16} exchange in the sediment-pore water system, Hole 149, DSDP.— Geochim. et Cosmochim. acta, 1976, v. 40, No. 4.

ГИН АН СССР,
Москва

Дата поступления
7.XII.1978

УДК 550.4 : 553.9 (263)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

**И. С. ГРАМБЕРГ, А. И. ДАНЮШЕВСКАЯ, Б. Г. ЛОПАТИН,
Ю. С. ШЕЛОВАНОВ**

На материалах бурения 47-го рейса НИС «Гломар Челленджер» показано, что преобразование органического вещества (ОВ) в глубоководных отложениях океанов протекает в полной аналогии с эволюцией органики в осадочных толщах континентов и определяется теми же факторами.

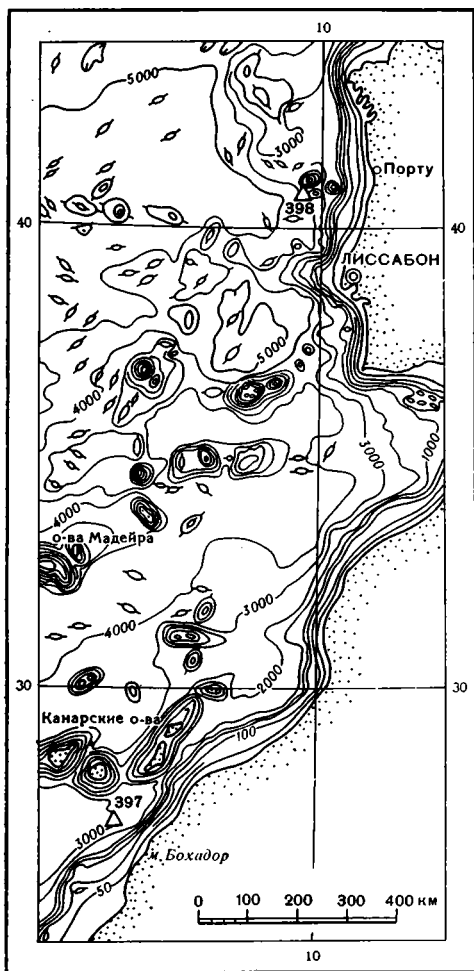
Решающими из них являются: генезис органического вещества, характер его диагенетических изменений и достигнутый уровень катагенеза.

Рейс 47 «Гломар Челленджер» явился первым рейсом международной фазы океанического бурения, посвященным получению протяженных стратиграфических разрезов континентальных окраин пассивного типа. Рейс делился на два этапа, в которых попеременно принимали участие ученые ФРГ, Франции, Италии, Англии и Испании. Постоянными участниками рейса были ученые из США и представитель СССР, один из авторов настоящей работы (Ryan et al., 1976).

На первом этапе были пробурены две скважины до глубины 1453 м (участок 397) в верхней части подножия материкового склона в 100 милях к югу от Канарских островов на траверсе мыса Бохадор (Западная Сахара), под слоем воды 2900 м (фиг. 1). Во время второго этапа пробурена скважина глубиной 1740 м (участок 398) в южной части Галисийской банки, на склоне подводной горы Виго (на траверсе северной Португалии), под слоем воды 3900 м. Галисийская банка является глубоко погруженным участком континентальной коры («микроконтинентом»), отделенным от материковой Европы рифтовой зоной. Обе скважины пока остаются рекордными по глубине прохождения в породах. Советской стороной была предложена программа комплексного исследования нижнемеловых отложений (НПО «Севморгео»). Настоящая работа отражает один из ее аспектов, посвященный изучению состава, генезиса и преобразований рассеянного органического вещества (РОВ). Исследование РОВ с подобных глубин погружения в донные отложения предпринято впервые.

Известно, что при глубоководном океаническом бурении существует потенциальная опасность проникновения в нефтегазоносные залежи с возможным последующим выбросом углеводородов (УВ). В целях систематического контроля на борту корабля проводилась хроматография газовой фазы и пиролизно-флюоресцентный анализ керна (для приближенной оценки потенциала генерации УВ осадками и диагностики количества миграционно-способных УВ). Дополнительными аспектами бортовых геохимических исследований служило определение содержаний $C_{нарб}$ и $C_{орг}$ в сочетании с изучением органических остатков, уровня преобразований и температур донных отложений. Материалы бортовых исследований учтены в настоящей работе.

В верхней части подножия континентального склона Западной Сахары (участок 397) выделено три крупных литостратиграфических комплекса (фиг. 2). Комплекс I охватывает верхнюю часть разреза (0—752 м) четвертичного — среднемиоценового возраста, имеющую довольно однообразный состав: органогенные, преимущественно известковистые илы, в основном нанопланктонные с примесью фораминифер. Комплекс II (752—1296,7 м) относится к среднему и нижнему миоцену.



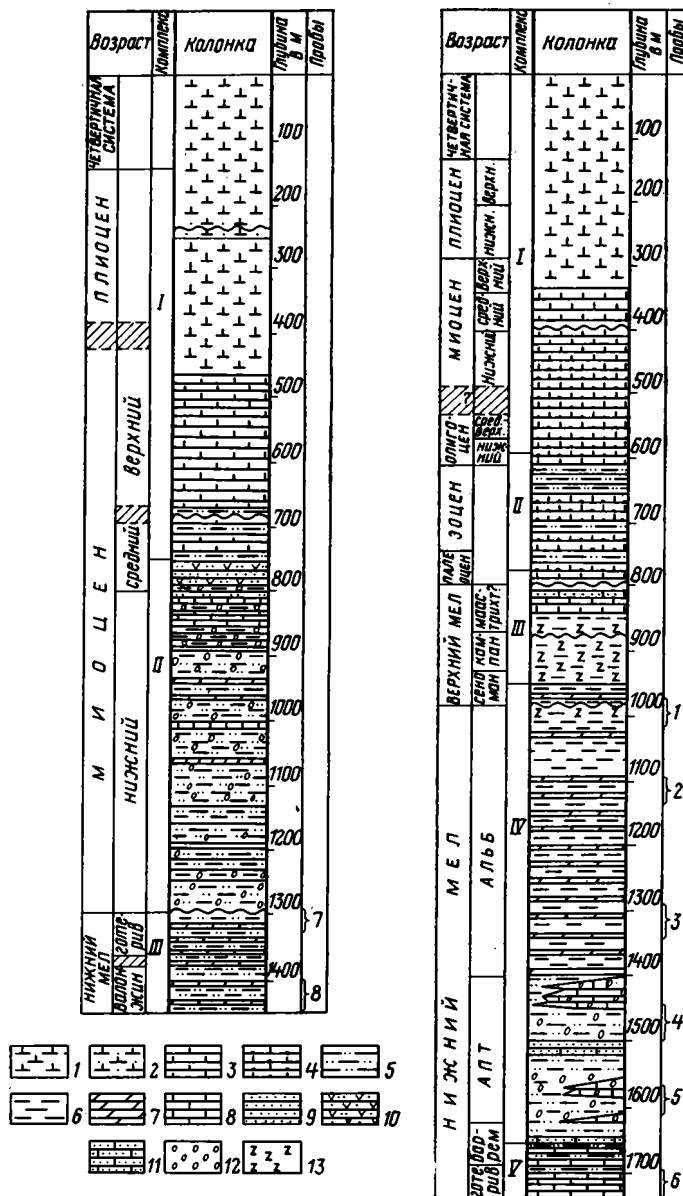
Фиг. 1. Карта расположения скважин, пробуренных в 47-м рейсе НИС «Гломар Челленджер»

Комплекс I охватывает верхнюю, доэоценовую часть разреза мощностью 590 м; он представлен ритмично-слоистой толщей известковистых и глинисто-известковых илов, начало консолидации которых наблюдается на глубине около 390 м. Комплекс II, эоцен-палеоценовый (590—774 м), сложен кремнистым и мергелистым мелом с прослоями алевроито-глинистых сланцев и имеет существенно оползневое происхождение. Комплекс III (774—945 м) по возрасту принадлежит низам палеоцена и верхам маастрихта. Верхняя его часть сложена красно-бурым мергелистым мелом, а нижняя, кампан-маастрихтского возраста, представлена крас-

Он представлен главным образом аллохтонными отложениями — продуктами суспензионных потоков и склоновых оползней. Среди этого материала преобладают глинистые алевролиты. Литологический состав пород указывает на поступление аллохтонного материала преимущественно с Африканского континента.

Комплекс III отложений нижнего мела (баррем — апт) является объектом предпринятого исследования. Он охватывает интервал 1296,7—1453 м и залегает непосредственно под нижнемиоценовыми осадками. Это монотонная тонкомикрослоистая толща из глинистых кварцевых алевролитов и алевролитовых глин с ритмично повторяющимися прослоями пелитоморфных сидеритов. Содержание карбонатов низкое, S_{org} колеблется около 1%. Отложения содержат остатки высших растений, обломки костей рыб, изредка арагонитовые аммониты и пеллициподы, а также бентосные фораминиферы. Тонкая ритмичная слоистость, очевидно, обусловлена сезонными колебаниями в привносе терригенного материала. Отложения формировались в условиях застойного бассейна с периодическим опреснением.

В южной части Галисийской банки (участок 398) вскрыт непрерывный разрез от плейстоцена до нижнего мела; выделено пять комплексов пород (см. фиг. 2).



Фиг. 2. Генерализованные разрезы скважин 397 и 398

1 — глинистый известковистый ил, 2 — глинистый известково-кремнистый ил, 3 — глинистый мел, 4 — кремнистый мел, 5 — глинистые алевроиты и алевроитовые глины, 6 — глины, 7 — железистые и марганцевожелезистые (398) карбонаты, 8 — известняки, 9 — кварцевые алевролиты и тонкозернистые песчаники, 10 — туфогенные песчаники, 11 — известковистые алевролиты, 12 — отложения преимущественно мутьевых потоков и оползней, 13 — цеолитсодержащие породы

но-бурыми цеолитовыми глинистыми сланцами, массивными и лишенными фауны.

Объектом исследования явились отложения комплексов IV и V. Комплекс IV охватывает осадки от сеномана до баррема (945—1667 м). Верхняя его часть (945—1093 м) сложена темно-серыми («черными») алевроитисто-глинистыми сланцами, содержащими цеолиты и редкие про-

слои сидеритов. Содержание карбонатов в целом низкое, а $C_{орг}$ колеблется в пределах 0,4—0,8%, лишь в одном случае достигая 7,1%¹. Средняя толща (1093—1401 м) апт-раннеальбского возраста отличается повышенным содержанием $C_{орг}$ (в среднем 2,0%) и обилием прослоек марганцево-железистых карбонатов. Нижняя толща (1401—1667 м) баррем-раннеаптского возраста состоит из чередующихся темных глинистых алевролитов, глинистых и известковистых сланцев с прослойками турбидитов. Количество $C_{орг}$ в этой толще сначала снижается до 0,5%, а затем возрастает и колеблется около 1,5%. Комплекс V относится к готериву (1667—1740 м). Наблюдается резкий переход к плотным криптокристаллическим известнякам с прослойками глинистых сланцев и известковых алевролитов. Содержание $C_{орг}$ не стабильно (0,45—2,5%). Судя по составу поглощенных катионов, нижнемеловые отложения (IV—V комплексы) формировались в условиях, близких к нормальным морским.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование РОВ проводилось широким комплексом методов из серии представительных проб (весом 100—150 г), объединенных из 7—8 керновых образцов. Скви. 397^a представлена двумя пробами алевроитовых глин, охватывающими интервал глубин 1310—1453 м, а скви. 398 — шестью пробами в интервале 945—1740 м (см. фиг. 2).

Люминесцентно-микроскопические наблюдения по распределению РОВ в породах производились на микроскопах ЛМ-2 и ЛОМАН Р-1 в проходящих и отраженных ультрафиолетовых лучах. Битуминологический анализ осуществлялся стандартными методами (Успенский и др., 1966). В целях наиболее полного изучения растворимых компонентов была избрана методика сравнительного изучения битумоидов «открытых» и «закрытых» пор (Белецкая, Сырова, 1974). Доступные для экстрагента части породы условно названы «открытыми» порами, тогда как вскрываемые последующим дроблением — «закрытыми». Избранный метод позволяет наиболее отчетливо определить масштабы возможного перераспределения УВ и границы первичной миграции. Последовательное извлечение растворимых в хлороформе и спиртобензоле (1 : 2) фракций ОВ (битумоидов) осуществлялось сокслетной экстракцией, проводимой в строго однозначных условиях, непосредственно из керна и затем из раздробленных до <60 меш пород. Битумоиды после отгонки растворителя и сушки в вакууме при $t=40^{\circ}\text{C}$ подвергались дальнейшему анализу. Элементный состав определялся на С-, Н-анализаторе сжиганием; О, S рассчитывались по разности.

Исследование ИК-спектров поглощения битумоидов выполнялось на приборе UR-20. Анализ группового и УВ-состава осуществлялся микрометодом по Д. К. Жесткову (Успенский и др., 1966). В составе метано-во-нафтеновой УВ-фракции определялось распределение *n*-алканов на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой 2 м × 1 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N. Скорость газа носителя (гелия) составляла 20 мл/мин. Было использовано линейное программирование температуры; идентификация хроматограмм осуществлялась с помощью внутреннего стандарта.

Анализ распределения ядерных ароматических структур в УФ-фракциях осуществлялся методом УФ-спектрометрии на двухлучевом приборе Perkin — Elmer, model-420 в области 220—850 nm. В качестве растворителя использовался изеооктан, диапазон концентраций УВ: 0,002—0,01 г/л при слое 1,0 см. Расчет процентного содержания ароматических ядер проводился на ЭВМ с использованием обратной матрицы (Куклинский, Пушкина, 1969).

¹ По результатам бортовых определений.

Изучение индивидуального состава полициклических ароматических УВ проводилось хроматографией на бумаге с последующей идентификацией выделенных УВ на приборе ИСП-51 методом квазилинейчатых спектров люминесценции.

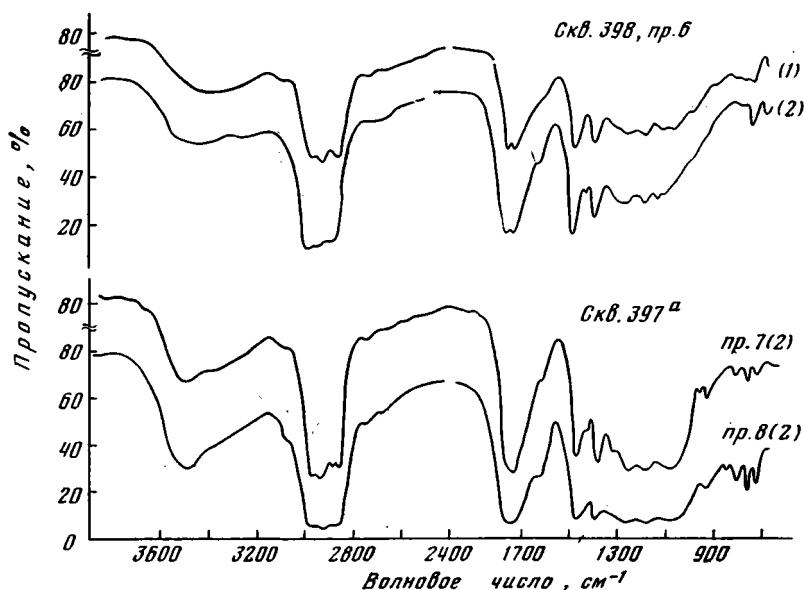
Для изучения неуглеводородных компонентов РОВ оставшаяся после извлечения битумоидов порода подвергалась обработке 0,5%-ной NaOH (до исчезновения окрашивания раствора). Из растворимой фракции подкислением HCl до pH=2 осаждались гуминовые кислоты. Последние подвергались дальнейшему анализу: определялся их элементный состав, оптическая плотность, порог коагуляции в BaCl₂ и процент гидролизующего в 6 N соляной кислоте материала. В продуктах гидролиза определялся аминокислотный состав (хроматографией на бумаге).

Геохимические исследования глинистых пород предусматривали реконструкцию условий осадконакопления на основе изучения состава труднорастворимых солей и поглощенного комплекса. Анализы выполнялись по методикам (Грамберг, Спиро, 1958). Поглощенные катионы (K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) определялись в хлористоаммонийной вытяжке с предварительным отмывом легкорастворимых солей 60%-ным спиртом. Труднорастворимые соли (карбонаты, гидроокислы) извлекались с помощью уксуснокислой вытяжки, практически не затрагивающей силикатные минералы. В качестве одного из возможных путей оценки условий осадконакопления и размеров диагенетических потерь ОВ изучено распределение форм железа во вмещающих породах по методике Н. М. Страхова и Э. С. Залманзон (1955).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Участок 397

Судя по составу поглощенного комплекса, отложения мела, вскрытые скважиной 397^а, формировались в бассейне с солевым режимом, отклоняющимся от нормального морского. Повышенное содержание щелочно-земельных элементов и калия в определенных интервалах указывает на опресненный характер вод и близость суши. В пользу последнего свиде-



Фиг. 3. Сопоставление ИК-спектров битумоидов открытых (2) и закрытых (1) пор

Интервал глубин, м	№ объе- диненных образцов (включи- тельно)	Порода	№ про- бы	Гене- зис ОВ*	Nd	Ста- дия ката- генеза	Харак- тер порис- тости**	Содержание в породе, %		
								Cкарб	Cорг	ОВ***
Скв. 397а										
1310—1330	35—38	Глина	7	С—Г	—	—	0 3	0,27	0,79	1,03
1440—1435	50—52	»	8	С—Г	1,680	Б ₃	0 3	0,44	0,88	1,14
Скв. 398										
970—1020	59—63	Глина извест- ковистая	1	Г—С	—	—	0 3	2,35	0,73	0,95
1090—1130	71—74	Глина	2	Г—С	1,710 ≤1,730		0 3	0,82	0,75	0,97
1290—1350	90—97	»	3	Г—С	1,730 ≤1,750		0 3	0,62	1,59	2,07
1420—1500	108—113	Алевритовая глина	4	Г—С	—	—	0 3	1,04	0,66	0,86
1570—1610	120—124	Глина извест- ковистая	5	Г—С	—	—	0 3	3,38	1,51	1,96
1690—1740	133—135	Глина	6	Г—С	1,680 ≤1,710 1,710 ≤1,730	≤Б ₃ и ≤D ₁	0 3	0,66	1,84	2,39

* С — сапропелевое, Г — гумусовое.

