



**Российская академия наук
Отделение наук о Земле
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Геологический институт Российской академии наук**

В.Н. Холодов

**ПРОБЛЕМА ГЕОХИМИИ
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА
В ОСАДКАХ МОРЕЙ
И ОКЕАНОВ**

Москва
2023

УДК 550.41-43
ББК 26.323
П 78

Ответственный редактор
К.Е. Дегтярев

Редакционная коллегия:
К.Е. Дегтярев (главный редактор), Н.Б. Кузнецов (зам. главного редактора),
Г.Н. Александрова (отв. секретарь), Ю.О. Гаврилов, А.Б. Герман, В.Ю. Лаврушин,
Б.Г. Покровский, М.А. Рогов, С.Д. Соколов, С.Ю. Соколов, М.И. Тучкова,
М.А. Федонкин, М.Д. Хуторской, Н.П. Чамов

Рецензенты:
В.Н. Кулешов, И.Г. Печенкин

П 78 **Проблема геохимии железа и марганца в осадках морей и океанов /**
Холодов В.Н. – М.: РАН, 2023. – 232 с.

ISBN 978–5–907645–20–2

В книге, предлагаемой читателю, рассматриваются закономерности размещения и условия образования одного из самых перспективных источников марганца и редких металлов – железо-марганцевых конкреций морей и океанов Земли. Характеризуются особенности кларкового распределения этих металлов в осадках древних морей, описываются условия локализации и рассматривается происхождение железо-марганцевых конкреций Черного, Балтийского морей, краевых морей Северного Ледовитого океана. Особое внимание уделяется локализации железо-марганцевых руд в центральной части Тихого океана. На основе проанализированного большого фактического материала разработана схема многостадийного формирования рудных скоплений в осадках океанов и морей, в которой большую роль играют коллоидные процессы и биологический фактор. Показана роль микробов, окисляющих и осаждающих Mn и Fe при образовании железо-марганцевых онколитов. Оценено значение диагенетических процессов в образовании захороненных и залегающих на поверхности осадков железо-марганцевых конкреций. Предполагается значительное влияние гидротермального привноса Mn и Fe на образование железо-марганцевых конкреций в океанах.

УДК 550.41-43
ББК 26.323

ISBN 978–5–907645–20–2

© Холодов В.Н., 2023
© ГИН РАН
© Отделение наук о Земле РАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
ГЛАВА 1. О ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В МИОЦЕНОВЫХ МОРЯХ И ФОРМИРОВАНИИ КОЛЛОИДНЫХ ФЛОККУЛ.	11
ГЛАВА 2. ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ ЧЕРНОГО МОРЯ И МЕХАНИЗМ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ	36
ГЛАВА 3. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРЯХ И ЕГО ОСОБЕННОСТИ В ОСАДКАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ	58
О типах фракционирования минералов и химических элементов в осадкообразовании морей	58
К геохимии железо-марганцевых конкреций Балтийского моря	71
ГЛАВА 4. СКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРАЕВЫХ МОРЯХ СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА	82
Северный Ледовитый океан, его геологическое строение и особенности	82
Железо-марганцевые конкреции краевых морей Северного Ледовитого океана	90
О минералогической модели преобразования карбонатных руд в железо- марганцевые конкреции	113
О закономерностях распределения железа и марганца в осадках Северного Ледовитого океана.	116
ГЛАВА 5. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ, СОСТАВЕ И ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРОК И МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ В ОКЕАНАХ	120
О содержании железа и марганца в водах океанов и формах их нахождения	120
Закономерности распределения океанских марганцево-железистых конкреций и корок	122
ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ И ГЕНЕЗИС ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА	148
О вероятной роли бактерий в осаждении железа и марганца и формировании коллоидных флоккул в этом процессе	148
Литология, геохимия, закономерности распределения и состав марганцево-железистых конкреций северной халистазы Тихого океана	152
Диagenетический рост конкреций и периодические восстановительные процессы в илах региона Клариион-Клиппертон	160
Общая схема формирования мелководных железо-марганцевых корок и глубоководных марганцево-железистых конкреций.	166

ГЛАВА 7. О РОЛИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССОВ В ОБРАЗОВАНИИ ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ	172
Из истории проблемы гидротермально-вулканогенного происхождения глубоководных марганцево-железистых конкреций.	172
О связи гидротермальных вулканических процессов в морях и океанах с формированием марганцево-железистых конкреций	175
ГЛАВА 8. ОБЩАЯ СХЕМА ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ (ЗАКЛЮЧЕНИЕ).	196
Геохимические барьеры и образование железо-марганцевых руд	196
К проблеме коллоидной геохимии	207
ЛИТЕРАТУРА	209

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сравнительно недавно, с середины прошлого века, человечеству стало очевидно, что наиболее крупные и полиметаллические месторождения марганца (и железа) залегают не на поверхности континентов, как это всегда представляли себе специалисты-рудники, а в глубинах морей и океанов.

Так, в работе крупного специалиста в области исследований рудных месторождений профессора В.И. Старостина «Металлогения» [2012] было установлено, что «...Современное марганцевое рудопроявление широко проявлено как на дне современного Мирового океана, так и в пределах водоемов материков (окраинные и внутриконтинентальные, пресные и солоноватоводные). Например, на дне Тихого, Индийского и Атлантического океанов в железо-марганцевых конкрециях, по некоторым оценкам сосредоточено около 25 трлн т марганца, что в сотни раз превышает суммарные запасы всех учтенных месторождений суши. Кроме того, следует иметь в виду, что ежегодно при формировании железо-марганцевых конкреций запасы этих руд увеличиваются на 10 млн т» [Старостин, 2012].

Несмотря на высокие промышленные оценки, проблема происхождения железо-марганцевых скоплений продолжает существовать. Дело заключается в том, что выяснение генезиса повышенных концентраций марганца и железа в водных бассейнах представляет собой сложную и комплексную задачу, которая, несомненно, располагается на рубежах общей геологии и учения о рудных системах, океанологии, литологии или учения об осадках и осадочных породах, биологии и микробиологии, геохимии и минералогии. Каждая из этих наук может претендовать на самостоятельное решение проблемы, но в целом такая обособленность только отодвигает в будущее научную истину.

Характерно, что вопрос о происхождении железо-марганцевых конкреций в морях и океанах был поставлен в середине позапрошлого века гениальными английскими исследователями Д. Мерреем и А. Ренаром [Merray, Renard, 1891]. В самом начале изучения этих образований были высказаны две гипотезы их происхождения – осадочная и гидротермальная. Обе они называли разные источники марганца и железа, но в основу процесса рудообразования был положен процесс физико-химического осаждения рудного материала.

В 1901 г. в лекциях, прочитанных в Академии наук в Петрограде под названием «Очерки геохимии (Введение в геохимию)», академик В.И. Вернадский чрезвычайно любопытно охарактеризовал поведение марганца в водах. Работа была опубликована в 1934 году (Вернадский В.И. Очерки геохимии, 1934. 350 с.).

«Марганец, – пишет В.И. Вернадский, – химический элемент, окислы которого имеют очень различные свойства. В земной коре господствуют соединения двух- трех- и четырехвалентного марганца. Его главный минерал – пиролюзит не стоек и часто замещается инородными телами, богатыми марганцем и железом; среди его соединений очень развиты вады и псиломеланы – коллоидные и аморфные соединения».

Марганец играет большую роль в биологических процессах, очень часто связан с жизнью. В исследованиях К. Шееле, Ф. де Соссюра, Г. Карридори и др. он был обнаружен в растениях и животных. Особое место в концентрации марганца играют ферробактерии, открытые С.Н. Виноградским [Заварзин, 1989]. Этот исследователь установил, что бактерии родов *Leptothrix* и *Crenothrix* в водах избирательно окисляют Mn^{+2} , используя в своем метаболизме энергию окисления.

Кроме того, марганец-содержащими растениями и лишайниками с участием бактерий осуществляются те же процессы окисления и накопления металлов. В целом первичный геохимический цикл марганца можно представить в следующем виде:

Первичный геохимический цикл марганца [В.И. Вернадский, 1934]

Вадозная область Биосфера, живое вещество	Фреатическая область (стратисфера и метаморфическая оболочка Земли)	Ювенильная область (гранитная и метаморфическая оболочки Земли)
Живое вещество ↓↑ Водные растворы Mn^{++} ↓ Вады- псиломеланы	В верхних частях – минералы, содержащие MnO_3 , MnO ↓ Карбонаты, силикаты, ферриты, алюмосиликаты, фосфаты и т. д. Mn^{++} и Mn^{+++}	Соли марганцевых кислот Mn^{++} , танталовой, ниобиевой и вольфрамовой
Пирролюзит MnO_2	В глубоких слоях – минералы и изоморфные смеси Mn^{++}	Изоморфные примеси Mn^{++} (замещение в изоморфном ряду Mg , Zn , Fe) Силикаты, реже алюмосиликаты, шпинели – изоморфное замещение Mn^{++} ряда элементов: Mg , Fe и др.)

Таким образом, очевидно, что В.И. Вернадский связывал осаждение марганца и железа в морях и океанах с жизнедеятельностью бактерий. Однако в многочисленных и очень полных работах Ф. Менарда, Д. Меро, Д. Кюнена, К. Бишофа, К. Бострома, Д. Корлиоса, Е. Бонатти, Ж. Глассби и других исследователей микробиальной стороне проблемы уделяется очень мало внимания.

Непосредственными продолжателями направления, намеченного в работах В.И. Вернадского в первой половине XX в., являлись А.Е. Ферсман и Я.В. Самойлов, хотя их представления в области исследования железо-марганцевого оруденения не сыграли значительной роли.

Большой и разносторонний вклад в развитие рассматриваемой проблемы внесли труды академика Н.М. Страхова и его школы (М.И. Глаголева, Л.Е. Штеренберг, Н.А. Лисицына, Г.Ю. Бутузова, В.В. Калинин, И.И. Волков, Е.С. Тихомирова, О.А. Дворецкая, Ю.О. Гаврилов, Р.И. Недумов и др.).

Н.М. Страхов разработал основы региональной палеогеографии и исторической геологии, обосновал и защитил применение сравнительно-литологического метода в литологии, систематически исследовал осадконакопление в современных озерах, морях и океанах, обосновал зональность и выделил типы седиментационных процессов на Земле, исследовал закономерности формирования и размещения железных и марганцевых руд.

Особое внимание Н.М. Страхов уделил выявлению закономерностей накопления океанских осадков, последовательно рассматривая стадийность этих образований. На основе литологического профилирования он подошел к познанию генезиса железо-марганцевых конкреций и совместно

с И.И. Волковым, Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой разработал представление о генезисе железо-марганцевых руд.

Слабым звеном литологических исследований Н.М. Страхова является недооценка роли органического вещества в формировании океанских железо-марганцевых руд, недооценка роли микробиологии в этих явлениях.

В итоге исследований Н.М. Страхова и Л.Е. Штеренберга [Страхов и др., 1968] было показано, что значительные массы Mn и Fe вместе с органическим веществом, продуцированным в обстановках болот, поступают в озеро, накапливаются в его глубокой части и восстанавливаются органическим веществом до Mn^{+2} и Fe^{+2} . Растворяясь в иловых водах, эти формы железа и марганца мигрируют и поступают в окислительную зону у берегов, где в проницаемых песках они окисляются, и возникшие нерастворимые формы выпадают в осадок с образованием бобовых стяжений гидроксидов.

Несколько иначе трактовали происхождение тех же озерно-марганцевых конкреций представители биологии.

После работ С.М. Виноградского [1886, 1887] были получены многочисленные данные о существовании и металлосорбирующей деятельности различных групп микробов.

Бактерии-восстановители железа и марганца были описаны Х.О. Гальворсеном и Р.Л. Старки [Halvorsen, Starkey, 1927], Дж. Роберсом [Robers, 1947], Н.Г. Холодным [1949].

Их антиподы микробы-окислители Fe и Mn были исследованы в трудах А.В. Францевой и С.К. Лебедева [1941], А.С. Разумова [1961], Н.Н. Ляликовой [1968], Б.В. Перфильева [1926], Б.В. Перфильева и Д.Г. Габе [1938], Г.А. Заварзина [1964] и многих других исследователей.

Были выделены и изучены такие формы как *Leptospirillum ferrooxidase*, *Galionella ferruginea*, *Leptothrix ferruginea*, *Geobacter* и многие другие.

Первая половина прошлого века проходила с интенсивным изучением озерных процессов. Полное представление о них читатель может найти в работах лимнологов – Д.А. Ласточкина, С.Г. Лепневой, П.С. Уэлч (P.S. Welch), Б.Б. Богословенова, В.И. Жадина и С.А. Герда и, наконец, в замечательном труде С.И. Кузнецова «Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность» [Кузнецов, 1970].