** 0 — «открытые» поры, 3 — «закрытые».

*** Коэффициент пересчета 1,3.

Примечание. Анализы выполнены в НПО Севморгео, лаб. орг. геохимии аналитиком И. С. Козловой.

тельствует также высокое содержание гидроокислов железа, алюминия и кремния в составе труднорастворимых соединений.

Люминесцентно-микроскопические наблюдения показывают, что РОВ в породах представлено дисперсной массой, образующей единый органо-минеральный комплекс с глинистыми минералами. Обилие черных фюзенизированных детритных включений, хаотично распределенных, а также обрывков кутикул и других растительных тканей свидетельствует о значительной роли в составе РОВ терригенного материала. Современные содержания органического углерода (C_{орг}) довольно стабильны — 0,8—0,9% (табл. 1). Уровень преобразований ОБ достигает стадии протокатагенеза ПКз (Бз) по шкале Н. Б. Вассоевича.

Трансформация ОБ в дисперсную органо-минеральную массу, а также фюзенизация детритного материала свидетельствуют об окислительных преобразованиях РОВ. Последнее подтверждается преобладанием окисных форм железа во вмещающих породах (Fe^{III}/Fe^{II} ≈ 0,3). Соответственно анаэробный диагенетический расход органического углерода на преобразование окисных форм железа в закисные невелик и составляет 3—4% по отношению к вероятному исходному (табл. 2). Окислительная трансформация ОБ находит выражение и в значительных содержаниях гуминовых кислот (ГК) — 34—39%, адсорбционно прочно связанных с минеральными компонентами породы. ГК содержат 61—63% С, 5—5,4% Н, 32—33% О+Н+С и 9—11% гидролизуемого материала. В составе последнего обнаружено шесть-семь связанных аминокислот, содержание которых мало изменяется в рассматриваемом интервале глубин и колеблется около 3 тыс. гамма/г ОБ. Среди аминокислот преобладают кислые (41—48%) и нейтральные (35—41%). Из ароматических присутствует фенилаланин. Характеристики ГК и распределение аминокис-

рассеянного органического вещества

Содержание в породе, %				Отношение хлоро- форм- биту- моидов 0 : 3	Групповой состав ОВ, %				
битумоид «А» хлоро- форменный	битум «С»		гуми- новые кисло- ты		битумоид «А» хлоро- форменный	битумоид «С»		гуми- новые кисло- ты	РОВ
	бензоль- ный	спиртобен- зольный				бензоль- ный	спиртобен- зольный		
Скв. 397а									
0,0201	0,0126	0,0072	0,35	1,3	3,4	1,2	0,7	34,0	60,7
0,0156									
0,0179	0,0142	0,0051	0,45	1,0	3,5	1,2	0,4	39,5	55,4
0,0178									
Скв. 398									
0,0035	0,0104	0,0089	0,38	0,36	1,4	1,1	0,9	40,0	56,6
0,0098									
0,0041	0,0201	0,0056	0,37	0,71	1,0	2,1	0,6	38,1	58,2
0,0058									
0,0090	0,0162	0,0033	0,91	0,96	0,9	0,8	0,2	44,0	54,1
0,0094									
0,0031	0,0099	0,0011	0,34	0,58	1,0	1,1	0,1	39,5	58,3
0,0053									
0,0172	0,0201	0,0062	0,59	0,73	2,1	1,0	0,3	30,1	66,5
0,0236									
0,0230	0,0246	0,0037	0,17	0,93	2,0	1,1	0,2	7,1	89,6
0,0248									

лот сходны с наблюдающимися для РОВ сходного генезиса и близких уровней метаморфизма меловых осадочных отложений континента (Данюшевская, Матвеева, 1977).

Изменения в распределении битумоидов и УВ между открытыми и закрытыми порами (табл. 3) позволяют предполагать процессы ново-

Таблица 2

Оценка уровня анаэробных диагенетических преобразований органического вещества

№ пробы	% Сорп	Fe ⁺⁺⁺		Fe ⁺⁺		Fe _{пир}	ΣFe ⁺⁺	ΣFe ⁺⁺⁺	$\frac{\Sigma Fe^{++} + Fe_{пир}}{\Sigma Fe^{+++}}$	Расход Сорп		Σ диагенетического расхода Сорп	% Сорп исходное	% диагенетических потерь Сорп по отн. к исходному	
		легкорастворимое	труднораствори- мое	легкорастворимое	труднораствори- мое					ΣFe ⁺⁺	Fe _{пир}				
Скв. 397 ^а															
7	0,79	0,01	1,28	0,10	0,29	0,015	0,39	1,29	0,30	0,35	0,021	0,012	0,033	0,82	4,02
8	0,88	Не обн.	1,29	0,14	0,29	0,014	0,43	1,29	0,33	0,34	0,023	0,011	0,034	0,91	3,74
Скв. 398															
1	0,73	0,04	3,04	0,25	0,14	0,011	0,39	3,08	0,13	0,13	0,021	0,009	0,030	0,76	3,96
2	0,75	0,07	3,38	0,30	0,01	0,010	0,31	3,45	0,09	0,09	0,017	0,008	0,025	0,78	3,20
3	1,59	0,07	2,47	0,30	0,28	0,018	0,58	2,54	0,23	0,24	0,031	0,014	0,045	1,64	2,74
4	0,66	0,06	3,03	0,21	0,07	0,017	0,28	3,09	0,09	0,096	0,015	0,014	0,029	0,69	4,20
5	1,51	0,07	3,66	0,28	0,33	0,073	0,61	3,72	0,16	0,18	0,033	0,059	0,092	1,60	5,75
6	1,84	0,06	2,04	0,31	0,43	0,060	0,74	2,10	0,35	0,38	0,040	0,049	0,089	1,93	4,61

Примечание. Анализы выполнены в НПО Севморгео, лаб. аналитич. химии.

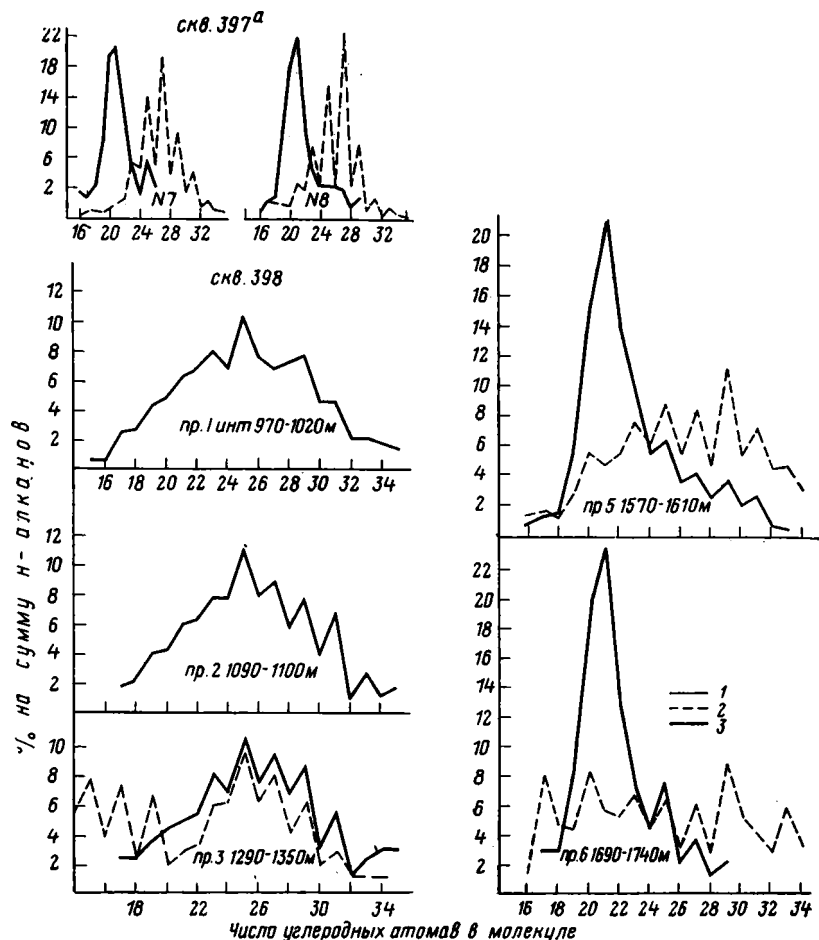
Таблица 3

Сравнительная физико-химическая характеристика битумоидов «открытых» и «закрытых» пор

№ пробы	Характер пор *	Бит/ОВ, %	Состав хлороформного битумоида «А»									УВ масел, %			% на ОВ		Отношение УВ О/З *	Отношение Ме-Nf О/З *	Распределение конденсированных ароматических структур, % вес. в УВ									
			элементный, %			C/H	H/C, ат	групповой, %			Me-Nf	Ar	$\frac{Me-Nf}{Ar}$	УВ	Me-Nf	нафтал.			фенан. трен.	хризен.	бензхлор.	пирен.	перил.	бенз. пир.	ΣAr _k			
			C	H	O+N+S			масла	смолы	асфальтены																		
Скв. 397 ^a																												
7	О	1,9	70,9	9,6	19,5	7,4	1,62	12,6	11,3	75,3	53,2	46,8	1,14	0,24	0,13	0,4	0,3	5,2	7,6	2,3	2,8	1,2	0,9	0,3	20,3			
	З	1,5	79,5	11,7	8,8	6,8	1,77	42,6	6,6	50,8	57,9	42,1	1,37	0,64	0,37			3,6	2,1	0,8	0,5	0,1	0	0	7,1			
8	О	1,75	72,4	9,7	17,9	7,5	1,61	22,1	10,8	67,1	57,5	42,5	1,35	0,35	0,20	0,6	0,5	14,1	15,0	0,6	0,8	0,1	0	0	30,6			
	З	1,75	79,2	11,6	9,2	6,8	1,76	34,4	19,6	44,0	72,4	27,6	2,62	0,54	0,40			5,7	2,8	1,0	0,5	0,1	0	0	10,1			
Скв. 398																												
1	О	0,36	75,0	10,6	14,4	7,1	1,70	26,1	12,6	59,5	48,3	51,7	0,93	0,36	0,17	0,4	0,4	4,1	2,2	0,8	0,6	1,0	0	0	7,8			
	З	1,03	78,6	11,4	10,0	6,9	1,74																					
2	О	0,42	67,8	9,7	22,5	7,0	1,72	14,6	24,7	56,2	84,9	15,1	5,62	0,14	0,12	0,7	0,7	6,1	1,9	0,7	0,2	0	0	0	8,9			
	З	0,60	78,2	11,5	10,3	6,8	1,76																					
3	О	0,43	76,7	11,1	12,2	6,9	1,74	9,9	10,4	76,9	44,4	55,6	0,80	0,04	0,02	0,5	0,3	1,6	1,6	0,9	0,6	0,3	0,9	0,2	6,1			
	З	0,45	78,8	11,4	9,8	6,9	1,74											15,8	17,1	65,8	83,5	16,5	5,06	0,08	0,07	4,4	2,0	0,6
4	О	0,36	67,3	9,4	23,3	7,2	1,68	26,1	12,6	59,5	48,3	51,7	0,93	0,36	0,17	0,4	0,4											
	З	0,62	79,1	11,3	9,6	7,0	1,71																					
Не определялись в связи с дефицитом материала																												
5	О	0,88	79,1	11,8	9,1	6,7	1,79	12,6	24,5	62,9	52,4	47,6	1,10	0,11	0,06	0,6	0,7	1,9	1,8	0,9	1,0	0,4	0,7	0,2	6,9			
	З	1,20	75,6	10,5	13,9	7,2	1,67	15,4	12,7	68,6	50,0	50,0	1,00	0,18	0,09			2,5	1,6	0,6	0,5	0,1	0,1	0,1	5,5			
6	О	0,96	80,5	10,8	8,7	7,4	1,61	18,7	9,6	67,4	34,8	65,2	0,53	0,19	0,07	1,2	0,9	5,1	2,1	1,3	1,0	0,2	0,1	0,1	9,9			
	З	1,04	78,3	10,8	10,9	7,3	1,66	15,7	8,2	76,0	47,8	52,2	0,91	0,16	0,08			4,2	2,3	1,0	0,7	0,3	0,5	0,2	9,2			

* О — «открытые» поры, З — «закрытые».

Примечание. Анализы выполнены в НПО Севморгео, лаб. орг. геохимия аналитик И. С. Козлова.



Фиг. 4. Распределение *n*-алканов в нижнемеловых донных отложениях восточной Атлантики

Поры: 1 — закрытые, 2 — открытые, 3 — открытые и закрытые совместно

образования и слабого «отжима» УВ из закрытых пор, возможные на начальных этапах деструкции РОВ. Люминесцентно-микроскопические наблюдения также свидетельствуют о присутствии миграционно-способных легких УВ бело-голубого свечения в поровом пространстве пород на глубинах около 1400 м. Наряду с этим близкие суммарные содержания УВ (0,88—0,89%) и их метаново-нафтенной фракции (0,5—0,6%) в ОВ проб 7 и 8 показывают, что интенсивность процессов новообразования слаба и почти не меняется на рассматриваемом коротком интервале глубин.

Генетическое сходство ОВ проб 7 и 8 находит выражение в подобии элементного, группового состава и молекулярной структуры битумоидов открытых и закрытых пор соответственно (фиг. 3). Представления о значительной роли высших растений в исходном органическом материале подтверждается обнаружением нафталиновых фенантроновых и хризеновых ароматических структур, а также присутствием перилена, установленным хроматографически и спектрально в пробе 7. Предположительно диагностирован флуорантен. В битумоидах открытых пор содержание конденсированных ароматических структур выше (см. табл. 3).

Различия в распределении *n*-алканов по фракциям битумоидов «открытых» и «закрытых» пор (табл. 4, фиг. 4), вероятно, могут иметь раз-

**Распределение нормальных алканов в РОВ глубоководных нижнемеловых отложений
Восточной Атлантики**

№ пробы	Характер пор	Распределение на Σн-алканов, %						CPI	Распределение на ОВ, вес. % · 10 ³			
		C ₁₄₋₁₇	C ₁₈₋₂₄	C ₂₅₋₂₈	C ₂₉₋₃₅	C ₃₄₋₃₂	C ₂₈₋₃₅		C ₁₂₋₁₇	C ₁₈₋₂₄	C ₂₅₋₂₈	C ₂₉₋₃₅
Скв. 397 ^a												
7	О	1,3	22,4	49,6	26,7	9,6	90,4	2,45	1,9	31,0	69,0	37,0
	З	6,2	82,3	11,5	—	78,3	21,7	1,34	17,6	241,0	34,1	—
8	О	3,3	29,4	50,5	16,8	18,2	81,8	3,71	6,6	59,1	101,5	34,0
	З	3,4	80,1	14,0	2,5	72,0	28,0	1,42	13,7	319,0	55,5	10,0
Скв. 398												
1	О+З	3,7	39,8	31,8	24,7	28,7	71,3	1,32	6,5	69,0	56,0	43,0
2	О+З	1,8	38,7	33,9	25,6	24,9	75,1	1,29	2,1	46,0	40,0	30,0
3	О	25,0	30,4	28,5	16,1	42,9	57,1	1,47	4,4	5,4	5,0	2,9
	З	2,5	36,0	34,2	27,3	23,6	76,4	1,38	1,7	24,1	23,0	18,0
5	О	2,9	33,6	27,2	36,3	22,7	77,3	1,42	1,6	19,4	15,6	21,0
	З	2,1	70,9	17,1	9,9	58,7	41,3	1,34	2,0	64,0	15,5	9,0
6	О	9,7	39,8	18,7	31,8	38,0	62,0	1,38	6,5	26,0	12,0	21,0
	З	6,0	84,1	9,9	—	78,0	22,0	0,75	4,6	64,0	7,5	—

* Расчет CPI проводился по формуле $\frac{R_1+R_2}{2}$, где $R_1 = \frac{HrC_{21}-C_{20}}{rC_{22}-C_{20}}$ и $R_2 = \frac{HrC_{21}-C_{27}}{rC_{22}-C_{28}}$.

Примечание. Анализы выполнены в нефтяной лаборатории ВНИГРИ Ю. С. Щеловановым.

личные трактовки. Однако несомненно, что специфичность распределения *n*-алканов в значительной мере определяется исходным составом липидов. Соответственно длинноцепочечные *n*-алканы C₂₃—C₃₅, преобладающие среди УВ извлеченных из «открытых» пор, являются еще одним индикатором терригенного органического материала. Их источником, по-видимому, послужили воски высших растений. С другой стороны, преобладание УВ C₁₈—C₂₄ в закрытых порах, по нашему мнению, может рассматриваться как следствие пополнения новообразованными на начальных этапах деструкции ОВ компонентами (Albrecht et al., 1976).

Вероятно, рассматриваемое ОВ, образованное главным образом высшими растениями и находящееся по уровню преобразования на этапах, отвечающих первой начальной фазе газообразования, является источником СН₄ и следовых количеств C₂—C₅, обнаруженных выше по разрезу скважины в интервале глубин 850—1450 м.

Участок 398

Судя по геохимическим данным, отложения мела, вскрытые скважиной 398 накапливались в морском бассейне, солевой состав которого был близок к современным морским водам. В составе поглощенного комплекса глинистых пород устанавливается высокое содержание щелочных элементов, при резком преобладании натрия (до 58 экв.%). Относительно высоким является содержание магния в составе щелочноземельных элементов (~50 экв.%). У значительного числа образцов (более 50%) наблюдаются признаки концентрирования поровых вод (повышенное содержание щелочных элементов), известное у современных морских осадков, вошедших в стадию диагенетических преобразований.

Для ряда образцов апт-альбского возраста характерно необычайно высокое (до 10—12%) содержание марганца, очевидно, привнесенного с континента. Транспортирующими агентами марганца послужили, возможно, органические компоненты речных вод. Содержание магния до-

вольно стабильно и в большинстве образцов невысоко. Исключение представляют лишь породы готерив-баррема и сеномана. Содержания карбонатного углерода различны и оказываются максимальными в пробах 1 и 5² (см. табл. 1).

Результаты люминесцентно-микроскопических наблюдений свидетельствуют, что ОВ в породах представлено дисперсной массой, образующей с глиной единый органо-минеральный комплекс, мелкими обрывками фюзенизированных растительных тканей, иногда с ярко-желтой оболочкой кутина, и обильными включениями остатков различных гидробионтов. ОВ имеет смешанный генезис и на фоне терригенного, образованного высшими растениями трансформированного и переотложенного органического материала значительна роль сапропелевого фито- и зоогенного вещества.

В породах повсеместно наблюдаются УВ бело-голубого свечения, сосредоточенные в пустотах на участках скопления фаунистических остатков и образующие пленки вокруг зерен алевроитовых включений, либо кальцита. Следует отметить, что на глубинах около 1400 м УВ наблюдаются в открытых горизонтальных трещинках, а глубже 1500 м отмечаются скопления УВ в поровом пространстве пород.

Уровень углефикации ОВ колеблется от буроугольной до длиннопламенной (Д₂) стадии.

Современные содержания органического углерода (C_{орг}) варьируют от 0,7 до 1,8%, по-видимому, за счет генетических различий органического материала. Повышенные значения C_{орг} приурочены к пробам с большим содержанием растительных остатков³ (см. табл. 1).

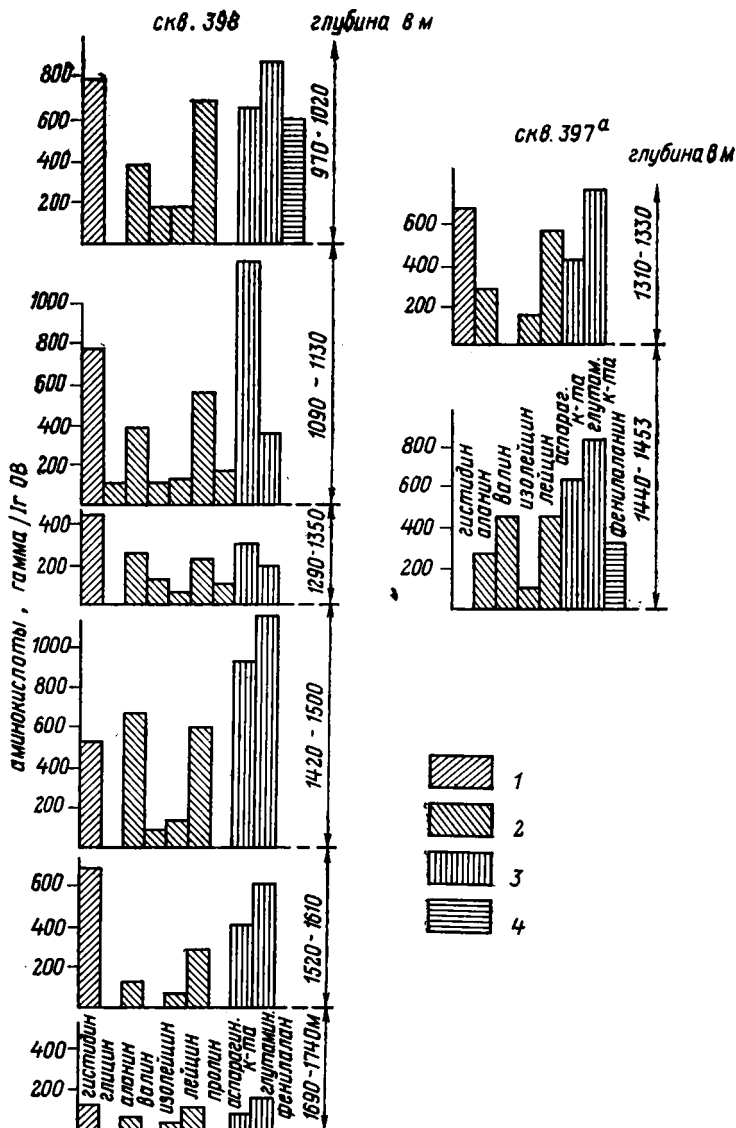
Преобладание окисных форм железа во вмещающих породах показывает, что преобразования ОВ на рассматриваемом этапе носили главным образом окислительный характер. Представления об окислительных процессах подтверждаются фюзенизацией детритного материала. Соответственно диагенетический расход C_{орг} в анаэробную фазу на преобразование окисных форм железа в закисные невелик и колеблется от 3 до 6% по отношению к предполагаемому исходному (см. табл. 2).

Различия в групповом составе ОВ сводятся к колебанию содержания ГК, которое резко снижается от 40 до 7,1% с глубиной погружения около 1500 м, вероятно, в связи с полимеризацией ОВ. ГК содержат 61—63% С, 4—4—5% Н, 32—34% О+Н+С и 16—32% гидролизуемого материала. В составе гидролизата обнаружено шесть—девять связанных аминокислот, содержание которых снижается от 4 тыс. до 523 гамма на 1 г ОВ синхронно с ГК и гидролизуемым материалом с глубиной погружения. Среди аминокислот преобладают кислые (39%) и нейтральные (34%), ароматические обнаружены лишь в пробе 1 (фиг. 5). Отмечается подобие ГК и аминокислотного состава с таковыми же, наблюдавшимися для РОВ гумусово-сапропелевого типа близких уровней катагенеза осадочных толщ континентов (Данюшевская, Матвеева, 1977).

Сравнительный анализ содержания и состава битумоидов «открытых» и «закрытых» пор (см. табл. 3) показывает отсутствие явных миграционных процессов до глубин погружения около 1500 м. Ниже этих глубин (пробы 5, 6) битумоиды «открытых» пор становятся богаче углеродом и маслами; несколько увеличивается содержание битумоида и масел в ОВ. Можно предположить, что эти показатели в сочетании с УВ, наблюдаемыми в поровом пространстве пород под люминесцентным микроскопом, отражают начало процессов генерации и перераспределения миграционноспособных компонентов. Вероятность этих процессов подтверждается ростом содержания метаново-нафтенных УВ и ОВ с

² Данные полностью подтверждают результаты, полученные ранее на корабле.

³ Полученные данные и результаты бортовых определений хорошо согласуются.



Фиг. 5. Изменения аминокислотного состава в нижнемеловых донных отложениях Восточной Атлантики
Группы аминокислот: 1 — основные, 2 — нейтральные, 3 — кислые, 4 — ароматические

глубиной погружения и их перераспределением между «закрытыми» и «открытыми» порами в пробах 5 и 6 (см. табл. 3).

В УВ битумоидов «открытых» и «закрытых» пор обнаружены нафталиновые, фенантроновые, хризеновые структуры. В пробах 3, 5 и 6 присутствует перилен и предположительно флуорантен. Распределение ароматических структур подтверждает наличие в составе ОВ терригенного материала, образованного высшими растениями. Однако роль его, по-видимому, невелика.

ИК-спектры битумоидов пробы 6 (см. фиг. 3) содержат интенсивные полосы поглощения кислородных соединений группы $C=O$ жирных кислот и их эфиров ($1700, 1740\text{ см}^{-1}$), связей $C-O$ насыщенных (1170 см^{-1}) и ненасыщенных эфиров (1290 см^{-1}), групп $COOH$ кислот (950 см^{-1}),

а также ароматических $C=C$ связей (1605 см^{-1} , 750 см^{-1}) и замещенных ароматических структур (3070 см^{-1}). В битумоиде «закрытых» пор кислородные структуры выражены интенсивнее. В битумоиде «открытых» пор наблюдаются полосы поглощения фталатов ($1120\text{—}1180$, $1040\text{—}1080$, $1280\text{—}1300\text{ см}^{-1}$) и NH -групп (3200 , 3400 , 3500 см^{-1}). Присутствие следов фталатов указывает на окислительные преобразования битумоидов.

Изменения в распределении n -алканов в интервале глубин $945\text{—}1740\text{ м}$ (см. табл. 4, фиг. 4), вероятно, могут иметь различную трактовку, но роль генетических факторов несомненна. Сравнительный анализ распределения n -алканов в осадках Мертвого моря (Nissenbaum et al., 1972), а также результаты других исследований (Clark, Blumer, 1965; Calvin, 1969; Oro et al., 1967; Winter et al., 1969) показали преобладание низкомолекулярных $УВ\text{ }C_{15}\text{—}C_{17}$ в глубоководных донных осадках. Сопоставление с данными Ниссенбаума (Nissenbaum et al., 1972) по глубоководным осадкам, содержащим терригенный растительный материал, показывает, что наблюдаемое в пробах 1—3 распределение n -алканов отличается отсутствием максимума $C_{18}\text{—}C_{20}$, типичного для липидов гидробионтов, а также большей ролью длинноцепочечных n -алканов, характерных для липидов наземных растений. Данные, представленные на фиг. 4, свидетельствуют об отсутствии избирательности в распределении n -алканов между «закрытыми» и «открытыми» порами на глубинах около 1300 м (проба 3). Наряду с этим сходство в распределении n -алканов в пробах 1, 2 и 3 подтверждает представление о генетическом подобии $ОВ$ этих проб.

Совершенно иная картина распределения n -алканов наблюдается в пробах 5, 6 на глубинах $1570\text{—}1610$ и около 1700 м (см. фиг. 4). С глубиной погружения от пробы 3 к пробам 5 и 6 отмечается значительное увеличение короткоцепочечных n -алканов ($C_{14}\text{—}C_{22}$) в «закрытых» и параллельное снижение длинноцепочечных вплоть до полного исчезновения фракции $C_{29\text{—}35}$ в пробе 6. По нашему мнению, одной из возможных причин пополнения закрытых пор короткоцепочечными $УВ$ может являться деструкция $ОВ$ и разрыв длинных цепей в зоне начального катагенеза на глубинах свыше 1500 м длиннопламенной стадии углефикации $РОВ$. Наблюдаемое снижение $СРІ$ в «открытых» и «закрытых» порах также свидетельствует о нарастании уровня преобразования $ОВ$ на глубинах $1600\text{—}1700\text{ м}$, приводящего к его деструкционным изменениям (см. табл. 3).

Таким образом, $ОВ$ по разрезу скв. 398 имеет смешанный генезис и образовано автохтонным сапропелевым фито- и зоогенным материалом, а также аллохтонными остатками высших растений. $ОВ$ имеет черты преобразований в окислительных условиях и в значительной мере представлено гуминовыми кислотами. Формирование $ОВ$, вероятно, происходило по меланоидиновому пути (Манская, Дроздова, 1964). Полученные результаты позволяют предполагать, что на глубинах менее 1500 м , состав $ОВ$ определяется главным образом фациально-генетическими факторами, тогда как на больших глубинах наблюдаются изменения, обусловленные деструкционными преобразованиями $ОВ$ на этапе, предваряющем развитие главной зоны нефтеобразования. Соответственно в качестве верхней границы процессов генерации $УВ$ могут рассматриваться глубины около 1500 м . Ниже, на глубинах около 1700 м начинается миграционное перераспределение $УВ$ как результат их новообразования и перехода из «закрытых» пор в «открытые».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что преобразования $ОВ$ в глубоководных отложениях протекают в полной аналогии с эволюцией $ОВ$ в осадочных толщах континентов и определяются теми же фактора-

ми. Решающими из них является генезис ОВ, характер его диагенетических изменений и достигнутый уровень катагенеза.

Подобие уровней преобразования, достигаемых на одних и тех же глубинах ОВ морских донных отложений и осадочных пород континентов, свидетельствует, что давление 2—3-километровой водной толщи не усиливает эффект катагенной эволюции ОВ. Вероятно, этот вывод существует для познания процессов нефтеобразования в донных отложениях Мирового океана.

ОВ пород нижнего мела по разрезу скв. 397^а сформировалось главным образом за счет терригенных растительных остатков. Возможно, что основным транспортирующим агентом терригенного материала были реки. Осадконакопление, вероятно, происходило в частично изолированном, застойном, периодически опреснявшемся бассейне умеренной глубины в нестабильной окислительно-восстановительной обстановке. ОВ испытало весь цикл диагенетических преобразований и достигло зоны протокатагенеза ПК₃ по шкале Н. Б. Вассоевича (Б, стадия). Начало катагенной эволюции ОВ преобладающе гумусового генезиса, типичного для отложений по разрезу скв. 397 Западной Сахары, протекает с более интенсивным новообразованием метана, чем его гомологов и жидких УВ. Миграционные процессы выражены слабо. Рассматриваемый интервал глубин 1300—1450 м является зоной локального газообразования.

ОВ нижнемеловых отложений по разрезу скв. 398 имеет смешанный генезис с большей ролью гидробионтов. Осадконакопление протекало в относительно стабильных условиях морского бассейна нормальной солености. Диагенетические преобразования ОВ завершились вступлением в зону мезокатагенеза МК₁ (Д — стадия углефикации). Характеристики ОВ на глубинах до 1500 м определяются главным образом фациально-генетическими факторами. Свыше этих глубин на этапах, предвещающих главную зону нефтеобразования, начинается деструкция ОВ, генерация и миграция жидких УВ. Изменения ОН наблюдаются по широкому комплексу геохимических признаков — от появления в породах люминесцирующих УВ-компонентов до пополнения закрытых пор короткоцепочечными *n*-алканами. Можно предполагать, что завершающим этапом этих процессов в донных отложениях на глубинах погружения свыше 2,0—2,5 тыс. м явится формирование залежей нефти и газа.

В ОВ нижнемеловых отложений обнаружено шесть — девять наиболее устойчивых аминокислот. Различия аминокислотного состава по разрезам скважин 397^а и 398 подтверждают генетические особенности РОВ и подобны наблюдавшимся в нижнемеловых отложениях континентов (для РОВ сходного генезиса и уровней катагенеза). Преобразования ОВ, вероятно, проходят по меланоидиновому пути. Полученные данные позволили проследить генетические особенности эволюции ОВ и начальные этапы процессов нефте- и газообразования в нижнемеловых отложениях восточной Атлантики.

ЛИТЕРАТУРА

- Белецкая С. Н., Сырова Г. М. Новый метод диагностики состояния миграционных процессов и определения природы рассеянных битумоидов осадочных пород. — В кн.: ОВ современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука», 1974.
- Грамберг И. С., Спиро Н. С. Опыт использования геохимических данных для корреляции и фациального анализа пермских отложений Хатангской впадины. — Тр. НИИГА, 1959, с. 98.
- Данюшевская А. И., Матвеева В. А. Гуминовые кислоты и аминокислоты как отражения генезиса и уровня преобразования РОВ. — Тез. докл. VIII Межд. конгресса по органической геохимии, т. 1. М., 1977.
- Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. Распределение ароматических УВ в высококипящих фракциях нефтей Волгоградской области. — Тр. Волгоградского НИИ нефт. и газов. промыш., 1969, вып. 14.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм же-

- леза в осадочных породах и его значение для литологии.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1.
- Успенский В. А., Родионова К. Ф., Горская А. И.* Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л., «Недра», 1966.
- Albrecht P., Vandenbroucke M., Mandengue M.* Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, v. 40.
- Calvin M.* The nature of hydrocarbons in micro-organisms.— In: *Chemical Evolution*. Oxford, 1969.
- Clark R., Blumer M.* Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediments.— *Limnol. and Oceanogr.*, 1965, v. 12.
- Nissenbaum A., Baedeker M., Kaplan I.* Organic geochemistry of Dead Sea sediments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, v. 36.
- Oro J., Tornabene T., Nooner P., Celpi E.* Aliphatic hydrocarbons and fatty acids of some marine fresh water microorganism.— *J. Bacteriol.*, 1967, v. 93.
- Ryan W. B. F., Rad U. von, Arthur M., Sarnthein M., Weser O., Lopatin B. G. et al.* Passive continental Margin.— *Geotimes*, October, 1976.
- Winter K., Parker P., Van Baalen C.* Hydrocarbons of blue-green algae: geochemical significance.— *Science*, 1969, v. 163.