В результате с помощью электронной микроскопии и лабораторных экспериментов были изучены особенности строения и развития физиологических функций разных видов микроорганизмов, концентрирующих металлы; исследован геохимический круговорот железа, марганца и других элементов в озерах; выделены различные типы и классы озер.

В работах Г.А. Дубининой и З.Д. Дерюгиной [1969] в лабораторных условиях, в результате использования бактерий *Metallogenium*, из растворов были получены железо-марганцевые конкреции различной формы и размеров.

Схема (рис. 1) составлена главным образом по материалам исследования озера Пунус-Ярви (Карелия), того самого озера, которое было исследовано Н.И. Семеновичем, а также Л.Е. Штеренбергом и Н.М. Страховым. В соответствии с представлениями Г.А. Дубининой и З.И. Дерюгиной, в озеро поступают воды водосборов, несущие большое количество железа и марганца.

Часть этих элементов находится в виде растворов и коллоидов. В водной среде они восстанавливаются и опускаются на дно. В процессах восстановления, помимо органического вещества, принимают активное участие *Bacterium polymyxa*, *Bacterium circulans* и сульфатредуцирующие микробы. Затем часть восстановленных Fe и Mn выносятся в зону окисления вод, попадают в область широкого развития *Metallogenium*, превращаются в аморфные сгустки окисленных Fe и Mn и образуют поле конкреций. Характерно, что в отличие от представлений Л.Е. Штеренберга и Н.М. Страхова, весь процесс конкрециеобразования совершается не в илах, а в водной массе озера.

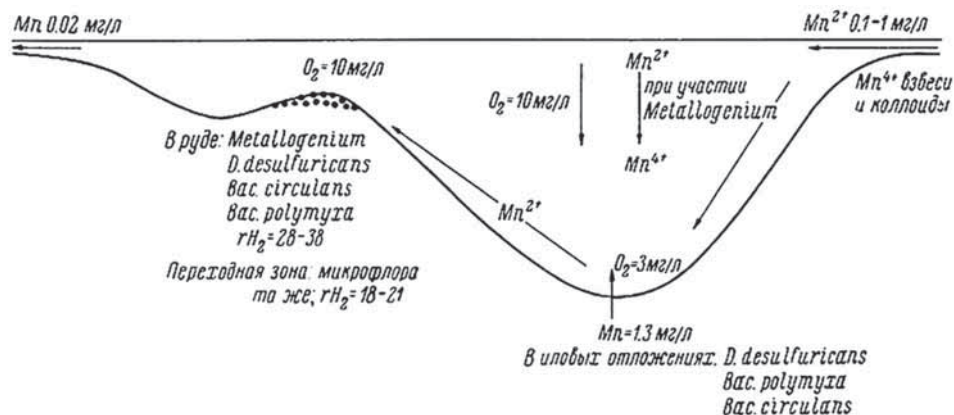


Рис. 1. Схема образования озерной руды, по [Дубинина, Дерюгина, 1969]

Во второй половине прошлого века огромную роль в понимании всего осадочного процесса в морях и океанах сыграли работы сотрудников Института океанологии Академии наук СССР (ИО АН) во главе с академиком А.П. Лисицыным. В решение проблемы генезиса железо-марганцевых руд много новых идей внесли работы П.Л. Безрукова, И.О. Мурдмаа, Н.С. Скорняковой, Г.Н. Батурина, В.П. Петелина, В.Н. Лукашина, В.В. Гордеева, Ю.А. Богданова, Л.П. Деминой, Е.Г. Гурвича, А.И. Леин и многих других.

Опираясь на коллективные работы ИО АН, Александр Петрович Лисицын рассмотрел взаимодействие континентальных и океанических процессов осадконакопления, фациальные особенности морских и континентальных осадков, вклад биогенных процессов, а также развил представление Ф. Менарда и Ф.П. Шепарда о лавинной седиментации в океанах и морях. Опираясь на исследования с помощью седиментационных ловушек, он серьезно уточнил представления об образовании глубоководных осадков и обосновал большую роль «плейт-тектоники» в развитии подводных вулканогенно-гидротермальных процессов. Позднее его соратники и ученики Ю.И. Богданов и Е.Г. Гурвич достойно продолжили это направление, а В.В. Гордеев создал направление в изучении барьеров «река–море».

На фоне всех этих крупных достижений в области морской литологии большой вклад в понимание марганцеворудных процессов внесли труды академика Г.А. Заварзина, который создал в МГУ полный курс микробио-

логии. По сути дела, его книга «Лекции по природоведческой микробиологии» [Заварзин, 2003] подвела итог многим работам в области познания микромира. В ней углубляются и расширяются идеи Ч. Дарвина, В.И. Вернадского, С.Н. Виноградского и др. естествоиспытателей. В этой работе рассматриваются: место микроорганизмов в природе, особенности микробных сообществ, поведение микроорганизмов в атмосфере и водной оболочке Земли, амфибиальные ландшафты зоны геохимических барьеров как местообитания организмов, микробиология почв и историческая микробиология. Особое внимание автора привлекают железо-потребляющие и марганец-концентрирующие бактерии, которыми Г.А. Заварзин занимался с 1960-х годов. Значительное место в этой работе занимают бактериальные маты и жизнедеятельность их производителей.

Сотрудники и ученики Г.А. Заварзина продолжили его направление. Весьма важные и глубокие наблюдения над деятельностью бактерий и микробов опубликованы в работах Е.А. Жегалло, Н.Е. Сергеевой, А.М. Герасименко, В.Н. Орманского.

Совершенно новаторской является книга В.В. Авдониной с соавторами «Бактериальная природа оксидных железо-марганцевых руд Мирового океана» [2019]. В ней на основании электронной микроскопии диагностируются многочисленные остатки бактерий, слагающие железо-марганцевые конкреции и корки. Делается вывод, что структурные и текстурные особенности позволяют рассматривать железо-марганцевые конкреции как онколиты, и корковые металлоносные образования – как типичные маты. Как увидит читатель – эти представления широко используются в предлагаемой монографии при истолковании происхождения океанских руд.

Все сказанное выше делает проблему происхождения железо-марганцевых руд озер, морей и океанов чрезвычайно сложной и интересной. Это первая причина, заставившая автора этой книги сделать попытку ее решения.

Вторая причина связана с общей недооценкой роли коллоидных процессов в современной геохимии морей и океанов. Дело заключается в том, что коллоиды с точки зрения современной науки представляют собой мельчайшие частицы, имеющие рентгеноаморфную структуру, и способные коагулировать, т. е. соединяться друг с другом и формировать крупные флоккулы и конкреции.

Основой коллоидообразования являются дисперсные системы. Среди них выделяются грубодисперсные, коллоидно-дисперсные и молекулярно-дисперсные системы.

В грубодисперсных системах преобладают частицы в 100 мкм, хорошо видимые в обычном микроскопе.

Напомним, что 1 мкм равен $1 \cdot 10^{-6}$ мм. Коллоидно-дисперсные системы состоят из частиц размером в 1–100 мкм.

Молекулярно-дисперсные системы отличаются большим разнообразием размеров молекул. Так как величина большинства молекул колеблется от 6 до 7 нм, именно эти размеры преобладают среди систем этой группы. Однако некоторые органические соединения, входящие в эту группу (гомоцианин, крахмал, целлюлоза и др.), отличаются более крупными молекулами, размеры которых достигают 24–29 нм.

В первой половине XX в. считалось, что далеко не все твердые тела способны образовывать коллоиды. Оказалось, что это не так. Современная коллоидная химия утверждает, что коллоиды образуют жидкости (расплавы сульфидов и др.); твердые тела или минералы (гематит, магнетит, вернадит, сильвин и др.), и даже твердые вещества сложного состава (например, вулканический пепел).

Общее свойство коллоидов заключается в том, что они не проходят сквозь животную пленку и не подвержены диализу. Коллоиды хорошо реагируют на лучи Тендаля, и это отличает их от других соединений.

Характерно, что в водной среде коллоиды всегда несут электрический заряд. По данным А.А. Саукова [1954] и Ф.В. Чухрова [1955], в водах морей и океанов положительный заряд несут водные окислы железа, алюминия, хрома, титана, циркония, церия, кадмия и основных органических красителей.

В отличие от них отрицательный заряд характерен для сульфидов мышьяка, сурьмы, меди, свинца, ртути и др. металлов, двуокиси кремнезема, олова, двуокиси марганца, золота, серебра, платины, палладия, глинистых и гумусовых коллоидов, крахмала, гуммиарабика, кислых красителей.

Для геохимии океанов и морей особый интерес представляют коллоиды двухвалентного железа и четырехвалентного марганца, несущие прямо противоположные заряды и, по-видимому, легко соединяющиеся друг с другом.

Книга, предлагаемая читателю, состоит из 7 глав, «Предисловия» и заключения (глава 8), в которой приводится общая схема поведения железа и марганца при формировании железо-марганцевых конкреций.

Автор надеется, что работа будет принята общественностью и послужит на благо науке, несмотря на имеющиеся в ней недостатки.

В заключение не могу не выразить благодарность сотрудникам и товарищам, без участия которых работа вряд ли увидела бы свет.

В первую очередь хочу поблагодарить Римму Георгиевну Корневу и дочь свою Татьяну Владимировну Холодову, вложивших много сил в издание этой книги. Выношу также благодарность Юрию Олеговичу Гаврилову и Елене Владимировне Щепетовой за постоянное внимание и поддержку.

Холодов В.Н.

ГЛАВА 1. О ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В МИОЦЕНОВЫХ МОРЯХ И ФОРМИРОВАНИИ КОЛЛОИДНЫХ ФЛОККУЛ

Поведение химических элементов в осадочном процессе Земли подчиняется законам фазовой многостадийной осадочной дифференциации с активным участием биосферы; основы этого явления рассмотрены автором этой работы в ранее опубликованной монографии (В.Н. Холодов «Основы многостадийной фазовой дифференциации в осадочном породообразовании и рудогенезе» М.: ГЕОС, 2020, 143 с.).

В данной главе мы попытаемся рассмотреть обратную связь, существующую между гранулометрическим составом терригенных отложений среднего миоцена и концентрацией в этих осадках металлов группы железа и марганца.

Поведение железа и марганца с сопутствующими им элементами (Ti, V, Cr, Co, Ni, Ga, Ge, Mo др.) было изучено нами на примере морских среднемиоценовых отложений Восточного Предкавказья [Холодов, Недумов, 1981]. Основой этой работы являлся литолого-фациальный профиль, характеризующий отложения чокракского и караганского ярусов среднего миоцена в пределах левых и правых притоков р. Терек (р.р. Урух, Суадаг-Дон, Кадахджин, Буйволиная, Фортанга, Малая Рошня, Элистанжи, Ярык-Су, Сулак). Здесь были изучены и опробованы 9 разрезов, в них собрано более 1300 образцов горных пород. Расположение исследованных разрезов показано на рис. 1.1, где приводится схема тектонического строения региона. Исследованный район представляет собой северный склон Большого Кавказа, сложенный мощными карбонатно-глинистыми отложениями мела и юры; местами их моноклинальное залегание осложнено тектоническими разломами и прорвано гранитоидами и эффузивами. Расположенная севернее полоса палеогеновых пород смята в систему складок (римские цифры на схеме) и на отдельных участках великолепно вскрыта горными реками. Здесь и исследовались полные разрезы среднемиоценовых отложений (чокрака и карагана).

К северу палеоген-четвертичные отложения скрываются под толщей четвертичных отложений, слагающих Терско-Каспийский прогиб, и только в складках Грозненского района вновь обнажается полоса терригенных толщ сармата и акчагыла.

Сопоставление и строение исследованных разрезов представлено на рис. 1.2, где изображен литолого-фациальный профиль от прибрежной части среднемиоценового бассейна до его пелагической части.

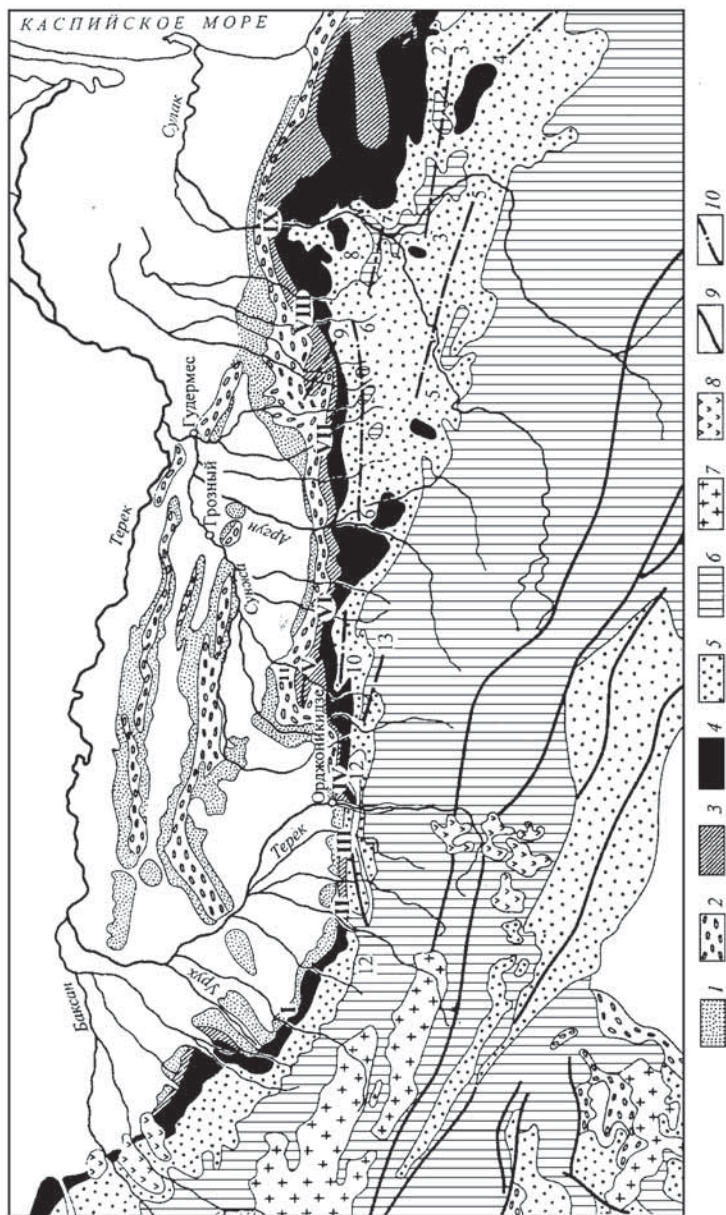


Рис. 1.1. Схема геологического строения Терско-Каспийского прогиба и прилегающих к нему площадей, по [Холодов, Недумов, 1981] с дополнениями

1 – плiocеновые отложения (понт, ачкагыл, апшерон); 2 – сармат и меотис; 3 – средний миоцен (чокрак и караган); 4 – майкопские отложения; 5 – меловые отложения; 6 – юрские отложения; 7 – граниты и ортогнейсы; 8 – четвертичные эффузивы; 9 – разломы; 10 – оси антиклиналей. Поднятия (арабские цифры на схеме): 1 – Кукуртауское; 2 – Эльдамо-Иргартбашское; 3 – Гувшанбашское; 4 – Шехебекское; 5 – Маравларкоминское; 6 – Варандийское; 7 – Салатауское; 8 – Хадумское; 9 – Бенойское; 10 – Кориламское; 11 – Датыхское; 12 – Фегхузское; 13 – Ушкортское. Разрезы (римские цифры на схеме): I – р. Урух, II – р. Суадаг-Дон, III – р. Кодаджжин, IV – р. Буйволиная, V – р. Форганга, VI – р. Малая Рошня, VII – р. Элистанжи, VIII – р. Ярык-Су, IX – р. Сулак

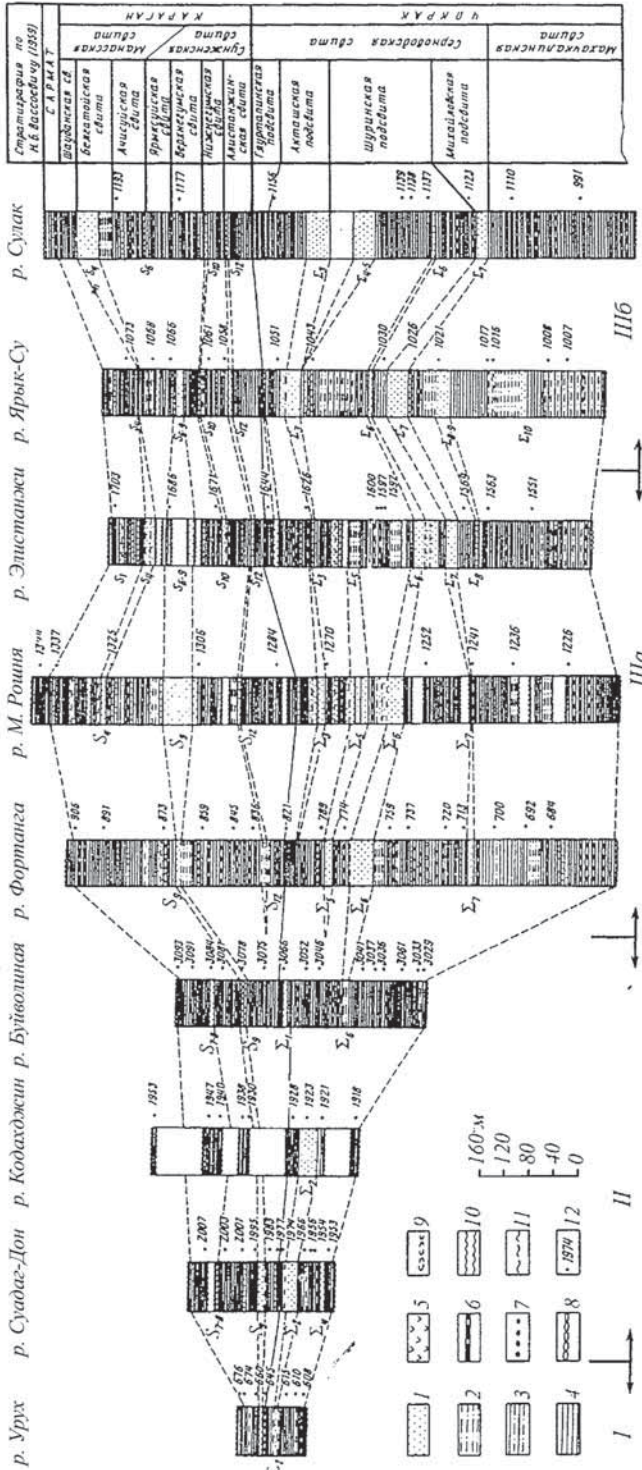


Рис. 1.2. Литолого-фациальный профиль чокраско-караганских отложений Восточного Предкавказья, по [Холодов, Недумов, 1981], с дополнениями
 1 – песчаники; 2 – алевролиты; 3 – глинистые алевролиты; 4 – глины; 5 – гипсоносные глины; 6 – мергели; 7 – карбонатные конкреции; 8 – строматолиты; 9 – ракушечники; 10 – задернованные участки разрезов; 11 – пластические деформации, подводно-оползневые текстуры; 12 – места отбора проб. Пласты песчаников обозначены индексами Σ 1–6 и S1–10. I, II, IIIa, б – зоны профиля

Литологически чокракско-караганские отложения представляют собой чередование глин, кварцевых песчаников, алевролитов и мергелей; горизонты песчаников повсеместно имеют собственную индексацию от Σ_1 до Σ_{8-9} в чокраке, и от S_{11} до S_{12} – в карагане.

Мощность изучаемых отложений изменяется от 90–100 м на р. Урух до 1,0 км и более на р. Сулак, возрастая от Ставропольского поднятия к Каспийскому морю. Соответственно меняется фациальный облик глинистых толщ и песчаников. Так, например, зеленые хлоритовые глины р. Урух в районе р. Фортанги сменяются серыми гипсоносными и соленосными толщами, а в районе р.р. Элистанжи–Сулак в глинистой части разреза появляются наиболее глубоководные черные тонкослоистые разности «книжных» глин.

Из всех отобранных образцов горных пород (1389 проб) были изготовлены шлифы, которые были подвергнуты микроскопическим исследованиям.

Кроме того, для 41 образца петрографически наиболее разнообразных пород был выполнен полный гранулометрический анализ. После удаления карбонатов в 5% HCl, методом отмучивания из навесок удалялась фракция <0,01 мм, а остаток подвергался ситовому анализу с выделением фракций 0,1–0,01 мм; 0,25–0,1 мм; 0,5–0,25 мм и >0,5 мм.

По данным гранулометрического анализа, среди терригенных среднемиоценовых осадочных пород профиля удалось выделить пять типов: 1) крупнозернистые кварцевые пески и песчаники; 2) средне- и мелкозернистые кварц-глауконитовые и кварц-дистеновые пески и песчаники; 3) кварц-глауконит-полевошпатовые, кварц-глауконит-дистеновые и кварц-глауконит-мусковитовые алевролитовые песчаники; 4) кварц-глауконит-полевошпат-мусковитовые алевролиты; 5) каолинит-гидрослюдасто-монтмориллонитовые или хлорит-гидрослюдасто-монтмориллонитовые глины.

В песчано-алевролитовых отложениях были рассчитаны средний медианный диаметр обломков (\bar{M}_d) и коэффициент сортировки (S_o). Для геохимической характеристики пород были использованы 360 индивидуальных образцов; в них на основе гранулометрических анализов и изучения прозрачных шлифов были выделены те же 5 типов пород, а затем химическим методом изучено содержание $C_{орг}$, Fe, Mn, Ti, Zr, а количественными спектральными методами исследовано распределение V, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Ga, Ge. Анализы проводились в Геологическом институте РАН.

Гранулометрический, минералогический и химический составы различных петрографических типов пород, слагающих среднемиоценовые разрезы, охарактеризованы в табл. 1.1. Их анализ показывает, что по мере того, как мы переходили от крупнозернистых кварцевых песчаников к средне- и мелкозернистым, а далее к алевролитовым пескам, алевролитам и глинам, усиливается полимиктовость пород, уменьшается средний медианный диаметр обломков и увеличивается коэффициент сортировки пород.

Таблица 1.1. Минералогический состав, гранулометрия и распределение некоторых химических элементов в породах чокрака и карагана Восточного Предкавказья [Холодов, Недумов, 1981]

Петрографический тип породы	Крупно-зернистые пески и песчаники	Средне- и мелкозернистые пески и песчаники	Алевритовые пески и песчаники	Алевролиты	Глины				
Минеральный состав	Кварц	Кварц, глауконит, дистен	Кварц, глауконит, полевые шпаты, мусковит	Кварц, глауконит, полевые шпаты, мусковит, хлорит	Каолинит, хлорит, гидрослюда, монтмориллонит				
Преобладающая размерность гранулометрических фракций	>0,5 мм	0,25–0,5 мм	0,1–0,25 мм	0,01–0,1 мм	<0,01 мм				
Средний медианный диаметр обломков (M _d)	–	M _d = 0,244;	M _d = 0,184;	M _d = 0,051	–				
Коэффициент сортировки (S _o)	–	S _o = 1,21	S _o = 1,33	S _o = 1,39	–				
Среднее содержание химических элементов	Незначительное, практически отсутствуют	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %
		C _{орг} 0,10		C _{орг} 0,02		C _{орг} 0,23		C _{орг} 1,41	
		Fe 0,5	V 9	Fe 0,4	V 34	Fe 2,35	V 84	Fe 4,45	V 142
		Mn 0,02	Cr 40	Mn 0,02	Cr 103	Mn 0,03	Cr 104	Mn 0,09	Cr 98
		Ti 0,11	Co 3	Ti 0,2	Co 5	Ti 0,32	Co 9	Ti 0,42	Co=15
			Pb 3		Pb 9		Pb 16		Pb 20
			Ge 0,4		Ge 0,7		Ge 1,1		Ge 1,3
			Mo 0,5		Mo 0,5		Mo 0,7		Mo 1,7
			Cu 4		Cu 7		Cu 12		Cu 25
			Ni 0,3		Ni 8		Ni 22		Ni 44
			Ga 2		Ga 5		Ga 12		Ga 22
Количество анализов	12	32	33	22	261				

Содержание железа, марганца и сопутствующих им химических элементов существенно и закономерно возрастают с увеличением доли дисперсно-коллоидной фракции глин в составе пород.

Связь между поведением элементов группы Fe-Mn и минералами, слагающими глины, скорее всего, отражает их общую коллоидно-дисперсную природу, минимальную размерность частиц и сходство происхождения.