Северное морское научно-производственное
геолого-геофизическое объединение «Севморгео»,
Ленинград

Дата поступления
8.XII.1977

О ДИАГЕНЕТИЧЕСКОМ РИТМООБРАЗОВАНИИ

Ю. О. ГАВРИЛОВ

На примере среднемиоценовых отложений Восточного Предкавказья рассматривается вопрос о возможности образования в диагенезе карбонатных прослоев в глинистых отложениях с первоначально равномерно рассеянным по осадку карбонатным материалом. Многократное повторение этого процесса может привести к появлению ритмично построенной глинистой толщи с прослоями мергелей. Обсуждается вероятный механизм диагенетического разделения глинистого осадка на две фазы — глинистую и карбонатную. В определяющей степени действие этого механизма зависит от изменения концентраций HCO_3^- в иловых водах и явления переотложения углекислого кальция в диагенезе.

Ритмичное строение осадочных толщ или отдельных пачек встречается в природе довольно часто. Появление в разрезах ритмов зачастую влечет за собой определенные выводы о цикличности осадконакопления. Вместе с тем некоторые исследователи высказывают сомнение в том, что встречаемые в осадочных толщах ритмы всегда являются отражением седиментационных процессов. Иногда допускается возможность образования их на стадии диагенеза осадков (Ботвинкина, 1959; Дафф и др., 1971; Sujkowski, 1958). Процесс диагенетического разделения осадка на слои различного состава моделировался в лабораторных опытах, и иногда получались интересные результаты (Денисов, 1948; Смирнов, Федорова, 1974, 1977).

Однако вследствие того, что неясен механизм возникновения ритмов в диагенезе, а также поскольку отсутствуют пока критерии, по которым можно было бы уверенно отличать диагенетические прослои от первично-седиментационных, идея диагенетического ритмообразования не получила широкого распространения среди геологов.

Целью настоящей статьи является обсуждение возможного механизма ритмичного разделения в диагенезе глинистых осадков на глинистые и карбонатные слои и рассмотрение некоторых вытекающих из этого явления последствий.

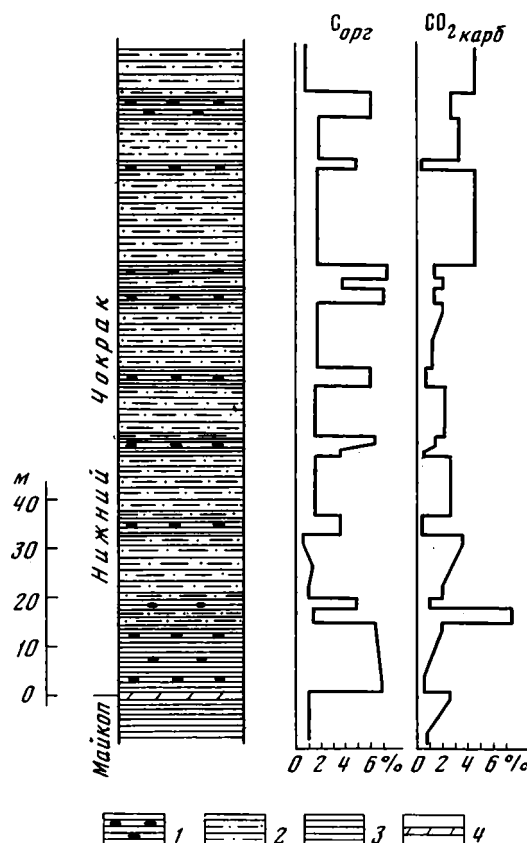
* * *

Нередко ритмичное строение присуще горизонтам, содержащим карбонатные конкреции. Последние, будучи типичными диагенетическими образованиями, предоставляют необходимую информацию для выяснения условий, в которых шло формирование вмещающих конкреции пород.

В среднемиоценовых чокракско-караганских отложениях Восточного Предкавказья распространены конкреции различного минерального состава, но наиболее многочисленными являются кальцитовые и кальцит-сидеритовые зональные разности.

Конкреции этого типа приурочены к горизонтам черных глин, почти не содержащим алевритовой примеси, обогащенным органическим веществом ($C_{орг}$ от 3 до 10%). Мощность горизонтов черных глин 2—4 м; в основании же чокрака они слагают толщу в несколько десятков метров (фиг. 1).

Установлено, что одиночные слои кальцитовых и кальцит-сидеритовых конкреций почти не встречаются; как правило, в конкреционных пачках прослеживается пять — восемь прослоев (фиг. 2). Обращает на себя внимание ритмичное строение конкреционных пачек: слои чередуются приблизительно через равные промежутки (от 0,1—0,2 до 1,0 м). При этом зачастую обнаруживается прямая зависимость между размером конкреций и расстоянием между слоями. Если в наиболее часто встречающихся конкреционных пачках расстояние между прослоями 0,1—0,3 м при диаметре эллипсоидальных стяжений 0,15—0,25 м (см. фиг. 1),



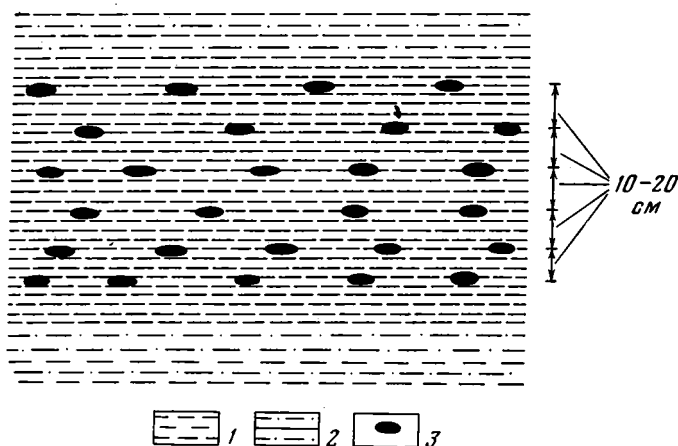
Фиг. 1. Литолого-геохимическая колонка разреза нижней части чокракской толщи по р. Элистанжи

1 — черные глины с кальцитовыми и зональными сидерит-кальцитовыми конкрециями; 2 — бурые алевритистые глины; 3 — серые глины (майкопские); 4 — пласт мергеля (тарханский горизонт)

то в некоторых горизонтах с увеличением промежутка между прослоями до 1 м размер конкреций возрастает до 1,0—1,5 м в диаметре (фиг. 3).

Имеются многочисленные свидетельства того, что кальцитовые стяжения, равно как и ядра зональных конкреций, формировались в самых верхних горизонтах обводненного и рыхлого ила на глубине в первые дециметры; сидерит образовывался позже, в более уплотненном осадке (Гаврилов, 1977). Решение вопроса о том, что обуславливает ритмичное строение пачек черных глин, неразрывно связано с выяснением причин, приводящих к возникновению каждого индивидуального слоя.

В глинистых отложениях карбонатные диагенетические конкреции в подавляющем большинстве случаев залегают слоями. Появление слоев в разрезе может быть вызвано различными причинами. Одной из них, как считает Н. М. Страхов (1960), является утечка CO_2 из ила по плоскостям напластования осадка, что приводит к концентрации вдоль них карбонатного материала. Как показывают наблюдения, обычно действие этого фактора проявляется в тех случаях, когда в глинах есть тонкие песчано-алевритовые прослойки, которые играют роль «вентиляционных каналов» в осадке. При этом карбонатные стяжения оказываются как



Фиг. 2. Строение пачки черных глин с прослоями кальцитовых конкреций

1 — черные глины, обогащенные органическим веществом; 2 — бурые алевритистые глины; 3 — карбонатные конкреции

бы «нанизанными» на пропласточки, сложенный более грубым материалом, чем основная масса вмещающей породы.

Другой причиной, ведущей к образованию прослоев конкреций, является изменение первичных седиментационных условий накопления толщи вследствие временного относительного или абсолютного усиления карбонатакопления с последующим перераспределением карбонатного материала в возникшем прослое и стягиванием его в конкреции.

Вряд ли можно предполагать, что прослой кальцитовых конкреций в чокракско-караганских отложениях образовались в результате дегазации осадка вдоль плоскостей напластования, поскольку горизонты черных глин весьма выдержаны по простиранию. Кроме того, в связи с образованием кальцитовых стяжений в рыхлом, сильно обводненном иле преимущество латеральной дегазации осадка над вертикальной не проявлялось. Черные глины лишены также примеси алевритового материала, который мог бы образовывать тонкие линзочки и слойки, способствовавшие уходу из ила CO_2 .

Мало вероятно также то, что обогащение определенных прослоев карбонатом Ca происходило в результате изменений условий седимен-

тации. Тщательное сравнение глин в конкреционных пачках из прослоев со стяжениями и из смежных слоев не показало между ними каких-либо различий. Кроме того, прослои диагенетических конкреций хотя и прослеживаются на километры, но совсем не такие выдержанные по простиранию, как, например, пласты мергелей явно осадочного происхождения, которые протягиваются на десятки и сотни километров. Наконец, чтобы объяснить образование ритмично-построенных конкреционных пачек причинами седиментационного характера, потребовалось бы предположить многократное и частое изменение режима осадконакопления как раз для тех отложений, которые накапливались в наиболее спокойных и стабильных условиях.

Анализ строения конкреционных пачек приводит к заключению, что диагенетические процессы не только обуславливали образование стяжений в результате перераспределения материала в прослоях, обогащенных карбонатом, но и активно формировали сами эти прослои в осадке с изначально равномерно распределенным карбонатным веществом.

Известно, что поведение карбоната кальция в осадке, а соответственно и процесс карбонатного конкрецееобразования, регулируется режи-



Фиг. 3. Строение конкреционной пачки с крупными кальцитовыми стяжениями (длина молотка 70 см)

мом уголекислоты в иловых водах. Поэтому важно знать, как ведет себя уголекислота в активной зоне диагенеза.

Результаты изучения современных осадков показывают, что в подавляющем большинстве случаев в илах, в которых осуществляется сульфат-редукция, параллельно с убылью сульфатов в иловой воде происходит увеличение количества HCO_3^- (под последними подразумевается сумма HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2), возникающего за счет редукционных процессов (Шишкина, 1972; и др.).

Н. М. Страхов (1972, 1976), разбирая вопрос о динамике редукционных процессов, отмечал, что, хотя HCO_3^- особенно интенсивно генерируется в верхних горизонтах ила, здесь наблюдается его минимальное содержание, так как основная масса иона эвакуируется в наддонную

воду; вместе с тем в более глубоких горизонтах осадка, откуда удаление HCO_3^- затруднительно, происходит увеличение его концентрации. Одновременно растет величина щелочного резерва за счет растворения рассеянного в иле CaCO_3 .

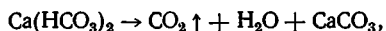
Н. М. Страхов (1976) отмечал также, что при перекристаллизации углекислого кальция ион HCO_3^- играет временную служебную роль: вначале переводит более растворимую (обычно арагонитовую) фазу CaCO_3 в раствор, а затем при осаждении диагенетического CaCO_3 удаляется из ила.

Эти два аспекта геохимии иловых процессов (во-первых, возрастание с глубиной осадка содержания в иловых водах HCO_3^- и, во-вторых, активное влияние HCO_3^- на переотложение углекислого кальция), по всей вероятности, играли определяющую роль в формировании диагенетических карбонатных слоев.

Схематично действие механизма диагенетического слоеобразования можно представить следующим образом (фиг. 4).

Для упрощения картины рассмотрим такой случай, когда слой глинисто-алевритовых осадков, в которых диагенетические процессы протекали вяло, начал перекрываться глинистыми илами, обогащенными реакционноспособным органическим веществом. На начальных стадиях накопления этого ила (см. фиг. 4, I), когда образуемый им слой еще тонок (сантиметры), большая часть возникающего в результате редукционных процессов иона HCO_3^- эвакуируется в наддонную воду; на этом этапе растворения рассеянного в осадке CaCO_3 в ощутимых масштабах не происходит.

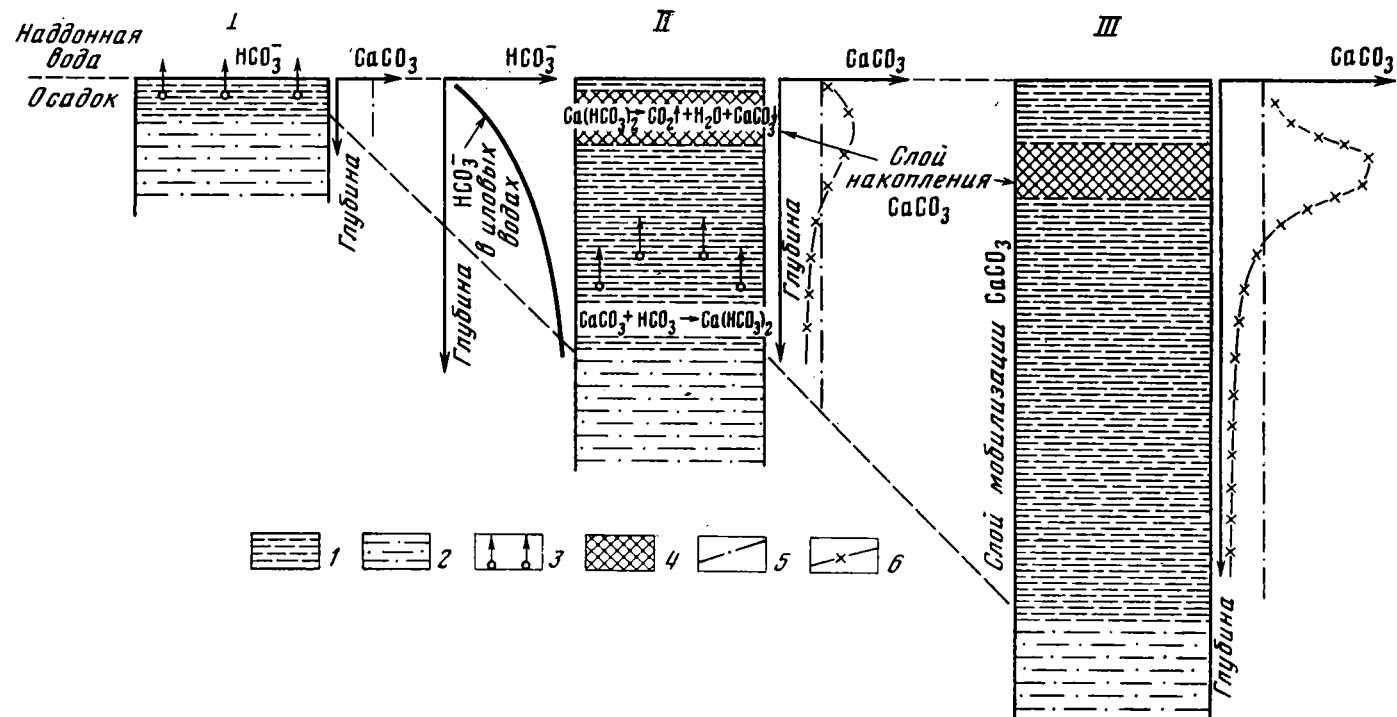
В дальнейшем (см. фиг. 4, II), по мере накопления осадков, из наиболее погружившихся частей слоя удаление HCO_3^- постепенно все более затрудняется и начинает происходить его накопление. Это обстоятельство приводит к появлению разницы концентраций HCO_3^- в иловых водах между приповерхностными и более углубленными частями ила. Причем при достижении определенного содержания HCO_3^- рассеянный в осадке карбонат Са начинает растворяться. Образовавшиеся бикарбонаты Са из более глубоких горизонтов диффундируют в приповерхностные части ила. Здесь, в условиях пониженного содержания в иловых водах углекислоты, осуществляется реакция, обратная растворению CaCO_3 :



и происходит осаждение кальцита. Не исключено, что часть бикарбонатов может удаляться в наддонную воду. В результате этого процесса нижележащие участки ила избавляются от CaCO_3 , а приповерхностные, наоборот, обогащаются. Тем самым происходит образование слоя (слой накопления), в котором содержание CaCO_3 повышено по сравнению с его первоначальным содержанием в осадке.

Однако на первых этапах обогащение «слоя накопления» карбонатным материалом довольно слабое, и поэтому по мере аккумуляции осадка и опускания этого слоя в более глубокие горизонты ила он может растворяться, и образующиеся бикарбонаты опять мигрируют в приповерхностные части ила, и там осаждается кальцит. Таким образом, происходит оттеснение «слоя накопления» кверху. Вместе с тем содержание CaCO_3 в этом слое постоянно увеличивается, поскольку карбонатный материал мобилизуется из все большего объема ила. При значительном накоплении в слое CaCO_3 , когда имеющейся в иле углекислоты уже недостаточно, чтобы растворить этот прослой, он фиксируется на месте и оттеснения его кверху более не происходит (см. фиг. 4, III).