Для исследования изменений состава глин в разрезах, были отобраны 84 образца и в каждом из них после выделения фракции $<0,001$ мм и обработки пробы по методике О. Мира и М. Джексона [Mehra, Jackson, 1960], рентгенодифрактометрическим методом был изучен состав глинистых минералов. После соответствующих количественных пересчетов [Biscaye, 1964a, b; 1965] была получена картина поведения хлорита и каолинита, монтмориллонита и гидрослюда в каждом образце и в разрезах.

Сопоставление распределения глинистых минералов (см. рис. 1.3) с общим фаціальным профилем (см. рис. 1.2) приводит к выводу о полной несогласованности среды осадкообразования в среднемиоценовом бассейне и состава глин.

Действительно, в разрезах морские мелководные фации разрезов р. Урух и р. Суадаг-Дон сменяются глубоководными фациями рек Ярык-Су и Сулак. Более того, морские фации в районе р. Фортанга местами сменяются лагунными и даже солеродными (гипс-ангидрит).

Несмотря на такие изменения среды, соотношение глинистых минералов в разрезах изменяется очень слабо. Об этом свидетельствуют результаты рентгенодифрактометрического анализа 84 образцов глин, довольно равномерно отобранных по разрезам изученного профиля (рис. 1.3). Вывод очевиден. Подавляющее большинство глинистых осадков чокрак-караганского бассейна являются терригенными, связаны с поступлением материала с суши и представляют собой результат фракционирования глинистых взвесей. Этот вывод находится в соответствии с представлениями современной литологии.

Методические успехи в области изучения глинистых минералов нашли отражение в появлении ряда теоретических работ по минералогии глин; этим проблемам были посвящены монографии Р.Е. Грима [Grim, 1953], А.Г. Коссовской [1962], Ж. Милло [1964], Б.Б. Звягина [1964], Г.В. Карповой [1972], М.А. Ратева [1964, 2001], В.А. Дрица, Б.А. Сахарова [1976], В.А. Дрица, А.Г. Коссовской [1990, 1991] и др.

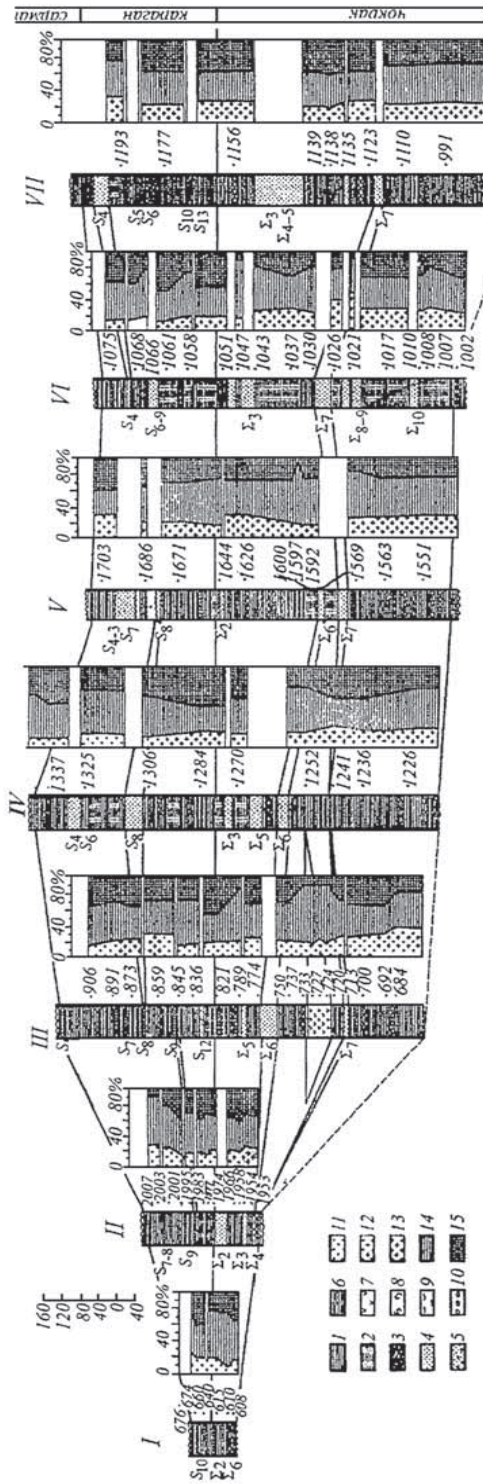


Рис. 1.3. Распределение глинистых минералов в разрезах чокракско-караганских отложений Восточного Предкавказья
1 – глины; 2 – алевролиты; 3 – алевроитовые глины; 4 – кварцевые песчаники; 5 – песчаники с включениями галек; 6 – мергели; 7 – гипсоносные глины; 8 – ракушечники; 9 – следы подводного оползания; 10 – карбонатные конкреции; 11 – хлорит > каолинита; 12 – каолинит > хлорита; 13 – хлорит; 14 – гидрослюда (иллит); 15 – смектит
Римские цифры над колонками: I – Урух; II – р. Суадаг-Дон; III – р. Форганга; IV – р. Малая Рошня; V – р. Элистанжи; VI – р. Ярык-Су; VII – р. Сулак

Важные генетические проблемы возникли в связи с изучением механизма формирования глинистых минералов в современных осадках озер, морей и океанов.

Еще в экспериментальных работах И.Д. Седлецкого [1939] и В.А. Франк-Каменецкого [1926] было показано, что каолинит и галлуазит синтезируются в кислой среде, тогда как монтмориллонит (смектит), гидрослюда (иллит), нонтронит, бейделлит образуются в щелочных обстановках, при высоких значениях рН.

Для решения вопроса о том, привнесены ли глинистые минералы в современные водоемы с берега и отложены в них механическим путем или сформировались как аутигенные в воде конечного водоема стока, следует рассмотреть весь спектр кислотно-щелочных условий, определяющих современное глинообразование. Как это показал Н.М. Страхов [1960], каолинит в больших количествах встречен в пресноводном озере Иссык-Куль с рН воды 7,5–8,0, в солоноватоводном озере Балхаш – с рН до 8,8, в содовых озерах Кулундинской степи – с рН не менее 9–10, в Атлантическом и Тихом океане. Никакой связи между средой современного глинообразования и условиями образования каолинита не обнаруживается.

Еще сложнее вписывается в физико-химическую среду осадконакопления галлуазит; он отсутствует в кислых иловых водах озера Байкал, а также в серии пресных уральских озер. Однако, он присутствует в солоноватоводном и резко щелочном озере Балхаш, где особенно сильно сконцентрирован в доломитоносных восточных плесах.

Очевидно, что образование галлуазита не увязывается с физико-химическими обстановками водоемов, в которых он накапливается. То же несоответствие устанавливается для монтмориллонита (смектита) и гидрослуд (иллита). Поэтому вывод, который делает Н.М. Страхов, представляется достаточно обоснованным: «...глинистые минералы современных водоемов целиком или в своей совершенно подавляющей части являются образованиями, чисто механически занесенными в водоемы в составе взвесей и механически же отложенными на дно. Поэтому они отражают вовсе не физико-химическую среду в водоеме, а литологический состав тех горизонтов, которые своим разрушением участвуют в формировании взвешенного материала и коллоидов рек» [Страхов, 1960, т. II, с. 57–58].

Дальнейшее развитие гипотеза механического происхождения глинистых минералов в современных и древних осадках морей и океанов получила в очень ценной монографии М.А. Ратеева, А.А. Рассказова и В.П. Шабровой [2001], содержащей огромный фактический материал. Авторы исследовали глинистые минералы современных осадков внутриконтинентальных (Белое, Балтийское, Черное, Каспийское, Аральское, Средиземное) и краевых морей (Карское, Восточно-Сибирское и Чукотское), а также Тихого, Индийского, Атлантического и Ледовитого океанов.

Авторы смогли прийти к следующим выводам.

1. Ассоциации глинистых минералов в современных осадках не связаны с гидрохимическим типом конечного водоема стока. В пресноводном озере Байкал распространен монтмориллонит, а в солоноватоводных осадках

Черного и Аральского морей, а также Тихого и Атлантического океанов широко развит каолинит.

2. Фациально-геохимические особенности современных осадков слабо влияют на состав глинистых минералов.

3. Состав ассоциаций глинистых минералов в осадках морей и океанов определяется набором глинистых минералов во взвесах рек.

4. Распространение глинистых минералов в осадках морей и океанов отражает особенности мобилизации осадочного материала в гумидной, аридной и ледовой зонах континентального блока.

5. Абсолютный возраст глинистых минералов донных отложений, замеренный калий-аргоновым методом [Крылов и др., 1961] отражает возраст пород, эродируемых на континентах; он колеблется от 680 млн лет (докембрий) до 140 млн лет (ранняя юра). Следует подчеркнуть, что в случае *аутигенного* генезиса глин он должен бы был соответствовать голоцен-четвертичному времени.

Терригенное происхождение основной массы глинистых минералов не исключает трансформации наиболее тонкодисперсной их фракции в коллоидную массу. Так, в ряде работ было экспериментально установлено, что трансформация монтмориллонита в иллит особенно легко происходит в щелочной среде (морская вода) и при повышении содержания калия и алюминия [Gruner, 1934; Дир и др., 1966].

Общеизвестно, что, по крайней мере, часть глинистой фракции складывается коллоидными образованиями. По данным академика Ф.В. Чухрова (1955), обобщившего материалы Р. Грима [Grim, 1953] и Ж. Бриндли [Brindley, 1951], глинистые минералы принадлежат к коллоидным образованиям и отличаются чрезвычайно малыми размерами глинистых частиц и могут оцениваться так, как показано в таблице 1.2.

Можно предполагать, что при фракционировании глинистой составляющей осадков коллоидные фракции занимали области, примыкающие к абиссальной части водоема.

По представлениям Н.И. Андрусова, А.Д. Архангельского и Н.М. Стрехова и др. исследователей, палеогеография и гидрохимия исследованного нами среднемиоценового бассейна была аналогичной современному Черному морю.

Таблица 1.2. Размеры коллоидных глинистых частиц по данным электронной микроскопии

Минерал	Форма частиц	Размер частиц (мм)
Монтмориллонит (смектит)	Плохо выраженные формы, редко гексагональные, часто образуют агрегаты	Поперечный – до 1000, толщина 1–20
Гидрослюда (иллит)	Плохо выраженные, гексагональные формы	Длина 100–300, толщина 3 и более
Нонтронит	Лейсты или ленточные формы	Длина до 1000, ширина около 1/5 длины, толщина 1–10

Выяснилось, однако, что это не совсем так. Сероводородное заражение, охватывающее всю глубокую часть Черноморского водоема, в чокракско-караганское время проявлялось эпизодически.

Детальное исследование глин, развитых в разных частях изученного среднемиоценового разреза, позволяет выделить среди них четыре разновидности:

1) зеленовато-серые хлоритовые глины с очень низким содержанием органического вещества ($0,20 C_{орг}$ в среднем); в них так же, как и в терригенных породах прибрежных районов, распространены обломки раковин моллюсков *Pholas*, *Solen*, *Metulus*, *Venus* и др.; раковинки спириалисов отсутствуют;

2) бурые неяснослоистые глины с редкими обломками раковин устриц; содержание органического вещества в среднем составляет 1,03%, появляются раковинки *Spirialis*;

3) серые глины; содержат органическое вещество в количестве 1,44% и много остатков раковинок *Spirialis*; 4) черная сланцеватая глина с максимальным содержанием $C_{орг}$ – 2,81%, полным отсутствием фаунистических остатков и содержанием сульфидного железа, достигающим 13,5%.

Именно черные глины являются отражением сероводородного заражения вод.

Распределение разных типов глин в исследованном профиле показано на рис. 1.4. Очевидно, в наиболее глубоких частях среднемиоценового моря локально возникало сероводородное заражение, столь типичное для Черного моря.

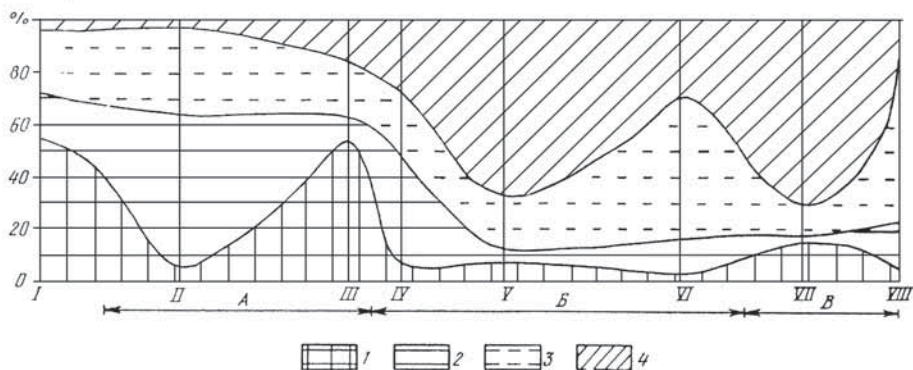


Рис. 1.4. Распределение различных типов глин на профиле I – р. Урух, II – р. Суадаг-Дон, III – р. Буйволиная, IV – р. Фортранга, V – р. Малая Рошня, VI – р. Элистанжи, VII – р. Ярык-Су, VIII – р. Сулак
Впадины: А – Осетинская, Б – Чечено-Грозненская, В – Сулакская. Глины: 1 – зеленовато-серые, хлоритовые, 2 – серые, 3 – бурые, 4 – черные

Поведение главных химических элементов (Fe и Mn) при развитии сероводородных обстановок демонстрирует табл. 1.3, на которой показано содержание некоторых элементов в разных типах чокракско-караганских глин.

Подобное поведение Mn и Fe в областях сероводородного заражения хорошо согласуется с данными А.Ю. Митропольского и др. [1982] по сероводородному заражению Черного моря и полностью отвергает идеи

Д.Г. Сапожникова [1961] о роли сероводородного заражения как источника рудосодержащих растворов при формировании осадочных марганцевых месторождений.

Таблица 1.3. Среднее содержание металлов в глинах среднемиоценового профиля

Тип глин	Число проб	%		n/10 ⁻⁴ %									
		Fe	Mn	Ti	V	Cr	Pb		Cu	Co	Ge	Mo	Zn
Зеленовато-серая	18	3,99	0,09	0,4	119	83	18		24	13	0,8	1,6	248
Бурая	64	4,39	0,08	0,43	163	108		21	27	16	1,6	1,5	230
Серая	71	4,65	0,09	0,42	135	125		19	24	14	1,3	1,9	219
Черная	108	4,8	0,09	0,45	162	162		22	26	17	1,5	1,8	244

Источники питания среднемиоценового морского бассейна во многом напоминали особенности современного Черного моря. Действительно, так же, как в современном Черноморском бассейне, в нем выделялись три основные питающие провинции – вырастающий из недр моря Кавказский архипелаг, огромные аридные и гумидные равнины Скифской и Русской платформ и горы Альпийской системы, уходящие далеко на запад. По-видимому, Анатолийское побережье в это время не проявляло себя как источник осадочного материала; оно было перекрыто Кавказскими островами и не могло существенно влиять на чокрак-караганский водоем.

Характеристика современных рек, в настоящее время впадающих в Черное море, приводится в табл. 1.4, которая составлена по данным В.Н. Холодова и Р.И. Недумова [1981], а также А.Ю. Митропольского с соавторами [1982] и В.В. Гордеева [2012]. При ее рассмотрении становится очевидным, что в районе Черного моря мы имеем дело с крупной марганцеворудной провинцией.

Действительно, реки Риони и Чорох (Грузия), Дунай, а также Днепр и Днестр несут в своих водах огромное количество растворенного и взвешенного марганца. В этих же реках отмечается повышенное количество железа. Причиной такой геохимической специфики, вероятно, является существование крупных скоплений марганцево-железных руд в бассейнах этих рек. Так, например, реки Грузии (Риони и Чорох) дренируют склоны Дзирульского массива грандиоритов, на которых залегают осадочные толщи палеогена; в которых имеется ряд месторождений марганца и железа – Чиатурское, Аджимати-Чхарское и множество мелких рудопроявлений (Вани-Маяковски, Шимерское, Карели, Зестафони-Вани и др.). По данным А.Г. Бетехтина [1946], Н.М. Страхова со соавторами [1968], эти руды имеют осадочное происхождение и связаны с нижнеолигоценовой толщей. Г.С. Дзоценидзе [1965] указывал, что в гранитоидах этого района содержится 0,03–0,06% MnO, юрская вулканическая толща содержит 0,12–0,52% MnO, повышенные содержания этих металлов обнаруживались в дацитах и альбитофирах. Таким образом, район Дзирульского массива является мощным поставщиком металла.

Таблица 1.4. Речной сток, сток наносов и содержание металлов в реках Черного моря [Холодов, Недумов, 1981]

Реки	Площадь сбора в км ²	Водный сток, км ³ /год	Сток наносов, 10 ⁶ г/год	Содержание в растворе		Содержание во взвеси	
				Fe, мкг/л	Mn, мкг/л	Fe, %	Mn, %
Дунай	817000	203,41	67,500	20–187	44–70	2,8–8,1	0,09–0,274
Днестр	72100	405	1,55	10–50	8,4–45,5	3,9–5,2	0,024–0,225
Юж. Буг	63700	285	0,869	18,8–31,1	3,9–10,4	250–251	0,04–0,26
Днепр	50000	43,05	1,164	10–198	1,0–19,8	2,3–3,8	0,079–0,60
Реки Крыма	2370	0,28	7,843	3,4–57,0	2,0–16,8	0,6–3,1	–
Риони	13400	12,8	10,931	94–245	13,4–18	2,1–27,3	0,12–5,00
Чорох	22100	8,50	2,268	–	–	3,7–5,2	0,08–0,12
Ингури	43060	6,68	5,752	–	–	–	–
Реки Кавказа	18809	26,20	67,930	7,9–971	–	2,5–70	0,05–0,12
Реки Анатолийского побережья	310070	44,0	1,728	–	–	–	–
Реки Болгарии	13631	1,50					
Реки мира *	104867			24,16	100		

Примечание: * – по В.В. Гордееву [2012].

Известно, что в среднем течении Днепра – там, где река подходит к Украинскому кристаллическому щиту и меняет свое направление, она рассекает полосу марганцевых месторождений, относящихся к самым верхам олигоцена. На левом берегу располагается Никопольское осадочное месторождение, на правом – Большетокмакское. По материалам В.И. Грязнова, Н.М. Страхова, Е.Ф. Шнюкова и других исследователей в нижнеолигоценовых отложениях осадочные рудные скопления локализируются на многих участках: выделяются Зеленодольское, Орджоникидзевское, Марганецкое, Токмакское, Ингулецкое, Великопольское и др. участки. В руде содержится от 17 до 36,4% MnO₂ и от 7,3 до 21,1% MnO.

В бассейне Дуная выделяются марганцеворудные месторождения Венгрии: Уркут и Эллень; они расположены на границе среднего и позднего лейаса, сложены пластами карбонатно-марганцевых руд мощностью в 40–50 м; по мнению Ж. Грассели и др. [Grassely et al., 1969], а также П. Рона [1986], они имеют осадочное происхождение.

Нетрудно прийти к заключению, что речная сеть была главным поставщиком Mn и Fe в среднемиоценовый водоем, охарактеризованный нашим профилем.

Дальнейшее превращение поставляемого в морской водоем рудного материала происходило в дельтах чокракско-караганских рек. Огромная роль зоны река–море в геохимии морских осадков была впервые отмечена в трудах Н.М. Страхова [1954, 1960, 1962, 1963а]. Однако значительно более глубоко и на современном уровне она была рассмотрена в работах

В.В. Гордеева [1983, 2012]. Рассматривая поведение железа на рубеже река–море, он показал, что в зоне смешения пресных речных и соленых морских вод растворенное в речных водах двухвалентное железо окисляется до трехвалентного, флокулирует и, сорбируя на себе марганец, кремнезем и элементы-примеси, осаждается в виде грубой взвеси коллоидов-флоккул и сорбированных ими компонентов (рис. 1.5). Общее количество взвешенного и растворенного железа в водах, образующихся при смешении речных и морских вод, сильно сокращается.

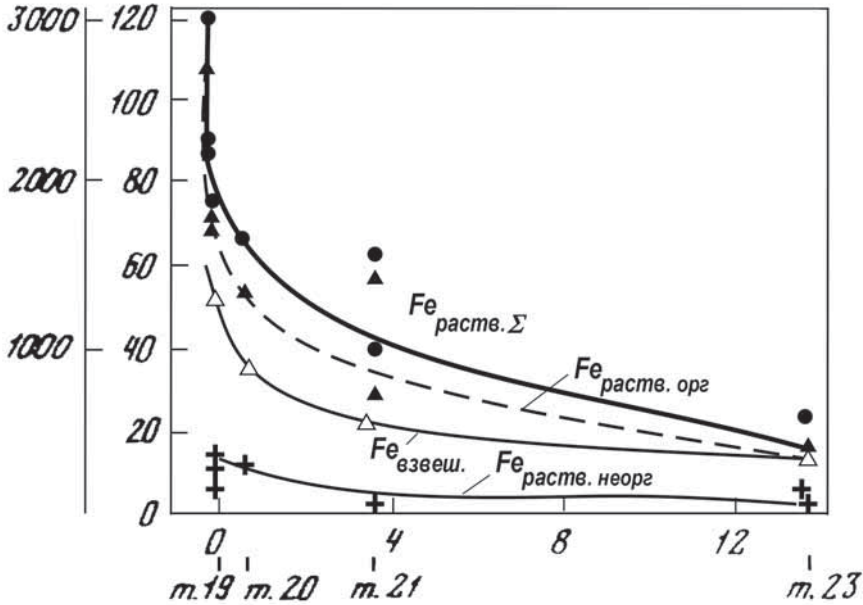


Рис. 1.5. Зависимость растворенных и взвешенных форм железа от солёности в зоне смешения вод р. Кубани и Азовского моря [Демина и др., 1978]

В отличие от железа, марганец в зоне смешения речных вод осаждается менее интенсивно.

В целом, процесс осаждения металлов характеризуют следующие цифры. В глобальном речном стоке Мира ежегодно, как утверждает В.В. Гордеев [2012], сносится с континентов $950\,000 \cdot 10^3$ т/год железа во взвеси и $2660 \cdot 10^3$ т/год в виде раствора. На рубеже река–море осаждается 90% взвеси и 80% растворенной формы; в итоге в океан попадает $95\,000 \cdot 10^3$ т/год Fe во взвеси и $1415 \cdot 10^3$ т/год в растворе. Совершенно иначе выглядит баланс марганца. В виде взвеси с материков сносится $20\,500 \cdot 10^3$ т/год, а в виде раствора – $400 \cdot 10^3$ т/год.

Различается поведение Fe и Mn в морских водоемах. Железо более интенсивно выпадает из путей миграции в самом начале своего поступления в море, и нередко образуются русловые и дельтовые залежи оолитовых железных руд; в деталях они были описаны в работах Л.В. Пустовалова [1940], Л.Н. Формозовой [1959], Б.П. Кротова [1953], Д.П. Сердюченко и А.В. Глебова [1964] и др.

Известны также дельтовые месторождения марганцевых руд; типичным примером такого месторождения может служить Лабинское месторождение карбонатных марганцевых руд, описанное в работах В.В. Калининко [1964, 1990] и в коллективной монографии Н.М. Страхова и др. [1968].

Месторождение сосредоточено в дельтовой части верхнеолигоценовой палеореки. Руда залегает в конгломератах и песчаниках, фациально замещающихся толщей глин и алевролитов. В грубозернистых песчаниках и конгломератах карбонатные марганцевые руды залегают в виде линз и прослоев. Содержание металлов в карбонатных рудах колеблется в пределах от 14,82–24,84% Mn и 1,22–4,65% Fe. Характерно присутствие желваковых и оолитовых разновидностей руд; это свидетельствует о том, что осаждение металлов (Mn и Fe) происходило преимущественно из их коллоидных форм.

Следует иметь в виду, что оба металла (Fe, Mn) в современных осадках Черного моря распределяются неравномерно, накапливаясь в грунтах у берегов водоема, а также в его наиболее глубоких халистатических частях, на максимальных глубинах (рис. 1.6).

В первом случае их концентрации отражают речной терригенный принос, а во втором – общность накопления с наиболее тонкими терригенными осадками. Н.М. Страхов называл этот последний процесс фракционированием взвеси [Страхов, 1948; Страхов и др. 1954, 1971]. Н.М. Страхов называл этот последний процесс фракционированием взвеси [Страхов, 1948; Страхов и др. 1954, 1971]. Это положение хорошо иллюстрирует табл. 1.5, на которой приведено соотношение гранулометрии осадков и содержания в них железа и марганца для Белого, Баренцева, Карского, Охотского и Японского морей.

На первый взгляд, во всех морских водоемах реализуется чисто механический процесс выделения тонких глинистых фракций и взвесей Fe и Mn. Однако это не совсем так, поскольку в значительной мере обусловлено химическими свойствами двух элементов – железа и марганца.