«Слой накопления», видимо, представляет собой зону, обогащенную карбонатным веществом, вверх и вниз от которой содержание карбоната сравнительно плавно уменьшается. Предполагаемое изменение кар-

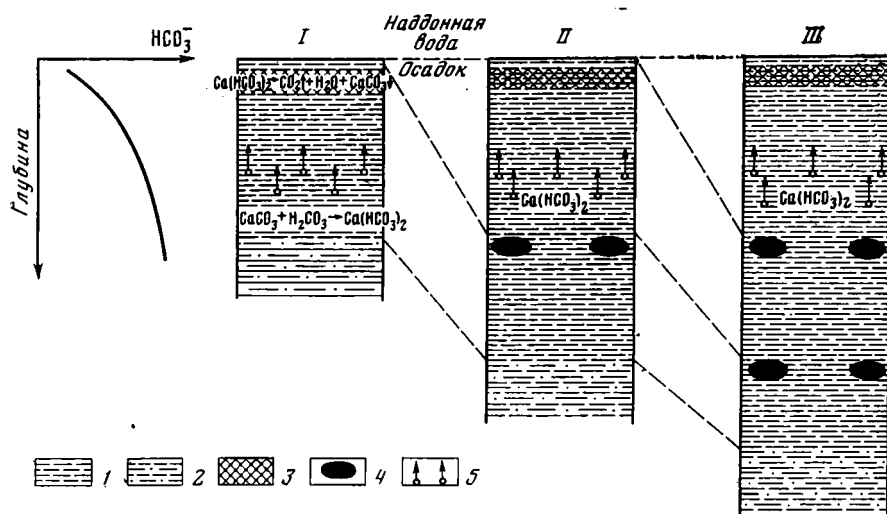


Фиг. 4. Схема диагенетического образования карбонатного слоя в глинистых осадках
 1 — глинистый осадок, обогащенный органическим веществом; 2 — глинисто-алевритовый осадок; 3 — направление диффузии бикарбонатов Ca и ионов HCO_3^- ; 4 — слой диагенетического накопления карбонатов Ca; 5 — первоначальное содержание CaCO_3 в осадке; 6 — предполагаемое изменение содержания CaCO_3 в осадке в диагенезе

бонатности осадка сравнительно с первоначальным содержанием CaCO_3 , в осадке показано на фиг. 4, II, III. Если бы на этом формирование карбонатного слоя закончилось, то в обнажении прослеживался бы постепенный переход от слоя мергеля к глине. Однако процессы перераспределения вещества продолжают и на более поздних стадиях диагенеза: CaCO_3 стягивается к прослою из окружающей его глины (из зоны слабого обогащения CaCO_3), что усиливает разделение осадка на две фазы и обуславливает появление между ними более резких границ.

В зависимости от того, как много CaCO_3 мобилизовано из осадка (из «слоя мобилизации»), степень обогащения «слоя накопления» карбонатным материалом может быть весьма различной — от сравнительно небольшого увеличения концентрации CaCO_3 по сравнению с фоновым содержанием до очень значительного — несколько десятков процентов, иногда более 50%. Соответственно в разрезе толщи эти прослои в одном случае будут трудно отличимы от остальной массы породы, а в другом они будут резко выделяться в виде пласта мергеля.

В процессе диагенетического слоеобразования в самом «слое накопления» могут создаваться неравновесные условия, приводящие к перераспределению вещества и стягиванию его в конкреции. Последние по сравнению с мелкими арагонитовыми раковинками и тонкодисперсным CaCO_3 , рассеянным в осадке, являются гораздо более устойчивыми к растворяющему действию уголекислоты, сохраняя стабильность и в более глубоких горизонтах ила.



Фиг. 5. Схема образования ритмично построенной конкреционной пачки
1 — глинистый осадок, обогащенный органическим веществом; 2 — глинисто-алевритовый осадок; 3 — слой диагенетического накопления карбонатов Ca; 4 — сформированные карбонатные конкреции; 5 — направление диффузии бикарбонатов Ca

В тех случаях, когда происходит накопление достаточно мощной толщи осадков, по крайней мере в несколько раз превышающей мощность «слоя мобилизации», процесс диагенетического слоеобразования может продолжаться также и после возникновения первого карбонатного прослоя. В осадке, перекрывающем новообразованный пласт, аналогичным

образом осуществляется перераспределение карбоната Са, что приводит к образованию следующих — второго, третьего и т. д. прослоев. Такая диагенетическая переработка осадка будет продолжаться до тех пор, пока идет накопление осадков этого типа. Многократное образование карбонатных прослоев приводит к возникновению ритмов в осадочной толще. На фиг. 5 показана схема формирования ритмично построенной конкреционной пачки.

Таким образом, следствием процессов диагенетического перераспределения вещества является появление в первоначально однородном осадке существенной литологической неоднородности.

В чокракско-караганских черных глинах в обилии встречаются мелкие стяжения пирита, что свидетельствует о значительной интенсивности протекавших здесь редуционных процессов. Таким образом, существовала благоприятная обстановка для диагенетического слоеобразования.

Однако то обстоятельство, что в чокракско-караганских отложениях ритмичное строение характерно лишь для пачек, сложенных определенным типом глин, указывает на необходимость соблюдения определенных условий для возникновения диагенетической ритмичности. Влияние на этот процесс оказывают, видимо, такие факторы, как содержание в осадке реакционноспособного органического вещества (ОВ), скорость осадконакопления, карбонатность осадка, гранулометрический состав осадка и степень его однородности, а также, может быть, некоторые другие.

Прежде всего обращает на себя внимание то, что в чокракско-караганских отложениях ритмичное строение присуще горизонтам черных глин, в которых повышено содержание ОВ— $C_{орг}$ от 3 до 10%. Значительные содержания ОВ обуславливают высокую интенсивность диагенетической переработки осадка, играя определяющую роль в редуционных процессах. В результате же действия этих процессов в илах создается благоприятный для возникновения диагенетических прослоев режим углекислоты. Таким образом, обогащенность осадка органическим веществом, очевидно, является необходимым условием для диагенетического ритмообразования.

Сходным по существу своего воздействия на течение диагенетических процессов является такой фактор, как скорость осадконакопления. Известно, что чем ниже скорость аккумуляции осадков, тем легче осуществляется диффузия сульфат-иона из наддонной воды в ил (Страхов и др., 1959; Berner, 1964), а от количества SO_4^{2-} также в значительной степени зависит интенсивность процессов редукции. Поэтому низкую скорость осадконакопления также следует рассматривать как условие, благоприятное для ритмообразования. Подтверждением этому предположению является то, что в чокракско-караганской толще, как показывает сравнительный анализ разнотипных пород, темпы накопления отложений, слагающих горизонты черных глин с кальцитовыми конкрециями, были самыми низкими.

Следует отметить также следующее обстоятельство. При быстром осадконакоплении скорость диффузии бикарбонатов в илах может оказаться меньше скорости увеличения мощности слоя осадков. В результате бикарбонаты из углубленных частей ила не будут успевать достигать приповерхностных частей осадка и диагенетический «слой накопления» не будет образовываться.

Горизонты черных глин отличает почти полное отсутствие песчано-алевритовой примеси, что также способствовало образованию ритмов. Напротив, в случае появления в глинах прослоечков более грубого материала этот процесс нарушился бы, поскольку вследствие удаления из ила по этим прослоечкам CO_2 изменился бы режим углекислоты. Поэтому еще одним условием, определяющим успешное течение ритмооб-

разования, является стабильное накопление однородной глинистой толщи.

Поскольку при образовании конкреционных прослоев происходила мобилизация карбонатного вещества из всего объема осадка, этот процесс должен был влиять на изменение карбонатности глин. Причем чем интенсивнее он протекал, тем меньшее количество первичного карбоната должно было сохраниться в породе. Действительно, замечено, что существует обратная зависимость между содержанием $C_{орг}$ и карбонатностью породы: глины со значительным содержанием $C_{орг}$ (до 10%) бывают почти бескарбонатными. Эта закономерность хорошо прослеживается на фиг. 1, на которой изображен фрагмент литолого-геохимической колонки разреза чокрака р. Элистанжи. Поскольку карбонатный материал в осадке подвергся интенсивному перераспределению, по остаточной карбонатности пород довольно трудно судить о ее первоначальной величине. Следует, однако, отметить, что нами не было встречено ритмично построенных пачек с карбонатностью глин, превышающей 15—20%.

Как видим, на процесс диагенетического ритмообразования влияют многие факторы, т. е. этот процесс является функцией от нескольких аргументов. Вариации последних соответственно обуславливают существующее различие между ритмами в разных частях разрезов.

Многие детали строения конкреционных пачек в чокракско-караганских отложениях находятся в хорошем соответствии с описанным механизмом ритмообразования. В частности, становится понятной существующая прямая зависимость между размером конкреций и расстоянием между конкреционными прослоями (при отсутствии заметного увеличения расстояния между конкрециями в прослое). Действительно, чем из большего объема осадка мобилизовывался карбонат (т. е. при увеличении расстояния между прослоями), тем большее количество материала накапливалось в прослое и соответственно увеличивался размер стяжений (см. фиг. 2 и 3). Причем кальцитовые конкреции никогда не встречаются в самой подошве пачек черных глин, поскольку была необходима диагенетическая переработка определенного объема осадка, который мог бы дать требуемый для конкреционного слоя материал. Следует, однако, отметить, что причины, вызывающие значительные колебания расстояния между диагенетическими прослоями, пока неясны. Решение этого вопроса требует дальнейших специальных исследований на большем количестве объектов.

В чокракско-караганских отложениях ритмичное строение конкреционных пачек характерно прежде всего для раннедиагенетических кальцитовых стяжений. Объясняется это тем, что процесс ритмообразования наиболее успешно протекает на этапе раннего диагенеза в активной зоне осадка, захватывающей, по оценке Н. М. Страхова (1976), около 1,5 м, где наблюдается наибольший градиент щелочного резерва. Поскольку расстояние между прослоями кальцитовых конкреций, как правило, 10—30 см, а черные глины уплотнились в диагенезе в 4—5 раз (Гаврилов, 1977), в неуплотненном иле это расстояние составило 0,5—1,5 м. Рыхлость и высокая обводненность ила были также необходимы для успешного осуществления диффузии бикарбонатов в приповерхностные слои осадка.

Имеются многочисленные свидетельства того, что именно в самых верхних горизонтах осадка образовывались кальцитовые конкреции. Позднее в частично уплотнившемся осадке в некоторых пачках на них нарастал сидерит, формируя зональные стяжения. Следует отметить, что сидерит в этих пачках не образовывал самостоятельных стяжений, а концентрировался только около возникших на ранних стадиях диагенеза кальцитовых ядер. Однако не всегда дифференциация карбонатного и глинистого вещества в раннем диагенезе проявляла себя в достаточной степени, чтобы результат ее действия можно было зафиксировать в

сформированной породе в виде цепочек конкреций или пропласточков: диагенетическое слоеобразование могло заключаться в появлении лишь слабообогащенных карбонатным веществом прослоев. Но возникшей неоднородности осадка было достаточно, чтобы контролировать перераспределение аутигенных компонентов ила на более поздних стадиях диагенеза. Поэтому если в дальнейшем в осадке шло образование карбонатов (например, FeCO_3), то последние, как и при формировании зональных конкреций, стягивались к прослоям, обогащенным CaCO_3 , и осаждались около них.

Нужно также учитывать, что прослои, обогащенные карбонатным материалом, могли играть роль своеобразных геохимических фильтров. Вследствие повышенных значений pH в пределах этих прослоев карбонаты, растворенные в отжимаемых при уплотнении (элизионных) водах, осаждались здесь, повышая содержание этого компонента в прослоях, тем самым способствуя разделению осадка на две фазы.

Таким образом, литологическая неоднородность осадка, возникавшая на ранних стадиях диагенеза, впоследствии продолжала усиливаться.

В чокракско-караганских отложениях неоднократно отмечалось, что цепочки конкреций по простиранию переходят в небольшой по мощности (2—4 см) непрерывный пласт, прослеживающийся на сотни и более метров. Диагенетическая природа таких пластов несомненна. Очевидно, определяющим условием для стягивания карбоната в конкреции или осаждения его в виде пласта является количество мобилизованного карбонатного вещества: при значительных концентрациях образуется непрерывный пласт. Последние в разрезах могут приниматься за первично-осадочные слои. Критериями для выявления диагенетических прослоев, видимо, могут быть относительная невыдержанность их по простиранию (сотни метров, реже первые километры), присутствие в прослоях значительного количества явно диагенетических минералов (сидерит), отсутствие отчетливых признаков седиментационной природы прослоев (следы жизнедеятельности организмов, текстуры взмучивания, подводного оползания и др.).

Гипотеза о диагенетическом слоеобразовании позволяет объяснить отдельные особенности строения конкреционных прослоев. Например, некоторые исследователи (Виталь, 1959, и др.) отмечали расщепление по простиранию конкреционного прослоя на две ветви. Очевидно, что связать такое явление с действием каких-либо седиментационных причин нельзя. Вместе с тем механизм диагенетического слоеобразования вполне допускает возможность расщепления слоя. Произойти это может при самых незначительных на первый взгляд изменениях характера осадка в латеральном направлении: вариации в содержании карбонатного материала, органического вещества, алевритовой примеси. Все эти причины (или, возможно, некоторые другие), оказывая влияние на течение диагенетических преобразований, могут привести к ускорению или замедлению процесса слоеобразования по сравнению с соседними участками. В результате по мере накопления осадка в синхроничном горизонте в одном месте успевают образоваться два карбонатных прослоя, а в другом — один, что в разрезе в сформированной породе выразится в виде расщепления по простиранию конкреционного слоя.

Диагенетические ритмы в терригенных отложениях, по-видимому, не являются редкостью. Примером ритмообразования могут служить скопления сидеритов в ниже- и среднеюрских отложениях Дагестана. Здесь встречаются мощные пачки глинистых отложений (многие десятки метров), в которых прослеживаются многочисленные конкреционные или непрерывные сидеритовые прослои (2—3 см), залегающие через 5—15 см. Прослои протягиваются по простиранию на сотни метров без заметных изменений. Поскольку они в основном сложены типичным

диагенетическим минералом — сидеритом, предполагать их осадочное происхождение нет никаких оснований. И напротив, все детали строения этой толщи находят свое объяснение, если исходить из предположений об их образовании в диагенезе.

Интересные данные, свидетельствующие в пользу диагенетического образования карбонатных прослоев, приводит А. Халлам (Hallam, 1964), изучавший лейасовые отложения Англии. Им было замечено, что чем мощнее разрез, тем большее число известняковых слоев он содержит. Причем исчезновение части известняковых слоев в менее мощных разрезах не может быть связано с их неотложением, поскольку имеются надежные палеонтологические данные, указывающие на синхронность сравниваемых разрезов. Наблюдаемая правильная циклическая последовательность в данном случае целиком определяется вторичным перераспределением вещества в осадочной толще. По мнению П. Даффа и др. (1971), гипотеза «ритмического разделения» снимает трудности, связанные с необходимостью объяснения многочисленных мелких, но существенных литологических изменений пород по разрезу особенностями режима осадконакопления.

Из сущности механизма диагенетического карбонатного ритмообразования следует, что определяющим условием для формирования слоев является изменение концентрации HCO_3^- по вертикали в иловых водах. Однако не для всех гидрохимических типов иловых вод в современных осадках характерна такая картина. Например, в водах хлоридно-натрий-кальциевых HCO_3^- распределяется равномерно и, соответственно, отсутствуют условия для образования карбонатных прослоев. Кроме того, даже в тех случаях, когда прослеживается закономерное увеличение содержания HCO_3^- в иловых водах с глубиной, процесс диагенетического слоеобразования происходит, видимо, не всегда, а только при достижении определенной величины разницы концентраций. Градиент щелочного резерва — величина подвижная, зависящая от различных факторов. Пример современных осадков показывает, что даже в пределах одного водоема поведение HCO_3^- в иловых водах заметно меняется (Охотское море; Шишкина, 1972): в одних случаях наблюдается резкое увеличение концентраций HCO_3^- с глубиной, в других — сравнительно слабое. Поэтому нет ничего удивительного в том, что в разрезах древних отложений даже незначительные вариации в характере слагающих толщу пород приводят к появлению или исчезновению диагенетических карбонатных (конкреционных) прослоев.

Процесс диагенетического ритмообразования, очевидно, должен протекать в осадках и некоторых современных водоемов.

Думается, что по мере изучения осадков реальность существования этого механизма будет подтверждена. Однако для получения положительного результата требуются: во-первых, проведение исследований на подходящем объекте (восстановленные осадки, стабильность осадконакопления, т. е. сравнительно монотонная толща, исключающая возможность накопления карбонатного прослоя седиментационным путем); во-вторых, комплексное изучение осадка и иловых вод; в-третьих, высокая детальность опробования, позволяющая уловить вариации в содержании карбонатов не в отдельных фрагментах колонки, а по всей ее длине.

ЛИТЕРАТУРА

- Ботвинкина Л. Н. О выделении диагенетической слоистости. — Докл. АН СССР, 1959, т. 125, № 1.
- Виталь Д. А. Карбонатные конкреции в мезозойских отложениях Русской платформы. — В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Гаврилов Ю. О. Некоторые аспекты диагенеза чокракско-караганских отложений Восточного Предкавказья. — Литол. и полезн. ископаемые, 1977, № 3.
- Дафф П., Халлам А., Уолтон Э. Цикличность осадконакопления. М., «Мир», 1971.

- Денисов Н. Я. О механической дифференциации глинистых осадков.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1948, № 1.
- Смирнов Г. А., Федорова Г. Г. О диагенетическом происхождении ритмов.— В кн.: Магматизм, метаморфизм и рудообразование в геологической истории Урала. Свердловск, 1974.
- Смирнов Г. А., Федорова Г. Г. О диагенетическом происхождении ритмов.— В кн.: Геологическое строение и нефтеносность Башкирии. Уфа, 1977.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Страхов Н. М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана.— Литол. и полезн. ископаемые, 1972, № 4.
- Страхов Н. М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., «Наука», 1976.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1959, вып. 23.
- Шишкина О. В. Геохимия морских океанических иловых вод. М., «Наука», 1972.
- Berner R. A. An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, No. 9.
- Hallam A. Origin of the limestone-shale rhythm in the blue Lias of England: a composite theory.— J. Geol., 1964, v. 72, No. 2.
- Sujkowski Zb. Diagenesis.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1958, v. 42, No. 11.