Железо является самым распространенным на Земле металлом; его кларк (табл. 1.6) весьма значительно превышает среднее содержание Mn, Ti, V, Cu и др. металлов.

В системе Д.И. Менделеева железо и марганец находятся рядом, но различий в них больше, чем сходства.

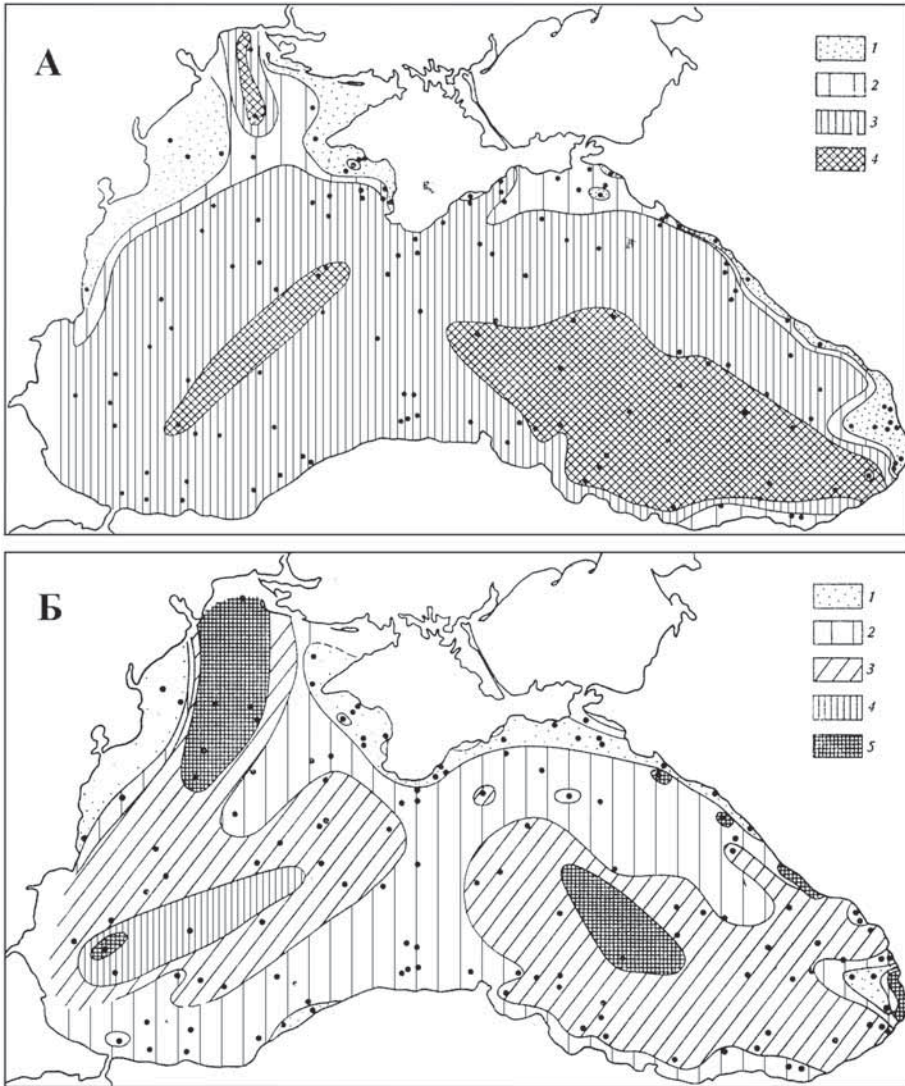


Рис. 1.6. Распределение железа и марганца в современных осадках Черного моря [Страхов и др., 1971]

А – железо, в % на бескарбонатное вещество: 1 – <2 ; 2 – 3–4; 3 – 4–5; 4 – 5%; Б – марганец, в % на бескарбонатное вещество: 1 – $<0,05$; 2 – 0,05–0,075; 3 – 0,075–0,10; 4 – 0,10–0,25; 5 – $>0,25\%$

Таблица 1.5. Распределение железа и марганца в гранулометрически различных осадках эпиконтинентальных и краевых морей

Морские водоемы	Гранулометрический состав осадков и распределение в них Fe и Mn										Автор, год издания
	Пески		Крупные алевриты		Мелкие алевриты		Алеврито-пелитовые илы		Пелитовые илы		
	Fe, %	Mn, %	Fe, %	Mn, %	Fe, %	Mn, %	Fe, %	Mn, %	Fe, %	Mn, %	
Черное море	3,47	0,70	3,84	0,70	–	–	–	–	4,50	0,71	Глаголева, 1961
Белое море	–	0,02–0,04	–	0,05–0,017	–	0,04–0,08	–	0,13	–	0,38	Невесский и др., 1977
Баренцево море	1,32	0,0014	2,16	0,0017	–	0,0027	3,84	0,0083	4,97	0,217	Кленова, 1947
Карское море	–	–	–	0,102	–	0,284	–	0,733	–	0,750	Кленова, 1947
Охотское море	4,76	0,075	2,69	0,054	3,3	0,073	3,17	0,137	3,28	0,168	Страхов, Нестерова, 1967
Японское море	–	0,08	–	0,03	–	0,09	–	0,21	–	0,42	Грамм-Осипов и др., 1973
Аральское море	2,37	0,05	2,82	0,06	3,78	0,078	–	–	4,04	0,085	Глаголева, Туровский, 1974

Примечание: – данные отсутствуют.

Таблица 1.6. Распространенность металлов в горных породах континентов (вес. %), по [Виноградов, 1962]

Элемент	Ультраосновные породы (дуниты и др.)	Основные породы (базальты, габбро)	Кислые породы (граниты, гранодиориты)	Осадочные породы (глины, сланцы)
Fe	9,85	8,56	2,7	3,33
Mn	1,5	$2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Ti	$3 \cdot 10^{-2}$	0,9	0,23	0,45
V	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
Cr	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Pg	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Ga	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$
Co	$2 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Ge	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Mo	$2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

В природе железо существует в двухвалентной (Fe^{+2}) и трехвалентной (Fe^{+3}) формах. В зависимости от химической обстановки (окислительно-

восстановительной, кислотнo-щелочной, температурной и др.) железо меняет свою валентность и переходит из одного в другое состояние ($\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$). А.Е. Ферсман [1937] указывал, что двух- и трехвалентное железо настолько различны в своих свойствах, что могут сравниться с различиями между редкоземельными элементами (TR) и Ca, а также Sr и Ti, при этом Fe^{+2} и Ni^{+2} гораздо ближе друг к другу, чем Fe^{+2} и Fe^{+3} . В условиях земной коры для Fe более типична форма Fe^{+2} , однако в присутствии кислорода она быстро переходит в Fe^{+3} . При увеличении pH и двух-, и трехвалентное железо легко гидролизуются, образуя $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Растворимость некоторых соединений железа и марганца приводится в табл. 1.7. Из нее следует, что растворимость гидроксида двухвалентного железа во много раз превышает растворимость гидроксида трехвалентного железа, и что столь же малой растворимостью как у $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладают сульфиды двухвалентного железа. Это позволяет сделать вывод, что в условиях зоны осадкообразования переносится в растворах может только двухвалентное железо; в присутствии кислорода трехвалентное железо находится в нерастворимой форме. В щелочной среде и трех-, и двухвалентное железо гидролизуются и выпадают в осадок в виде коллоидных соединений $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Характерно, что коллоиды железа всегда несут в себе положительный заряд [Чухров, 1955].

Таблица 1.7. Растворимость соединений железа и марганца [Кудрявцев, 1968; Ферсман, 1935]

Соединения железа	Ионная форма	Растворимость	Соединения железа	Ионная форма	Растворимость
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$(\text{Fe}^{+2})(\text{OH})_2$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	FeS	$(\text{Fe}^{+2})(\text{S}^{2-})$	$2 \cdot 10$
FeCO_3	$(\text{Fe}^{+2})(\text{CO}_3^{2-})$	$5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$(\text{Fe}^{+3})(\text{OH})_3$	$4.5 \cdot 10^{-10}$

Соединения марганца	Растворимость	Соединения марганца	Растворимость
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	MnCO_3	$3.3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}(\text{OH})_4$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	MnS	$3.3 \cdot 10^{-8}$

В присутствии органического вещества железо (Fe^{+2} , Fe^{+3}) способно образовывать растворимые металлорганические соединения; SiO_2 также способствует растворению соединений железа.

Железо в форме Fe^{+3} обладает способностью коагулировать, а в форме Fe^{+2} – находится в растворе; коллоиды трехвалентного железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) способны соосаждаться вместе с коллоидами Mn, P, Al. Очень часто гидроксиды Fe извлекают из растворов геохимически близкие железу элементы – V, Cr, Ni, Co, Ti, Cu и др.

Марганец принадлежит к группе менее распространенных в природе металлов (см. табл. 1.6); он отличается от других элементов группы железа числом электронов на внешней и внутренней оболочках.

В осадочных процессах этот элемент обладает тремя валентностями – Mn^{+2} , Mn^{+3} и Mn^{+4} ; реже встречаются Mn^{+6} и Mn^{+7} . По последним данным, стали известны соединения, в которых этот элемент выступает как Mn^{+1} и Mn^{+5} . Неустойчивость электронной структуры марганца приводит к тому,

что даже небольшие изменения природного режима способствуют появлению новых ионов этого элемента.

Поведение двухвалентного марганца сходно с поведением Fe^{+2} : он легко переносится в ионных растворах и выпадает в осадок в виде гидроксида (MnOH). Любопытно, что коллоидный MnOH , так же, как его железный аналог, несет положительный заряд.

Трехвалентный марганец обладает более высоким ионным потенциалом и подобно катионам Fe^{+3} , Al и Ti легко осаждается в виде гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_3$ в слабощелочной среде (океанская вода) или в виде оксидов.

Растворимость некоторых соединений Mn приведена в табл. 1.7.

Большое значение в осадочной геохимии имеет четырехвалентный марганец. В условиях доступа кислорода соединения низших валентностей марганца легко окисляются, образуя водные и безводные соединения ангидрида, формируя с основаниями многочисленные соли и гидраты. Оксиды и гидраты оксидов четырехвалентного марганца поглощают воду и ряд различных оснований, высвобождаящихся в процессах гидролиза и окисления силикатов. Коллоидные оксиды Mn^{+4} и его солей обладают необычайно сильными сорбционными свойствами и благодаря отрицательному заряду способны поглощать различные катионы. Именно поэтому соединения трехвалентного и четырехвалентного марганца содержат примеси V , Ti , Mo , W , Cr , As и даже Pt .

На длинном пути миграции железа и марганца от областей питающих провинций к пелагиалям морских водоемов довольно четко выделяются этапы взаимосвязи и разобщения интересующих нас элементов, этапы «любви и ненависти».

Первый такой этап разделения Fe и Mn начинается на описанном нами выше геохимическом барьере река–море.

Вторым этапом является деятельность планктонных организмов в толще воды среднемиоценового палеоморя. Об их деятельности и биохимических результатах этого процесса правильнее всего судить по ситуации в современном Черном море. В этом современном бассейне массы планктона расположены в виде узких полос, вытянутых вдоль побережий. В приустьевых участках моря эти полосы расширяются, в промежуточных – сужаются до 10–15 км шириной. Планктон извлекает из вод железо и марганец, причем делает это избирательно. Как показала Н.В. Беляева [1973], в % на сухое вещество эти элементы распределяются так:

Fe в фитопланктоне – $8 \cdot 10^{-2}$, в зоопланктоне – $8 \cdot 10^{-2}$

Mn в фитопланктоне – $5,1 \cdot 10^{-3}$, в зоопланктоне – $1,3 \cdot 10^{-3}$

Очевидно, что в массе черноморского планктона осуществляется еще один этап разделения железа и марганца. Живые организмы для своих физиологических функций предпочитают железо и поглощают его почти на порядок в больших количествах, нежели марганец.

Любопытно, что в результате жизнедеятельности планктона железо и марганец восстанавливаются до своих низших валентностей. С органическим веществом они образуют хорошо растворимые металлоорганические соединения, а другая их часть переходит в раствор «под защиту» гумусовых органических соединений [Harvey, 1969; Виноградов, 1962 и др.].

Вероятно, именно такая биологически восстановительная обстановка имела место в планктонной зоне среднемиоценового водоема.

В водной массе любого морского водоема четко выделяются две зоны – окислительная (вблизи поверхности) и восстановительная (тяготеющая ко дну).

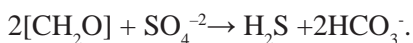
В Черном море окислительная зона благодаря развитию сероводородного заражения оказалась редуцирована. По данным А.А. Безбородова и В.Н. Еремеева [1993], высокое содержание кислорода завершается на глубине 103–145 м от поверхности водоема.