ГИН АН СССР,
Москва

Дата поступления
4.IV.1979

УДК 551.8.552 : 552.14

ЮРСКАЯ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТАЯ ФОРМАЦИЯ АМУДАРЬИНСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

А. К. МАЛЫЦЕВА, Н. А. КРЫЛОВ, Л. Б. АБРАМОВА

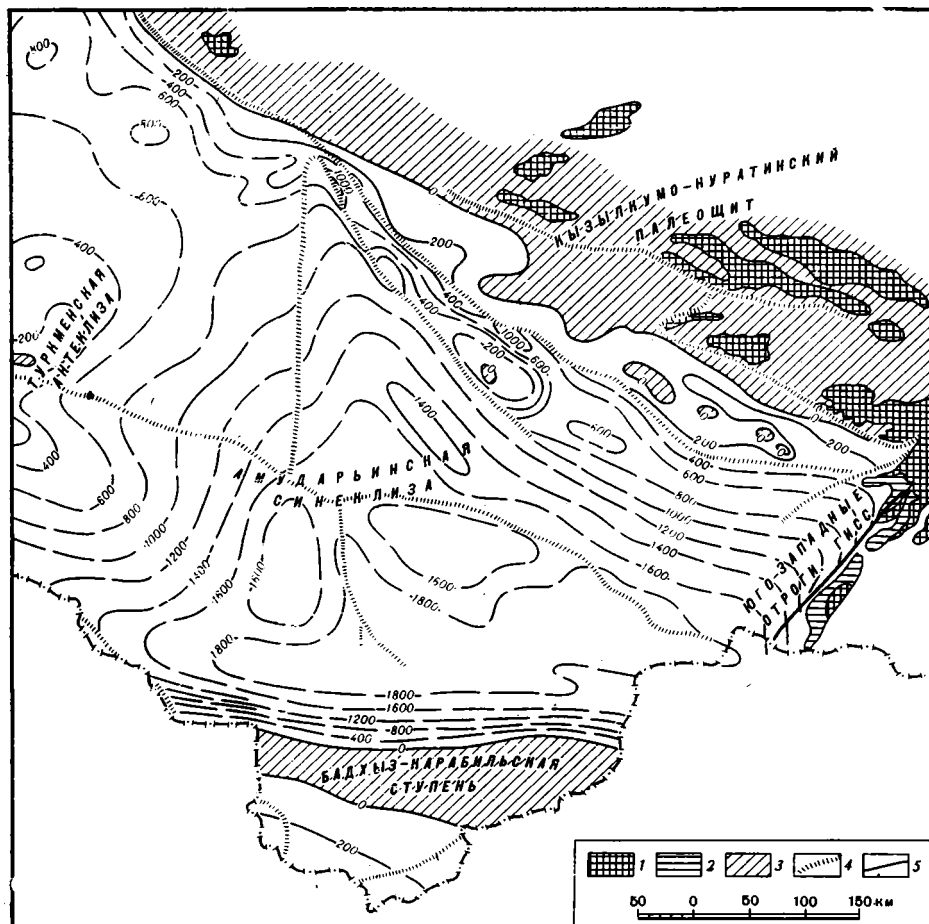
Дана общая характеристика строения формации — изменение ее мощности и составляющие ее литологические члены. Рассмотрены минералогические, структурные и текстурные особенности пород, слагающих формацию, и изменение их по разрезу. Приведены сведения о стадиях и характере проявления катагенетических преобразований. Охарактеризованы палеогеографические условия накопления формации и разнопорядковая цикличность строения разреза формации.

Песчано-глинистая участками слабо угленосная формация является характернейшей для Центрально-Евразийской платформы, слагающей основание чехла Скифской, Туранской и Западно-Сибирской плит. Возраст формации — лейас — келловей или лейас — нижний келловей. Терригенный состав, серая окраска, наличие рассеянного углистого вещества и редких, обычно маломощных пластов угля являются общими чертами этой формации. Формация регионально нефтегазоносна. Залежи нефти разведаны в ней в Прикумском районе, на Южном Мангышлаке, а также в южных и центральных районах Западной Сибири. В Бухаро-Хивинской области и на Южном Устьюрте выявлены залежи газа. Горючие ископаемые занимают важное место в юрской терригенной формации эпипалеозойских плит на территории СССР. Наиболее мощные и стратиграфически полные разрезы формации связаны с глубокими платформенными депрессиями, такими, как Амударьинская синеклиза Туранской плиты.

I

Современная Амударьинская синеклиза представляет часть единого крупного бассейна накопления юрской терригенной формации. Восточная его часть включает область новейшего постплатформенного орогенеза юго-западных отрогов Гиссара и Афгано-Таджикскую впадину. К западу формация, резко сокращаясь в мощности, прослеживается в пределах Центрально-Каракумского свода и других структур Туркменской антеклизы. На юго-западе седиментационный бассейн соощался с миогеосинклинальным бассейном Копетдага. Ограничениями седиментационного бассейна служили Кызылкумо-Нуратинский палеошит на севере, Бадхыз-Карабильское и Северо-Афганское палеоподнятия на юге и юго-востоке (фиг. 1).

Таким образом, юрская терригенная формация, выходя за пределы рассматриваемого района в восточном и западном направлениях, в меридиональном сечении представляет собой огромную линзу, ограниченную бортами Амударьинской синеклизы. Формация подстилается различными доплатформенными комплексами, имеющими возраст от триаса до докембрия, и перекрыта карбонатной формацией верхнеюрского возраста.



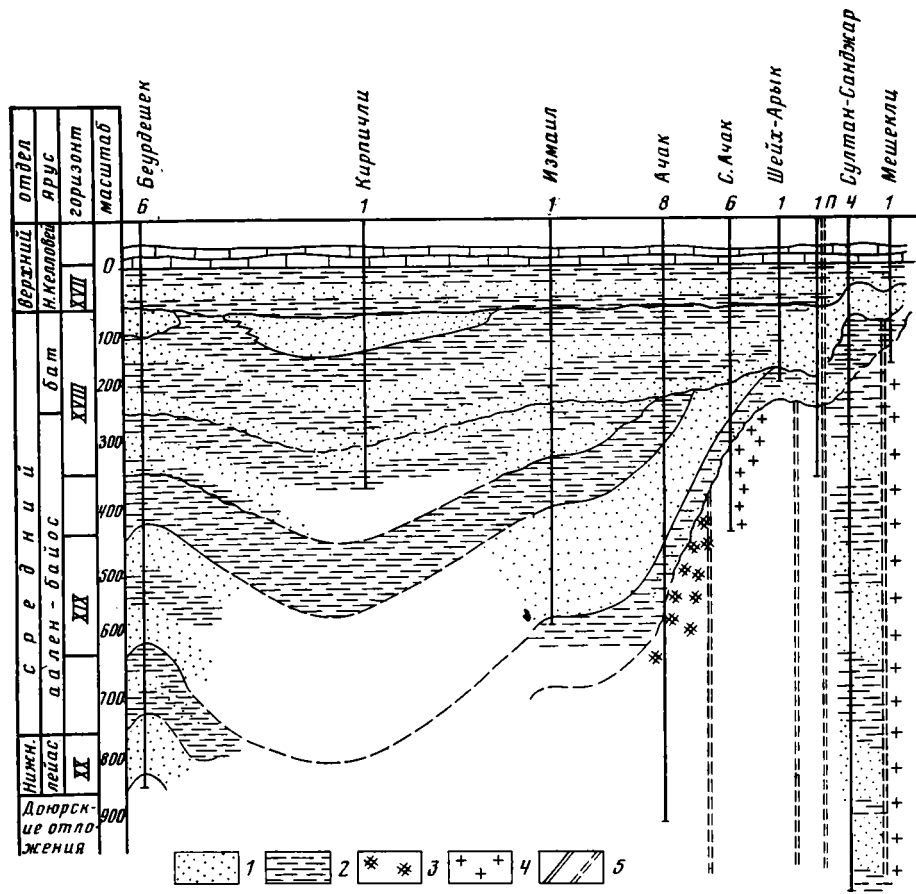
Фиг. 1. Карта мощностей юрской терригенной формации Амударьинской синеклизы. Составили А. К. Мальцева, Т. Я. Юркевич, 1977 г.

1 — выходы на поверхность пород доюрского возраста; 2 — выход юрских отложений на дневную поверхность; 3 — области отсутствия ниже-среднеюрских отложений; 4 — основные региональные разломы; 5 — локальные разломы

Распределение мощностей формации свидетельствует о резкой тектонической дифференциации территории в течение раннеюрско-келловейского времени и о существовании расчлененного доюрского рельефа. Нарастание мощностей от бортовых зон к центру бассейна неравномерное, а у некоторых конседиментационных разломов достигает многих сотен метров. Максимальная мощность формации, по геофизическим данным, достигает 2000 м, вскрытая скважинами — 1900 м.

Основные породы формации — песчаники, алевролиты и глины. В подчиненном количестве присутствуют гравелиты, угли, сидериты, мергели и очень редко известняки. В отдельных зонах в строении формации принимает участие туфовый материал. Песчано-алевритовые породы и глины перемежаются в разрезе, образуя чередующиеся пласты мощностью от нескольких сантиметров до десятков метров, которые естественно группируются в преимущественно песчаниковые и преимущественно глинистые пачки мощностью обычно в первые сотни метров. Отдельные пласты не выдержаны по площади и имеют линзовидный характер, что особенно характерно для нижних частей разреза.

Это обстоятельство связано с преимущественно аллювиальным и озерно-болотным генезисом нижней части формации. В то же время



Фиг. 2. Схематический разрез формации западной части Амударьинской синеклизы по линии Беурдешек — Мешекли. Составили А. К. Мальцева, Н. И. Громадина
1 — алевролиты и песчаники; 2 — глины; 3 — отложения пермо-триаса; 4 — отложения палеозоя; 5 — разломы. Крупный внутриформационный разрыв в нижней части XVIII горизонта не является строго установленным

крупные пачки преимущественно песчаникового и преимущественно глинистого состава прослеживаются практически по всей изученной бурением части синеклизы.

Преимущественно песчаниковых горизонтов в формации четыре: XX, XIX, XVIII и XVII (Мальцева и др., 1976) (фиг. 2), мощность горизонта (лейас) изменяется от 0 до 360 м. Полное его отсутствие установлено на Бухарской ступени и на палеоподнятиях более глубоких частей синеклизы. XIX и XVIII песчаные горизонты, а также преимущественно глинистые пачки, подстилающие XIX горизонт, разделяющие XIX и XVIII горизонты и перекрывающие XVIII горизонт, по возрасту относятся к аален — байосу (доггеру). Мощность XIX горизонта меняется от 0 до 300 м, XVIII — от 0 до 210 м. XVII горизонт и перекрывающая его глинистая пачка имеют нижнекекловейский (возможно, ниже-среднекекловейский) возраст. Мощность XVII горизонта колеблется от 0 до 110 м. Содержание собственно песчаников в этих четырех преимущественно песчаных горизонтах снизу вверх составляет около 70, 60, 60 и до 50%.

Четыре преимущественно глинистые пачки характеризуются следующими максимальными мощностями (снизу вверх): 150, 150, 200, 50 м. Содержание песчано-алевритовых пород в них составляет от 20 в нижней и до 10% в верхней, перекрывающей XVII горизонт.

В целом в составе формации преобладают глины, которые в погруженных частях синеклизы слагают примерно две трети ее разреза. В прибортовых частях содержание глин уменьшается и в среднем составляет около 50—60%. Для всех частей синеклизы отмечается возрастание содержания глин снизу вверх от нижнеюрских к келловейским отложениям. Таков общий характер строения юрской терригенной формации Амударьинской синеклизы.

II

Минералогические, структурные и текстурные особенности пород формации закономерно изменяются по разрезу.

Гравелиты имеют ограниченное значение в строении формации, образуя обычно базальный слой мощностью от нескольких метров до самых первых десятков метров. Для них характерны скользящий возраст, преимущественно кварцевый состав обломков, плохая сортировка, полное отсутствие окатанности, массивная текстура. Тектурные и структурные особенности гравелитов указывают на их элювиальный и делювиально-пролювиальный генезис.

Песчаники развиты по всему разрезу формации, но преобладают в ее нижних частях. Они серые, темно-серые с зеленоватым оттенком, бурые и буровато-серые, плотные и крепкие. Встречаются мелко-средне- и крупнозернистые песчаники. Средне- и крупнозернистые песчаники большей частью приурочены к основанию терригенной формации (нижняя юра: аален — байос), мелкозернистые разности широко распространены по всему разрезу. Среди песчаников выделяются граувакковые, полевошпатово-граувакковые и граувакково-кварцевые. В составе обломочной части преобладает кварц, его содержание изменяется от 25 в нижней части формации до 55% вверху (нижний келловей). Полевых шпатов содержится до 19—25%, их количество остается почти постоянным по разрезу. Обломки пород представлены сланцами, эффузивами, интрузивами, кремнистыми разностями и кварцитами. Неустойчивые породы — обломки сланцев, эффузивов, а также полевые шпаты, повсеместно развитые в породах терригенной формации, часто сильно разрушены, определение их затруднительно. Содержание глинисто-слюдистых, хлоритовых сланцев и эффузивов сокращается снизу вверх от 30 до 7%. Обломки интрузивов, кварциты и кремнистые разности обнаружены во всех исследованных образцах, но максимальное их количество (21—28%) приурочено к песчаникам, верхней части формации (бат — нижний келловей). Цемент песчаников по типу поровый, пленочный и базальный, а по составу — глинистый (гидрослюдистый и каолинит-гидрослюдистый), хлоритовый и карбонатный. Очень часто цементом являются вторичный регенерационный кварц и разрушенные обломки неустойчивых пород. В большинстве образцов цемент смешанный по типу и составу.

Песчаники нижней части формации преимущественно континентальные — русловые, пойменные и озерные. Первые из них крупно- и среднезернистые с косой слоистостью руслового типа и ожелезненными остатками древесины. Для пойменных характерна косая одно- и разнонаправленная тонкая слоистость, более тонкий состав. Песчаники с тонкой горизонтальной слоистостью, обогащенные слюдами и содержащие остатки корневых систем растений, пронизывающих породу, являются по генезису пойменными и озерными. Проблематично выделяются дельтовые песчаники.

В верхней части формации (бат — нижний келловей) преобладают прибрежно-морские песчаники с перекрестной слоистостью, знаками ряби и остатками морских организмов, но встречаются континентальные генетические типы.



Фиг. 3. Электронно-микроскопические снимки суспензий
Чекан, скв. 1 глубиной 2788—2795 м, нижний келловей, $\times 1800$.
К — каолинит, Г — гидрослюда

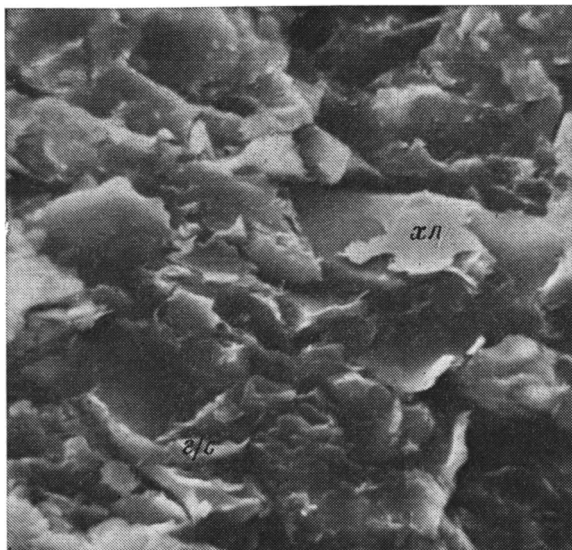
Алевролиты черные, темно-серые с зеленоватым оттенком, плотные и крепкие, мелко-средне- и крупнозернистые, глинистые, слюдистые, слабокарбонатные и известковистые. Средний размер зерен уменьшается вверх по разрезу, и в нижнекелловейском подъярусе преобладают мелкозернистые разности. Обломочный материал плохо окатан, распределен беспорядочно. В мелкозернистых алевролитах терригенный материал разрушен больше, чем в средне-крупнозернистых.

Алевролиты содержат кварца 40—45 в низах формации, до 60% в ее верхах; полевых шпатов 19—25% и обломки пород (эффузивы, глинисто-слюдистые сланцы, интрузивные и кремнистые породы). Обломки устойчивых пород появляются в середине формации (2—5%), к верхам ее (нижний келловей) их содержание увеличивается до 7%. Цемент в алевролитах базальный и поровый, каолинит-гидрослюдистый кварцевый и карбонатный, часто с примесью разрушенных обломков пород.

Нижнеюрские и аален-байоские алевролиты так же, как и песчаники, отлагались преимущественно в континентальных условиях. Русловые алевролиты средне- и крупнозернистые с однонаправленной косой слоистостью. Алевролиты поймы более тонкие, с асимметричными знаками ряби, с многочисленными отпечатками листьев и обрывов растений. Под микроскопом наблюдается ритмичное чередование алевритовых и пелитовых слоев.

В верхнем бате — нижнем келловее широко распространены мелкозернистые алевролиты с карбонатным, а иногда с гипсовым цементом базального типа. Им свойственна разнонаправленная косая и перекрестная слоистость, знаки ряби, включения древесных остатков и другие признаки, характеризующие прибрежно-морские осадки.