Выше этого рубежа содержание кислорода в водах колеблется в пределах 0,06–6,56 мг/л, а сероводород, как уже было показано, отсутствует. Ниже этой границы содержание кислорода уменьшается до 0,00–0,06 мл/л, а концентрация сероводорода достигает 0,21–0,68 мг/л и с глубиной продолжает расти.

Как это утверждал И.И. Волков [1984], по направлению ко дну Черного моря содержание H_2S растет в таком темпе:

200–500 – 0,83–5,02 мг/л
500–1000 м – 5,02–8,48 мг/л
1000–1500 м – 8,48–9,56 мг/л
>1500 м – 9,56–9,60 мг/л

В сероводородной зоне концентрируется большое количество отходов планктоногенного органического вещества. Как это хорошо показал Ю.А. Сорокин [1970, 1971], органика в черноморских водах легко разлагается сапрофитными бактериями, существенно распространенными в зоне H_2S . В результате этого процесса остатки углерода реагируют с сульфатами морских вод:



Энергия этой реакции широко используется сульфатредуцирующими бактериями *Desulfovibrio desulfuricans*, стимулирующих таким образом образование сероводорода и сульфидов. Действительно, в результате взаимодействия H_2S с двухвалентным Fe^{+2} образуются мельниковит и маккиновит – коллоидные разновидности пирита.

Оригинальные данные по поведению железа и марганца в толще черноморских вод получила А.А. Дроздовская [1990, 1999]. Для того, чтобы разобраться в формах нахождения Fe и Mn в разных физико-химических обстановках, она применила метод компьютерного моделирования. Автор использовала 147-компонентную систему морской воды и газовой фазы, исследовав максимально возможные состояния вод: от устойчиво окислительных до устойчиво восстановительных.

В результате исследования выделены 5 зон или, как называет их автор, «этапов».

1. На устойчиво окислительном этапе (Eh +0,88) роль главного фактора окисления выполняет свободный кислород. В этой зоне процессы окисления приводят к возникновению высших валентных форм Mn и Fe (Mn^{+4} , Mn^{+6} , Fe^{+3}). Их совместное осаждение возможно только в виде коллоидных сгустков, а главной причиной соосаждения является разность зарядов (положительного у железа и отрицательного у марганца).

2. Переходный этап (Eh от +0,86 до +0,54 в), или зона, сверху ограничена поверхностью изменения плотности воды, а нижней границей служит окислительно-восстановительная граница сероводородной зоны. Здесь, в том

случае если количество растворенного Mn^{+2} превысит концентрацию в 10^3 г-моль/ m^2 H_2O , то он в виде трехвалентного осадка выпадает из раствора, оставив в нем растворенное двухвалентное железо. В этом случае произойдет разделение Mn и Fe .

В случае, если Mn^{+2} не превысит концентрацию в 10^3 г-моль m^2 H_2O , и Mn^{+2} , и Fe^{+2} останутся в растворе.

3. На окислительно-восстановительной границе (Eh +0,54 до -0,168) господствуют растворенные в морской воде Fe и Mn , причем их количество достигает здесь максимума. Здесь сосуществуют и положительно, и отрицательно заряженные формы Fe и Mn .

4. Ниже верхней границы сероводородного заражения расположен переходо-восстановительный слой, величина Eh которого колеблется от -0,16 до -0,20 в. В этом интервале главную роль играет сероводород, а железо и марганец восстанавливаются и образуют сульфиды, но сульфид Fe^{+2} осаждается на дно, а сульфид Mn^{+2} не выпадает в осадок, т. к. для этого требуются более высокие содержания серы и более низкие значения Eh .

5. Устойчивый восстановительный этап (Eh ниже -0,20 в) характеризуется тем, что и железо, и марганец присутствуют в двухвалентной форме и образуют устойчивые минералы – сульфиды (пирит и алабандин, карбонаты и силикаты).

В общем виде поведение марганца и железа в водах Черного моря на фактическом материале представлено на рис. 1.7, который составлен О. Бревнером и Д. Спенсером [Brewer, Spencer, 1974] с небольшими дополнениями автора. В сущности, материалы американских исследователей полностью совпадают с компьютерными построениями А.А. Дроздовской [1999].

Нетрудно прийти к выводу, что железо и марганец в морской воде характеризуются двумя типами поведения – окислительным и восстановительным. В первом случае реализуется коллоидный процесс, и синтезируются единые соединения трех-, четырех- и шестивалентного марганца, и трехвалентного железа, а во втором – идет отдельное образование сульфидов железа и марганца, и формирование единых парагенезов вновь образованных минералов.

Следует, однако, иметь в виду, что в современных морских водоемах, наряду с физико-химическими факторами осаждения металлов, широко развиты факторы биологической деятельности разнообразных бактерий.

Бактерии входят в состав планктона, причём, как это показал Ю.И. Сококин [Sorokin, 1999a, b], их плотность обитания в морях (100 мг/ m^3 влажной биомассы) мало уступает плотности обитания в океанах (200–300 мг/ m^3).

Нетрудно предположить, что среди бактерий, населяющих современные и древние моря, существовали нитчатые цианобактерии *Gallionella*, а также коккоидные *Siderococcus*. Они способны окислять металлы (Mn^{+2} , Fe^{+2}) и концентрировать в своих постройках их окислы.

Поскольку железомарганцевые биогенные концентраторы являются коллоидами, и их электрические поля несут в себе положительный или отри-

цательный заряд [Заварзин, 2003], они соединяются с физико-химическими коллоидными образованиями, и таким образом формируются *онколиты*. Этим образованиям были посвящены труды В.В. Авдониной и др. [2003, 2016].

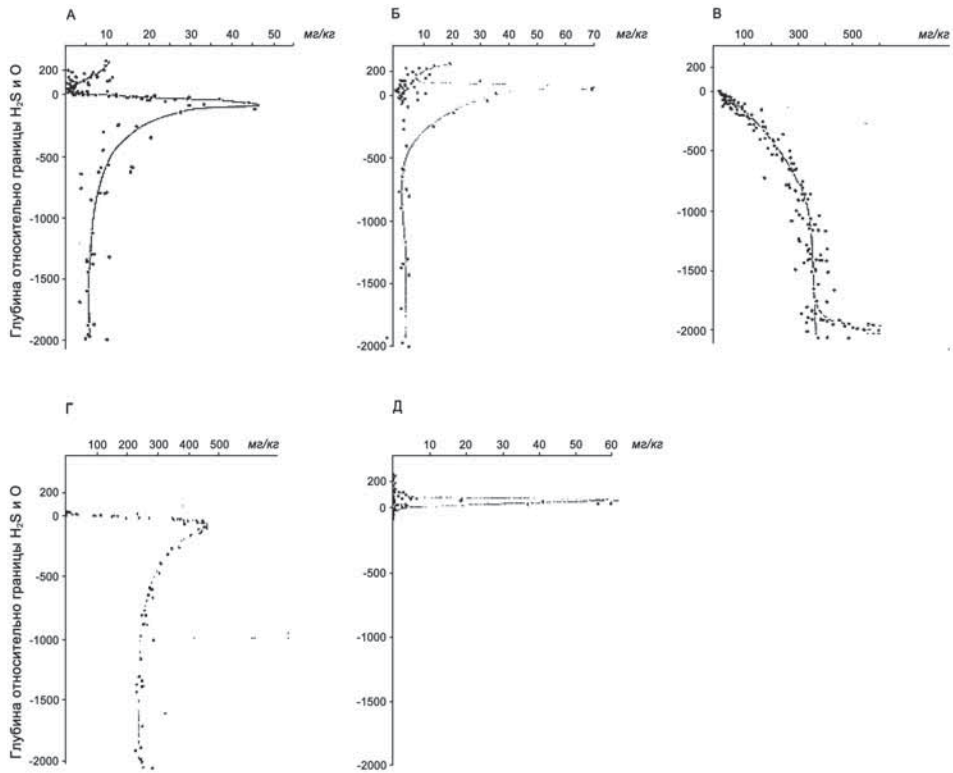


Рис. 1.7. Распределение железа и марганца в толще вод Черного моря [Brewer, Spenser, 1964]
А, Б, В – распределение Fe; А – растворенные формы; Б – взвеси; В – рассчитанные количества FeS_2 ; Г, Д – распределение Mn; Г – в растворах; Д – во взвесьях

Среднемиоценовый чокракско-караганский морской водоем, осадки которого представлены на профиле рис. 1.2, занимал огромные площади; во время чокракской трансгрессии в него входили северная и центральная части Каспийского моря, все Приаралье от островов поднимающегося Кавказа и до современного Азовского моря. На севере его воды покрывали юг Русской платформы до линии г. Волгоград – г. Ростов-на Дону.

На юге среднемиоценовый бассейн подпитывали многочисленные небольшие реки Палеокавказа, на севере, примерно в районе г. Пятигорска, в него впадала сверхмощная река с условным названием Палеодон, которая привносила в морской палеоводоем огромное количество кварцевых песков.

Морфология среднемиоценового палеоводоема существенно отличалась от морфологии котловинного Черного моря. Чокракско-караганский водоем имел профиль «блюдца» с полого погружающимися шельфами,

был мелководен и осложнен многочисленными поднятиями и впадинами, образованными за счет частых конседиментационных подвижек. В результате опускания на отдельных участках (разрезы р.р. Ярык-Су, Элистанжи, Малая Рошня) периодически формировались застойные впадины, шло накопление органического вещества и глин и, возможно, возникало сероводородное заражение (черные глины). То, что для Черного моря было региональным, здесь, в среднемиоценовом море, проявлялось локально и эпизодически. Характерно также, что верхняя кислородная зона занимала в среднемиоценовом бассейне значительный объем, во всяком случае она значительно превосходила окислительную зону Черного моря.

Как показала Е.В. Ливеровская [1951], в тарханское и чокракское время в осадках бассейна осадках встречаются раковины *Cryptodon*, *Leda*, *Corbula*, *Cuspidaria*. Эти организмы типичны для бассейнов черноморского типа и свидетельствует о несколько повышенной солености вод. Как отмечали Н.М. Страхов [1948] и Б.П. Жижченко [1974], в чокракско-караганское время в этом водоеме начало развиваться опреснение; об этом свидетельствуют крупные раковины рода *Spaniodontella*. Это опреснение водоема было связано с гумидизацией климата на Русской платформе и усилением подтока пресных вод. Большую роль играло также ослабление связей восточной части Тетиса с его западной частью (Средиземноморье).

В целом климат исследуемого региона определялся тем, что в его южной части располагался Кавказский архипелаг с его субтропическим, полугумидным климатом, а севернее лежала огромная гумидная Русская платформа с ее мощными реками и болотами.

Возвращаясь теперь к парадоксу распределения гранулометрически различных терригенных частиц, а также концентраций железа и марганца и элементов-примесей, отложившихся в чокракско-караганском водоеме (см. табл. 1.1), следует отметить, что это явление характерно не только для эпиконтинентальных морей, но и для океанов. Напомним, что, анализируя тонкую геохимию транстихоокеанского профиля, Н.М. Страхов [1969] писал: «...рост процентных содержаний элементов в пелагическом направлении происходит на протяжении всего профиля параллельно с измельчением терригенных частиц осадка. Эта корреляция гранулометрии и процентных содержаний элементов является фундаментальным фактом, отличающим распространение железомарганцевой группы от биогенной. Она является *доказательством* того, что основным механизмом накопления элементов в пелагических осадках является *фракционирование* аллохтонных и автохтонных взвесей» [Страхов, 1969, с. 149, курсив мой – В.Х.].

Для того, чтобы еще раз проверить и уяснить себе механизм распределения железа и марганца в процессе среднемиоценового осадкообразования, нами были подсчитаны средние содержания обоих металлов в абсолютных массах. Результаты представлены в табл. 1.8. Очевидно, что от берега к пелагиалям массы Fe возрастают от 78 или 284 до 1655 или 910 кг/км², а массы Mn – от 1,9–7,4 до 47,6–20 кг/м².

Характерно, что количество марганца во всех типах пород существенно уступает количеству железа, но всегда возрастает от берегов к пелагиалям.

Это означает, что взвеси железа и марганца поступали в центральные части водоема значительно интенсивнее, чем в прибрежные его участки. Это противоречит выводу о механическом фракционировании этих металлов.