Глины наиболее широко распространены в разрезе терригенной формации. Они серые, темно-серые и зеленовато-серые, иногда черные от тонких примазок и включений углистого материала. По текстуре глины мелкооскольчатые и плитчатые. Чистых разностей глин почти не встречено, как правило, они алевритистые и песчанистые. Терригенный материал, представленный угловатыми зернами кварца, полевых шпатов и рудных минералов, распределен крайне неравномерно, количество его изменяется от 5 до 30%. Очень часто глины прокрашены тонкодисперсным органическим веществом. Текстура глин беспорядочная, но в бат-



Фиг. 4. Глинистое вещество — гидрослюда и хлорит (электронный микроскоп)
Беурдешик, скв. 7 глубиной 3495—3499 м, аален — байос, $\times 3600$. ХЛ — хлорит, ГС — гидрослюда

ском ярусе и в низах келловей встречаются хорошо отмученные разно- сти с оптически ориентированной текстурой.

Глинистое вещество, как видно на электронно-микроскопических снимках суспензий (фиг. 3), представлено аутигенной гидрослюдой, резко удлиненной формы, по-видимому, модификации 1М, а также обломками пластинок аллотигенной гидрослюды политипной модификации 2М. Кроме того, на снимках различаются в большинстве случаев очень тонкие шестиугольные таблички каолинита, часто со сглаженными контурами. Набухающие (смешанослойные) компоненты различаются по нечетким, как бы расплывчатым контурам. Помимо этих минералов в составе глинистого вещества присутствуют хлорит, иногда в значительных количествах (фиг. 4), и редкие тонкие частицы гидрослюды, имеющие плотное сложение.

По количественным соотношениям глинистых минералов разрез формации расчленяется на две части. Глинистое вещество нижней части формации (нижняя — средняя юра) обычно сложено гидрослюдой и каолинитом, а хлорит и смешанослойные образования находятся в подчиненных количествах. В верхах формации (нижний келловей) глинистое вещество пород состоит из гидрослюды и смешанослойных образований (85—95%) с небольшой примесью хлорита и кремнезема при почти полном отсутствии каолинита.

Аналогичные закономерности распределения глинистых минералов и их ассоциаций установлены в юрских отложениях Гиссарского хребта (Бебешев, 1976).

Глинистые породы нижней части формации, судя по составу, отлагались преимущественно в континентальных условиях. Они обогащены по плоскостям наслоения слюдыстыми минералами и содержат многочисленные отпечатки крупных растений и листьев. Вместе с тем в верхах этой нижней части формации присутствуют и морские глины, о чем говорят находки морской фауны, в том числе и аммонитов.

Мергели редки. В пределах площадей Акджар, Шурчи, Караиз и обнажений юго-западных отрогов Гиссара они приурочены к нижнекелло-

вейскому подъярису в виде прослоев мощностью 0,1—2,5 м. Окраска мергелей серовато-зеленоватая и бурая. В мергелях содержатся линзы зеленой песчанистой глины и тонкие прослои мелкозернистых песчаников. В самой верхней части формации встречаются прослои пелитоморфных и органогенно-обломочных известняков. В низах терригенной формации песчано-алевритовые породы содержат сидерит в виде конкреций, линз и тонких пластов.

Пирокластические породы тоже редки. На площади Кимирек в скв. 1 в гравелитах и песчаниках среднеюрского возраста в основной глинисто-хлоритовой массе наблюдается небольшая примесь пеплового материала.

Угли и обуглившиеся растительные остатки содержатся почти по всему разрезу терригенной формации. Угленосные пласты состоят из чередующихся пачек собственно угля и углисто-глинистых и глинистых пород. В целом содержание углистых прослоев снизу вверх уменьшается до полного исчезновения в верхней части формации.

В окраинных частях бассейна (прежде всего в пределах Бухарской ступени) угольные пласты и линзы встречаются в разрезе чаще, чем в структурно погруженных зонах синеклизы. О мощностях угольных пластов приходится судить только по аналогии со смежным обнаженным районом юго-западных отрогов Гиссара, входивших вместе с Амударьинской синеклизой в единый седиментационный бассейн. Там мощности угольных пластов составляют десятки сантиметров и обычно не превышают 2,5—3 м. Максимальная мощность единичных угольных линз достигает 20 м.

Наряду с уменьшением встречаемости прослоев углей в центральных частях синеклизы содержание рассеянного угольного вещества, так же как и рассеянного органического вещества, возрастает. По данным В. Е. Ермакова (1972), суммарное содержание угольного вещества в разрезе формации (мощность пласта-эквивалента) в пределах Амударьинской синеклизы до 10—25 м.

Таким образом, при наличии всех основных качественных характеристик, обязательных для угленосных формаций, рассматриваемая толща нижней юры — нижнего келловоя содержит невысокий процент угольного вещества и, что самое главное, углистое вещество обладает низкой степенью концентрации.

Рассеянное органическое вещество смешанное сапропелево-гумусовое при значительном преобладании гумуса. Его среднее содержание для глин составляет 1,42, для алевролитов — 0,78, для песчаников — 0,46% (Каримов, 1974). Среднее содержание $C_{орг}$ в породах формации с учетом концентрированных форм составляет чаще 1,2—1,9% (Ермаков, 1972). Содержание битуминозных компонентов в составе органического вещества колеблется от 5 до 23%.

III

Кровля терригенной формации юры в пределах исследуемой территории залегает на глубинах от 1600 до 6000 м. Это определило неравномерные, но в целом существенные вторичные преобразования терригенных пород, углистых включений и рассеянного органического вещества формации. Под влиянием давления вышележащих пород и высоких температур полевые шпаты интенсивно хлоритизированы, пелитизированы и в отдельных разновидностях песчаников (нижняя часть аален-байоса) переходят в каолинит-гидрослюдистую массу. Обломки неустойчивых пород также подвергаются сильной хлоритизации и пелитизации. В ряде случаев происходит выделение окислов железа. Интенсивные изменения затрагивают слюды, что выражается, в частности, в разложении

биотита и замещении его каолинитом. Степень разрушенности обломков неустойчивых пород увеличивается вниз по разрезу.

В результате спаивания обломочных зерен цемента песчаников регенерационным кварцевым цементом образовались кварцитовидные и псевдогранобластовые структуры. Местами в песчаниках карбонатный цемент — причина появления почти непроницаемых разностей пород. Кроме того, наблюдается выделение новообразованных минералов в поровых пространствах, снижающих первичную пористость пород.

Величины отражательной способности витринита позволяют считать, что максимальные палеотемпературы для ниже-среднеюрских отложений составляли до 100—150° С в кровле и до 170—240° С в подошве формации (Аммосов, Шаркова, 1975). В соответствии с изменением палеотемператур предполагается увеличение степени катагенеза пород Амударьинской синеклизы с северо-запада на юго-восток и юг. Установлено, что уже в Балкуинском прогибе катагенез углистых пород и ОВ достигает в подошве формации жирной стадии.

IV

Для обстановки формирования формации характерны последовательное расширение бассейна седиментации и постепенная смена континентальных условий осадконакопления ранней юры нормальными морскими, установившимися в верхнем бате. Жаркий и сухой климат триаса сменился на теплый и влажный гумидный, господствовавший с начала юры до середины келловоя.

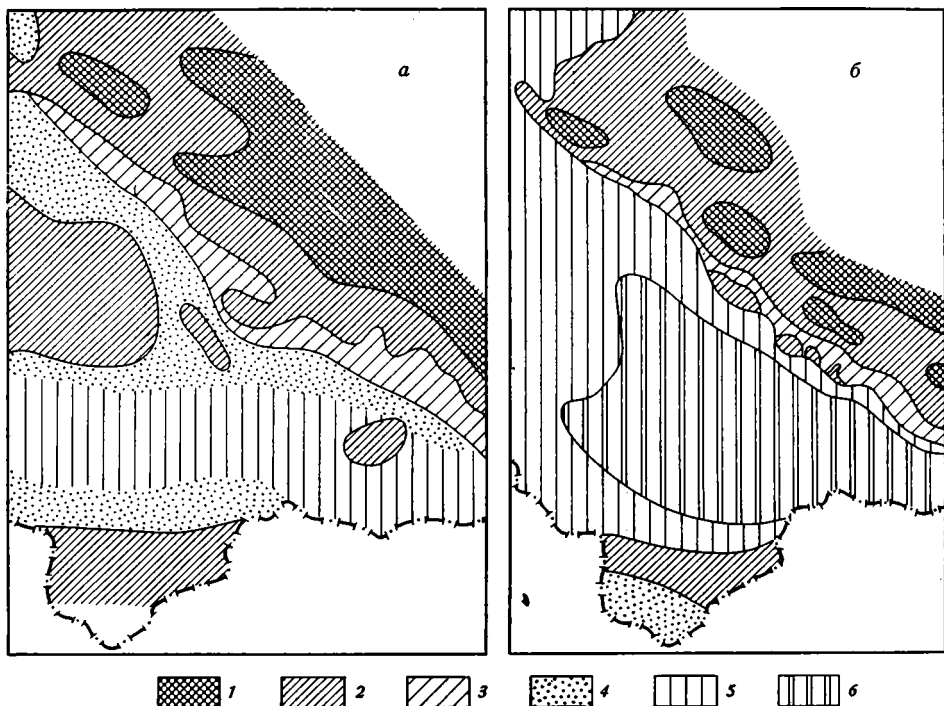
Основной источник сноса обломочного материала, проявлявшийся на протяжении всего юрского периода, Кызылкумо-Южно-Тяньшаньский предмеловой щит, расположенный на севере исследуемой территории. Обломочный материал поступал также с юга, со стороны поднятий в пределах современных Бадхыз-Карабильской и Майманинской ступеней.

Менее значительными источниками сноса на протяжении ранне-среднеюрского времени являлись выступы Бухарской ступени Газли-Курбаналийский, Сарыташ-Шуртепинский, Карактайский и ряд других более мелких. В раннеюрское время снос обломочного материала происходил практически со всей территории Бухарской ступени, отдельных обширных поднятий Чарджоуской ступени (Чарджоуского выступа, Гугуртлинского вала, Гаурдагского, Карасыртского, Сангардакского, Ширкентского и Хочильорского поднятий) и поднятий в пределах бортовых частей Балкуинского прогиба (Ачакского вала и др.), Багаджинского вала и т. д. К началу батского века от обширных территорий внутренних источников сноса остаются лишь наиболее приподнятые части Чарджоуского выступа и Гугуртлинского вала, которые полностью исчезают к позднему бату.

В раннеюрское время осадконакопление происходило почти исключительно в континентальных условиях. Лишь в отдельные отрезки времени на юге современных юго-западных отрогов Гиссарского хребта и ряда прогибов и впадин Амударьинской синеклизы существовали водные бассейны, возможно, представляющие заливы моря, располагавшиеся южнее, в альпийской геосинклинальной области (фиг. 5, а).

На континентальное осадконакопление указывают спорадическое распространение отложений, сильная литологическая изменчивость разрезов на коротких расстояниях, исключительно терригенный состав пород, среди которых широкое распространение получают плохо сортированные разности, преобладание среди глинистых минералов каолинита. Эта часть разреза наиболее обогащена рассеянным углистым веществом, линзами и прослоями углей.

Высокое содержание в кластической части песчаников обломков неустойчивых к разрушению пород при содержании кварца в среднем все-



Фиг. 5. Палеогеографические схемы Амударьинской синеклизы:
а — раннеюрское время, *б* — среднеюрское. 1 — возвышенные области (зоны интенсивного размыва); 2 — среднегорье; 3 — низкогорье (холмистые равнины, низкие плато); 4 — аллювиальные равнины, болота, озера; 5 — области чередования во времени суши и моря; 6 — области чередования во времени суши и моря с преобладанием морского режима

го лишь около 35%, а также крайне низкая отсортированность обломочного материала свидетельствуют о существовавшей значительной неровности дна бассейна седиментации и близости источников сноса.

В составе нижнеюрских отложений удается распознать делювиально-пролювиальные, аллювиальные (в том числе по текстурным особенностям — русловые, пойменные и, возможно, дельтовые) и озерно-болотные фации. Среднеюрские отложения в нижней части формации образовались при преобладании континентальных условий осадконакопления, в средней — при частой смене континентальных и морских условий, в верхней — при преобладании морских условий осадконакопления (см. рис. 5, *б*). Так, в аален-раннебайосское время осадконакопление шло в руслах и поймах рек, озерах и заболоченных участках. В пределах Бухарской и Чарджоуской ступеней существовала обширная равнина, изрезанная руслами рек. Дельтовые озерные, возможно, прибрежно-морские фации получили распространение и в более южных, структурно более погруженных частях синеклизы. Во второй половине байосского века широкое площадное распространение получают отложения переходного типа от континентальных к морским: фации заливов, лагун, дельт. К концу байоса и в батское время широкое развитие получают фации прибрежные, мелководно-морские и открытого моря, о чем свидетельствуют остатки морской фауны.

В раннекелловейское время происходит дальнейшее расширение морской трансгрессии, приведшее к установлению стабильного морского режима осадконакопления. В разрезе наряду с терригенными породами появляются прослои мергелей, пелитоморфных и органогенных извест-

няков. Преобладающими глинистыми минералами для этой части разреза, как отмечалось, являются смешанослойные образования и гидрослюды, свидетельствующие о нормальных морских условиях.

V

Для юрской терригенной формации весьма характерно четко выраженное циклическое строение, свойственное всем угленосным формациям. По обнаженным районам это было отмечено В. И. Троицким (1967) и др.

Палеогеографический анализ и анализ вертикальных формационных рядов чехла позволяют в пределах всех эпипалеозойских плит выделить для платформенной стадии развития один мегацикл — мезозойско-кайнозойский, или альпийский, с последовательным развитием трансгрессии в первую половину и регрессии — во вторую. На фоне этого мегацикла обособляется ряд циклов второго порядка.

Терригенная формация юры Амударьинской синеклизы соответствует фазам эмерсии первой и второй трансгрессии в юрском цикле второго порядка (Крылов, Мальцева, 1976). На фоне цикличности второго порядка четко выделяются циклы третьего порядка, а на их фоне — еще более мелкие. Циклов третьего порядка может быть выделено четыре (фиг. 6). Каждый из них представлен в основании гравелитами, песчаниками и алевролитами с пропластками глин, а в верхней части преимущественно глинистыми пачками. Мощности циклов третьего порядка в разрезе составляют многие десятки — первые сотни метров, продолжительность во времени — 10—20 млн. лет. И. И. Бебешев (1976), изучавший цикличность строения терригенной формации юры на материалах

Доюрские отложения	Нижний		С р е д н и й				Верхний	Отдел
			аален - байос		байос - бат		келловей	Ярус
								литологические пачки
	1		2		3		4	циклы III порядка
	эмерсия		п е р в а я трансгрессия				Вторая трансгрессия	Фазы юрского цикла II порядка (по С.Н. Бубнову)
	Континентальные (озерные, болотные, аллювиальные, пролювиальные)	морские мелководные	Континентальные (озерные, болотные, аллювиальные)	морские мелководные	континентальные	морские мелководные	морские (открытое море)	генезис

 1  2  3  4

00 1 00 2 00 3 ++ 4

Фиг. 6. Цикличность строения формации

1 — гравелиты; 2 — песчаники; 3 — глины и алевролиты; 4 — доюрские отложения

южного склона и юго-западных отрогов Гиссара, также выделяет четыре цикла в строении формации, называя их мезоциклами. Нижний цикл третьего порядка образован различными континентальными фациями, верхний на большей части территории — морскими. В строении двух средних циклов участвуют и морские и континентальные фации. Циклы

третьего порядка, выявляясь во всех случаях в смене пород по разрезу, не только гранулометрические — им подчинено и изменение генезиса пород, что, однако, в условиях скудности kernового материала может быть достоверно установлено лишь для двух средних циклов.

Циклы четвертого порядка существенно менее универсальны: они не коррелируются на значительных пространствах. В пределах собственно Амударьинской синеклизы эти циклы так же, как и циклы третьего порядка, выделяются по общей литологической характеристике разреза, базирующейся преимущественно на электрометрических исследованиях скважин. Таким образом, эти циклы выделяются как циклы гранулометрические. Мощности циклов четвертого порядка составляют обычно первые десятки метров. Число их в разрезе формации непостоянно, но в наиболее полных разрезах выделяется более 20 — по четыре — шесть и более в каждом цикле третьего порядка.

И. И. Бебешевым по обнаженным территориям дано генетическое определение этих циклов, которые он называет «элементарными», с выделением ряда циклов морских, континентально-морских и континентальных. Подобный детальный генетический анализ для территории синеклизы пока не представляется возможным.

Циклы четвертого порядка не элементарны в строгом смысле слова: детальное изучение разреза позволяет наметить ритмичность существенно более мелких масштабов, как это и характерно для всех угленосных формаций (Жемчужников, 1947; Иванов, 1967; Тимофеев, 1970).

* * *

Рассмотренная в основных чертах юрская песчано-глинистая формация Амударьинской синеклизы, как и все угленосные формации, полифаціальна, с четкой цикличностью строения разреза.

Этот тип угленосных формаций наиболее полно был охарактеризован П. П. Тимофеевым (1969, 1970) на примере юрской угленосной формации юга Сибири. Характерными специфическими чертами этого типа формаций являются: базальное положение в мезозойско-кайнозойском собственно платформенном чехле молодой платформы; четко выявляющийся общий трансгрессивный тип строения; низкая степень концентрации угольного вещества при значительной мощности угольного пласта-эквивалента.

Будучи малоперспективной на большей части площади распространения для поисков промышленных месторождений угля, эта формация играет важную роль как газопроизводящая.

ЛИТЕРАТУРА

- Аммосов И. И., Шаркова Л. С. Палеотемпературы, литификация и нефтегазоносность юрских отложений западной части Казахстана и Средней Азии. — В кн.: Палеотемпературы зон нефтегазообразования. М., «Наука», 1975.
- Бебешев И. И. Литология юрских угленосных отложений Гиссарского хребта. М., «Наука», 1976.
- Ермаков В. И. Угленосные формации и газоносность молодых платформ. Автореф. докт. дис. М., 1972.
- Жемчужников Ю. А. Цикличность строения угленосных толщ, периодичность осадконакопления и методы их изучения. — Тр. Ин-та геол. наук АН СССР. М., 1947.
- Иванов Г. А. Угленосные формации. Л., Изд-во АН СССР, 1967.
- Каримов А. К. Битуминологические предпосылки нефтегазообразования и нефтегазоносности осадочных отложений Узбекистана. Ташкент, «Фан», 1974.
- Крылов Н. А., Мальцева А. К. Цикличность осадконакопления молодых платформ и тектоника. — Геотектоника, 1976, № 5.
- Мальцева А. К., Громадина Н. И., Юркевич Т. Я. Возможные зоны нефтегазоаккумуляции в терригенных юрских отложениях Восточной Туркмении. — В кн.: Принципы

нефтегеологического районирования в связи с прогнозом нефтегазоносности недр. М., «Наука», 1976.

Тимофеев П. П. Геология и фации юрской угленосной формации Южной Сибири. М., «Наука», 1969.

Тимофеев П. П. Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования. М., «Наука», 1970.

Тимофеев П. П. Основные проблемы изучения угленосных формаций.— В кн.: Состояние и задачи советской литологии, т. III. М., «Наука», 1970.

Троицкий В. И. Верхнетриасовые и юрские отложения Южного Узбекистана. Л., «Недра», 1967.

МИНХиГП им. М. М. Губкина
ИГиРГИ,
Москва

Дата поступления
14.XII.1977 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 552.10

СТРАХОВ Н. М. — ПЕДАГОГ И ОРГАНИЗАТОР

А. И. ОСИПОВА

В последние годы жизни Николай Михайлович нередко с сожалением говорил о том, что после окончания Московского университета в 1928 г. он в течение нескольких лет не мог полностью отдаваться научной работе, так как ему приходилось преподавать для заработка. Но для тех, кого учил Николай Михайлович (в том числе и для автора этих строк), его преподавание было большим счастьем.

Педагогическая деятельность Н. М. Страхова еще недостаточно освещена. В статье о нем, опубликованной в связи с юбилеем в журнале «Литология и полезные ископаемые» (1970, № 1), отмечено, что Николай Михайлович читал курсы геологии СССР и исторической геологии в геологоразведочном и нефтяном московских институтах, но нигде не упоминается о большой работе, которую он вел по линии заочного обучения, преподавая в Московском заочном геологоразведочном институте. Здесь Николай Михайлович читал лекции для заочников-москвичей, принимал у них экзамены и составил особое методическое пособие — дополнения к курсу исторической геологии.

Мне пришлось сдавать Н. М. Страхову в 1932 г. первый экзамен по общей геологии, а позже слушать у него курс исторической геологии. Лекции Николая Михайловича были яркими и увлекательными. В них он большое место отводил освещению проблем исторической геологии и методам исследования, особенно подчеркивал необходимость сравнения ископаемых объектов с современными, но отмечал, что при изучении древних отложений метод аналогий в большой степени утрачивает свое значение.

В своих лекциях Николай Михайлович на примерах лучших исследований отечественных геологов (Н. И. Андрусова, А. Д. Архангельского, М. Э. Ноинского, А. А. Чернова и др.) рассматривал применявшиеся методы изучения, критически оценивал возможности методов, разбирал ошибки, разъяснял их причины и открывал новые перспективы. Слушая Николая Михайловича, студенты включались в труд поколений исследователей нашей страны, чувствовали себя обязанными достойно продолжать их дело.

Состав преподавателей в заочном институте был очень хорошим, что было заслугой Н. Н. Шефталя, Д. Г. Сапожникова и Л. А. Русинова, работавших в учебной части. Ими к преподаванию были привлечены

Д. С. Белянкин, М. К. Бельштерли, Б. М. Даньшин, Е. Е. Захаров, И. И. Никшич, В. П. Петров, С. Г. Саркисян, Н. М. Страхов, В. П. Флоренский, С. Д. Четвериков, Ф. В. Чухров, М. И. Шульга-Нестеренко и др. Лекции и практические занятия, проводимые этими высококвалифицированными преподавателями, были весьма содержательными и оставили глубокий след, но Н. М. Страхов как-то особенно привлекал молодежь, и в дальнейшем у многих слушателей наибольшая связь сохранилась именно с ним. Одни из студентов-заочников стали многолетними сотрудниками Николая Михайловича по изучению палеозойских отложений и современных осадков (Л. В. Токарев, Д. А. Виталь), другие, работая над изучением разных объектов, постоянно обращались к нему за консультацией по самым разнообразным вопросам и всегда получали исчерпывающие ответы.

От своих товарищей по заочному институту О. А. Глико, В. И. Ечеистовой и В. Б. Тарасовой мне приходилось слышать о большой методической помощи, которую Николай Михайлович оказал им, тогда только что закончившим институт молодым геологам, в работе по Подмосковному бассейну в годы войны. В 1943 г. на территории, освобожденной от немецких захватчиков, Московским геологическим управлением были организованы литолого-стратиграфические исследования, имеющие целью составление сводной геологической карты и карт полезных ископаемых по южному крылу Подмосковского бассейна в связи с необходимостью развития геологопоисковых, разведочных и эксплуатационных работ на уголь, железные руды, огнеупорные и тугоплавкие глины, бокситы и карбонатные породы. При этом большое внимание уделялось фациальному анализу отложений как основе для установления закономерностей размещения полезных ископаемых и прогнозирования. Н. М. Страхов участвовал в этих исследованиях как консультант по вопросам литологии, фациального анализа и генезиса железных руд. Он написал тогда также специальные методические указания о полевых наблюдениях, необходимых для раскрытия условий отложения карбонатных пород. С тех пор и до последних лет жизни Н. М. Страхов поддерживал связь со своими учениками, работавшими по геологии центральных районов Русской платформы (В. И. Ечеистова, Т. И. Столярова, К. Ю. Волков), консультировал и рецензировал многие работы, проводившиеся на этой территории.

Мне пришлось часто обращаться к Николаю Михайловичу потому, что исследования по изучению экологии раннепермской фауны, выполнявшиеся в Палеонтологическом институте АН СССР С. В. Максимова и мною с 1937 г., проводились на р. Юрюзани (западный склон Урала), где в начале 30-х годов Н. М. Страхов и С. С. Осипов изучали горючие сланцы и условия их образования. Наши исследования охватывали сильно изменчивые отложения, более древние, чем горючие сланцы. Эти мощные толщи были слабо изучены, и невыясненными оставались причины резких различий в комплексах фауны, свойственных разновозрастным терригенным и карбонатным отложениям. Николай Михайлович охотно обсуждал полученные новые данные и никогда не ограничивался общими рекомендациями. Приходить к нему надо было с фактическим материалом, в рассмотрение которого он входил с глубоким интересом, но не подсказывал решений, а четко ставил вопросы, требующие анализа.

В 40-х и 50-х годах Николай Михайлович много занимался генезисом карбонатных пород и в связи с этим с большим вниманием относился к палеозоологическим исследованиям, проводившимся в Палеонтологическом институте АН СССР, где изучались такие своеобразные объекты, как юрское озеро Каратау с известково-доломитовыми осадками (Р. Ф. Геккер, М. Ф. Филиппова) и палеогеновый бассейн Ферганы, в отложениях которого было много доломитов. Они особенно интересовали

Н. М. Страхова, и он предложил мне сделать доклад на заседании руководимого им отдела сравнительной литологии Института геологических наук СССР. Этот доклад был одним из многих сообщений, сделанных в 1952—1954 гг. на этих заседаниях литологами, изучавшими доломиты из разных регионов нашей страны. Обычно на заседаниях происходило оживленное критическое обсуждение доклада, в котором участвовали геологи разных специальностей из многих учреждений. Для докладчика это был своего рода экзамен, трудный и ответственный. В заключительном выступлении Николай Михайлович давал не только оценку доклада и указания по вопросам, требующим доработки, но и отмечал, какое значение имеет данное исследование для решения общей проблемы. На основе ряда докладов были написаны девять статей, в которых авторами, работавшими в разных организациях, были охарактеризованы доломиты разного возраста (кембрий-палеоген) и Н. М. Страховым подведены итоги о состоянии знаний и генезисе основных типов доломитовых пород. Этот коллективный труд был результатом новой формы педагогической работы Н. М. Страхова в другой, уже не студенческой аудитории и на ином уровне.

В 1954 г. при Отделении наук о Земле АН СССР была создана Комиссия по осадочным породам, в организацию и многолетнее руководство которой большой труд был вложен Н. М. Страховым и В. С. Яблоковым. В этот период педагогическая деятельность Н. М. Страхова приобрела еще больший размах, а аудитория стала всеобщей. На семинарах Комиссии по осадочным породам и на литологических совещаниях велась большая коллективная работа по ряду проблем, выдвигаемых Н. М. Страховым. Он щедро делился с литологами своими идеями, обсуждал методы и результаты исследований, намечал программы работ. При этом Николай Михайлович неоднократно говорил, что следует торопиться с изучением процессов современного осадконакопления, так как производственная деятельность человека столь велика, что очень скоро природные соотношения элементов будут сильно нарушены и изучение их для сравнительной литологии будет бесполезно.

Николай Михайлович любил общение с исследователями, работающими над конкретными материалами, и высоко ценил работы женщин-ученых за обоснованность выводов и детальность. Запомнились его хорошие отзывы о трудах Т. Н. Давыдовой, Ц. Ю. Гольдштейн, Я. К. Писарчик, М. Ф. Видуловой, З. В. Тимофеевой, Н. Г. Бродской, И. В. Хворовой, В. Ф. Максимова, Т. Н. Бельской, М. А. Глаголевой, Н. А. Лисициной, а в последнее время особенно Г. Ю. Бутузовой. Несмотря на предельную занятость, Николай Михайлович всегда находил время для консультации геологов, приезжавших со всех концов нашей страны. Одной из важных форм общения Николай Михайлович считал обсуждение работ до их опубликования. Свои работы он докладывал на заседаниях отдела или освещал их результаты в циклах лекций, о которых оповещались широкие круги геологов. Николай Михайлович говорил, что по реакции слушателей, вопросам, замечаниям, а иногда и резкой критике он определяет слабые места и дорабатывает их. В 1953—1954 гг. так были «проговорены» (по выражению Николая Михайловича) результаты его классических исследований по диагенезу и геохимии осадочных пород, а позже — по теории литогенеза и марганцеворудному процессу.

Возможность активного общения со многими исследователями резко сократилась в конце 60-х годов из-за болезни Николая Михайловича. Вследствие этого его огромный труд «Развитие литогенетических идей в России и СССР», а также последующие работы по геохимии океанского литогенеза уже не могли быть им доложены и обсуждены в большой аудитории. Для Николая Михайловича это было источником глубоких страданий тем более, что определились крупные теоретические расхождения в отношении ведущих факторов осадкообразования в океанах.

Рассмотрению этой проблемы был посвящен ряд статей Н. М. Страхова в 1976—1978 гг., но даже незадолго до кончины, находясь в больнице, Николай Михайлович говорил, что он обдумывает очередную работу и считает необходимым разъяснить имеющиеся ошибочные положения. Так понимал Н. М. Страхов свой долг ученого и педагога перед наукой, служению которой он отдал полвека, и перед людьми, работающими в науке.

Благодарную память о Н. М. Страхове сохранят все исследователи, которые работают и будут работать над широким кругом проблем, охваченных его трудами.

Дата поступления
4.IV.1979

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Г. И. БУШИНСКИЙ (главный редактор), Г. А. КАЛЕДА, А. Г. КОССОВСКАЯ,
Г. Ф. КРАШЕНИННИКОВ, А. П. ЛИСИЦЫН, А. К. ЛИСИЦИН,
О. И. ЛУНЕВА, Б. М. МИХАЙЛОВ, А. Б. РОНОВ, А. С. СОКОЛОВ, В. А. ТЕНЯКОВ,
П. П. ТИМОФЕЕВ, И. В. ХВОРОВА, В. Н. ХОЛОДОВ (зам. главного редактора)

EDITORIAL BOARD:

G. I. BUSHINSKY (Chief Editor), G. A. KALEDA, A. G. KOSSOVSKAJA,
G. F. KRASHENINNIKOV, A. P. LISITZIN, A. K. LISITZIN,
O. I. LUNEVA, B. M. MICHAILOV, A. B. RONOV, A. S. SOKOLOV, V. A. TENJAKOV,
P. P. TIMOFFEEV, I. V. KHVOROVA, V. N. KHOLODOV (Assistant Editor-in-chief)

Адрес редакции:

109017 Москва, Ж-17, Пыжевский пер., 7, ГИН АН СССР
телефон 233-00-47, доб. 377

Зав. редакцией В. Д. КОМПАНИЕЦ

Технический редактор *Е. И. Гришина*

Сдано в набор 01.06.79	Подписано к печати 26.07.79	Т-13618	Формат бумаги 70×108 ^{1/16}
Высокая печать	Усл. печ. л. 14,0	Уч.-изд. л. 15,1	Бум. л. 5,0
		Тираж 1305 экз.	Зак. 4603

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099 Москва, Шубинский пер., 10

**В 1980 ГОДУ
В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ «НАУКА»
выходят следующие книги:**

- Ведерников П. Г. и Пельцман И. С. ОСНОВЫ МОРФОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ОЛОВОРУДНЫХ ПОЛЕЙ. 9 л. 1 р. 50 к.
- Виноградов В. И. РОЛЬ ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА В ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ СЕРЫ. 21 л. 3 р. 30 к.
- ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ КРАЕВЫХ ПРОГИБОВ. 21 л. 3 р. 20 к.
- ГЕОЛОГИЯ ЕВРОПЕЙСКИХ СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАССЕЙНОВ ОТ ДОКЕМБРИЙСКОГО ДО ГЕРЦИНСКОГО ВОЗРАСТА. 12 л. 1 р. 80 к.
- Дергунов А. Б., Лувсанданзан Б. и Павленко В. С. ГЕОЛОГИЯ ЗАПАДНОЙ МОНГОЛИИ. 20 л. 3 р.
- Дымкин А. М. и Пругов В. П. СТРАТИФОРМНЫЙ ТИП ЖЕЛЕЗООРУДЕНИЯ И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ. 13 л. 2 р. 30 к.
- КОРРЕЛЯЦИЯ ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВОСТОЧНОЙ ЯКУТИИ. 10 л. 1 р. 50 к.
- ЛИТОЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС ФОСФАТОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СССР. 15 л. 2 р. 30 к.
- ЛИТОЛОГИЯ И НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ ЮГО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ (верхний докембрий). 10 л. 1 р. 50 к.
- ЛИТОЛОГИЯ И ОСАДОЧНАЯ ГЕОХИМИЯ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА АН СССР. 22 л. 3 р. 30 к.
- ЛИТОЛОГО-ФАЦИАЛЬНЫЕ И ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ. 9 л. 1 р. 40 к.
- МЕЛОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОБРАМЛЕНИЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ. 21 л. 3 р. 30 к.
- Мкртчян О. М. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ НА ВОСТОКЕ РУССКОЙ ПЛИТЫ. 14 л. 2 р. 10 к.
- Морозов Л. И. ИНФИЛЬТРАЦИЯ ВОД В НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНАХ. 6 л. 90 к.
- НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬ БОЛЬШИХ ГЛУБИН. 10 л. 1 р. 50 к.
- Новиков В. М. ЛАТЕРИТНЫЕ И ОСАДОЧНЫЕ БОКСИТЫ МУГОДЖАР И ОРСКОГО ЗАУРАЛЬЯ. 10 л. 1 р. 50 к.
- ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА В ГЛУБОКОЗАЛЕГАЮЩИХ ПЛАСТАХ. 22 л. 3 р. 30 к.
- ПОРОДЫ-КОЛЛЕКТОРЫ И МИГРАЦИИ НЕФТИ (методические исследования). 10 л. 1 р. 50 к.
- ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ. 22 л. 3 р. 30 к.
- ПРОЦЕССЫ КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ЛИТОГЕНЕЗА. 22 л. 3 р. 30 к.
- СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ. 22 л. 3 р. 30 к.
- Соколов Б. А. ЭВОЛЮЦИЯ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВ ИХ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ. 22 л. 3 р. 30 к.
- ТЕКТНИКА КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ОКРАИН СЕВЕРО-ЗАПАДА ТИХОГО ОКЕАНА. 20 л. 3 р. 60 к.
- ТЕКТНИКА, МАГМАТИЧЕСКИЕ И МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КОЛЫМО-ОМОНСКОГО МАССИВА. 30 л. 5 р. 10 к.
- ТИПЫ ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЙ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ БАССЕЙНОВ. 22 л. 3 р. 30 к.
- Шпинь П. С. ОЛЕДЕНЕНИЕ КУЗНЕЦКОГО АЛАТАУ. 10 л. 1 р. 50 к.

Заказы просим направлять по одному из перечисленных адресов магазина «Книга — почтой» «Академкнига»:

480091 Алма-Ата, 91, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, 5, ул. Джапаридзе, 13; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 252030 Киев, ул. Пирогова, 4; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 197110 Ленинград, П-110, Петрозаводская ул., 7; 220012 Минск, Ленинский проспект, 72; 117192 Москва, В-192, Мичуринский проспект, 12; 630090 Новосибирск, 90, Академгородок, Морской проспект, 22; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; 700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6; 450059 Уфа, 59, ул. Р. Зорге, 10; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310603 Харьков, Уфимский пер., 4/6.