Действительно, минералы Mn (лепидокрокит, вернадит и др.) имеют удельный вес 3,3–4,71 г/см³, минералы железа (лимонит, сидерит, пирит) 2,7–4,95 г/см³, тогда как силикатные минералы (кварц, полевые шпаты и др.) – 2,64–3,03 г/см³. Очевидно, что одноразмерные частицы железа и марганца должны выпадать в осадок значительно раньше одноразмерных частиц силикатов.

Другое дело, если предположить, что значительная часть марганца и железа при поступлении в водоем находилась в форме молекулярно-дисперсных систем и, участвуя в процессе фракционирования, накапливалась на больших глубинах, как крайний член ряда взвесей в пелагиали бассейна.

Ведь именно в этом направлении возрастает содержание Mn и Fe и элементов спутников в ряду грубозернистые – гранулометрически тонкие осадки.

Следует отметить, что главным процессом в среднемиоценовом водоеме, несомненно, было фракционирование железа, которое находилось в водах бассейна в разных формах:

1) в кристаллических решетках обломков глинистых минералов и хлорита, монтмориллонита (сметита) и гидрослюды (иллита), тонкие взвеси которых носились в пелагические части водоема;

2) в виде коллоидных сгустков глинистых минералов, несущих на себе отрицательный заряд [Чухров, 1955];

3) в форме коллоидных образований, возникших за счет обломков оксидов и гидроксидов железа (магнетит, гематит, лиманит и др.);

4) в виде коллоидных сгустков двух- и трехвалентного железа, несущих на себе положительный заряд.

Их механическое распределение в среднемиоценовом море создавало общий геохимический фон, на котором происходило осаждение марганца и образование сложнопостроенных коллоидно-биогенных сгустков Mn и Fe.

Между тем, именно центральные пелагические области морей бывают охвачены «кислородным дыханием».

По данным В.Н. Иваненкова и О.К. Бордовского [1969], этот процесс стимулируется: 1) охлаждением морских вод и нагреванием атмосферы; соответственно обратный процесс вызывает переход кислорода в атмосферу; 2) выпадением осадков, чаще всего дождей; 3) деятельностью планктона, в котором зоо- и фитопланктон в сумме поглощают CO₂ и выделяют кислород; 4) поступление происходит с пресными водами рек.

Относительное значение каждого из процессов, перечисленных В.Н. Иваненковым и О.Н. Бордовской, проиллюстрировано цифрами, приведенными в табл. 1.9. При ее рассмотрении становится очевидным, что самую большую роль в динамике обмена кислородом играет соотношение между нагреванием вод летом и охлаждением их зимой; к этому же явлению следует добавить увеличение и уменьшение атмосферного давления. Все эти явления характерны для полярных и умеренных широт.

Таблица 1.8. Распределение металлов в разрезах среднемиоценового профиля в абсолютных массах (кг/м²)

Разрезы профиля	Зона	Чокрак				Караган			
		Песчаники		Глины		Песчаники		Глины	
		Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
р. Урух	I	78	1,9	4237	173	294	7,4	4103	50,5
р. Суадаг-Дон	II	284	2/7	12398	1639	800	8,2	11419	164,6
р. Кодахджин									
р. Буйволиная									
р. Форганга	III	1719	26,5	46149	601,9	1006	16,1	27735	811,5
р. Малая Рошня									
р. Элистанжи									
р. Ярык-су	IV	1655	47,6	44467	622,7	210	20	24141	653,1
р. Сулак									

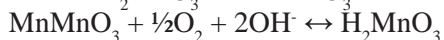
Таблица 1.9. Годовой баланс растворенного кислорода в Мировом океане (в 103 т), по [Иваненков, Бордовский, 1969]

Составляющие баланса	Поступление	Расходование
Поступление кислорода из атмосферы при недосыщении воды	5,8	–
Поступление кислорода с дождевыми водами	3,4	–
Продуцирование кислорода с речными водами	0,2	–
Продуцирование кислорода при фотосинтезе	154,0	–
Выделение кислорода в атмосферу при пересыщении воды кислородом	–	151,0
Биохимическое потребление кислорода	–	212,4
Итого	212,4	212,4

Среднемиоценовый бассейн как раз и размещался между 40 и 60° северной широты, т. е. в зоне максимального обмена кислородом.

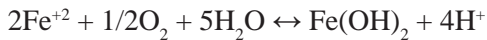
В пелагические части чокрак-караганского водоема летом поступали значительные массы кислорода. В водах бассейна широким распространением пользовались процессы растворения марганца и железа.

В абиссальных водах среднемиоценового моря находилось большое количество растворенных металлов (Fe⁺² и Mn⁺²). При их взаимодействии с поступающим сверху кислородом в первую очередь окислялся марганец; такая последовательность была обоснована К. Краускопфом [1963], описавшим процессы разделения марганца и железа в осадочном процессе. Mn⁺² легко переходил в Mn⁺⁴ по схеме:



Помимо солей марганцевых кислот, четырехвалентный марганец образует отрицательно заряженные крупные коллоидные флоккулы, которые сорбируют значительное количество Co, Ni, Mo, Ga и других элементов группы марганца.

Во вторую очередь окисляется растворенное в воде двухвалентное железо (Fe⁺²), которое преобразуется в соответствии с реакцией:



Возникают положительно заряженные коллоидные сгустки, размеры которых не превышают 1,5–3 мкм [Барановская и др., 1971]. Они также сорбируют растворенные в воде элементы, но осуществляют это избирательно, предпочитая Ti, V, Cu, Zr и др. При медленном погружении на дно коллоидные сгустки Mn и Fe сталкиваются, взаимно притягиваются и, образуя крупные флоккулы, оседают в виде осадка.

Так формируется та коллоидная гидрохимия современных и древних водоемов, которая, к сожалению, очень мало учитывается в работах геохимиков-океанологов.

Реальность описанных процессов подтверждается при исследовании распределения железа и марганца в толщах вод. Так, например, не вызывает сомнения, что максимумы содержания «обломочного» Fe и Mn, отмеченные Д. Спенсером и П. Бревером на рубеже кислородно-сероводородной зоны [Brewer, Spenser et al., 1974] и проиллюстрированные на рис. 1.7, обусловлены трудностью восстановления частиц Mn и Fe при малом содержании восстановителей и перемещении этих образований от поверхности моря.

Любопытно, что в морях с кислородным режимом в толще вод, на дне пелагиали всегда фиксируются зона окисления и скопления железо-марганцевых желваков. Так, например, характеризуя ее границу в эпиконтинентальных кислородных бассейнах, Н.М. Страхов писал: «С удалением от берега и переходом в алевриты, а особенно в пелиты, в вертикальном разрезе осадков все отчетливее проступает подразделение на окислительную и восстановительную зоны. Макроскопически окислительная зона характеризуется желтовато-бурыми и коричневыми тонами. Окраска эта то равномерная, то отчетливо пятнистая: на светло-буром или сером фоне разбросаны ярко охристые и бурые пятна и стяжения железа, а также черно-бурые и черные скопления окислов марганца. Нередко в этой зоне встречаются крупные и мелкие железо-марганцевые желваки, наиболее активно скапливающиеся у нижней границы окислительной зоны – на контакте с восстановительной зоной. Мощность окислительной зоны варьирует от нескольких сантиметров, и даже долей сантиметра, до 15–20 см и более. Встречаются (у некоторых озер и заливов) участки, где окислительная пленка отсутствует, и восстановительная зона соприкасается с придонной водой, этот случай констатирован В.П. Батуриным в Каспии, мной он наблюдался во многих озерах Кулундинской степи, а Д.М. Раузер-Черноусовой – в Севастопольской бухте» [Страхов, 1948, с. 25, курсив автора].

В наиболее глубоких впадинах среднемиоценового моря гидроксиды железа восстанавливались под воздействием органического вещества, и двухвалентное железо соединялось с S-2, формируя сульфиды.

Что касается основной массы окисных коллоидов Fe и Mn, то в соответствии с уменьшением поступающего в воды кислорода их количество уменьшалось от пелагиалей к берегам.

В этом же направлении увеличивалась гранулометрическая размерность осадков, что хорошо видно на приведенном профиле (см. рис. 1.2).

ГЛАВА 2. ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ ЧЕРНОГО МОРЯ И МЕХАНИЗМ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Железо-марганцевые конкреции (ЖМК) в Черном море известны с конца позапрошлого столетия. Впервые о них упоминает Н.И. Андрусов [1892], нашедший их скопления у мыса Тарханкут. Последующее изучение этих образований происходило по двум направлениям.

Одни исследователи находили ЖМК в разных частях шельфа Черного моря. К их числу принадлежат К.О. Миланкевич, С.В. Зернов, А.Э. Остроумов, П.Д. Дмитров, Г. Полянский, И. Георгеску, С. Лупан, В.В. Зауташвили и др.

В результате было установлено, что на шельфе Черного моря, на глубинах, не превышающих 150–200 м, небольшие проявления ЖМК встречаются довольно часто (рис. 2.1). Они установлены на шельфе Румынии, на шельфе Болгарии (пос. Резово, мыс Калиакри), восточнее Синопа (Турция), вблизи г. Батуми.

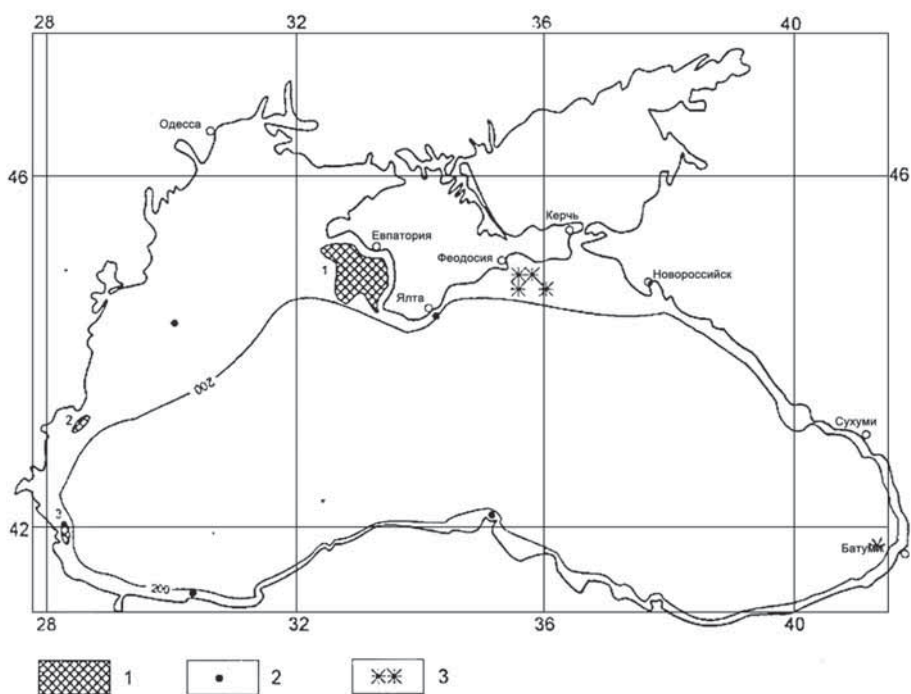


Рис. 2.1. Распределение железо-марганцевых конкреций на шельфе Черного моря [Шнюков, Зиборов, 2004]

1 – Каламитское поле; 2 – проявления железо-марганцевых конкреций; 3 – россыпи железо-марганцевых конкреций

Однако наиболее крупные поля железо-марганцевых скоплений известны в пределах Каламитского залива – на шельфе западного Крыма, между

мысом Тарханкут и мысом Сарыч. Они были детально исследованы Дж. Мереем (по представлению Н.И. Андрусова), А.О. Остроумовым, М.Е. Егуновым, Я.В. Самойловым и А.Г. Титовым, Д.С. Пахомовой, В.Ф. Севастьяновым и И.И. Волковым, Н.М. Страховым, Г.Н. Батуриным, Е.Ф. Шнюковым, а также Е.Ф. Шнюковым с соавторами.

Каламитское рудопроявление железо-марганцевых конкреций расположено юго-западнее Крымского п-ова, недалеко от того места, где часть черноморских антициклональных течений, огибая Крымский п-ов, раздваивается, и южная ветвь направляется вдоль Украинского шельфа к берегам Болгарии и Румынии, а северная – врывается на северо-западный шельф и окружает филлофорное поле Зернова, поворачивая затем на юг и воссоединяясь с южным сегментом течений.

Район развития железо-марганцевых конкреций представляет собой подковообразный участок площадью в 2700 км², погруженный на глубину 180–200 м. Вся эта площадь покрыта водами Черного моря, причем область сероводородного заражения лежит южнее, за пределами шельфа. Черноморский водоем. В области Каламитского поля черноморские воды повсеместно представлены кислородной зоной.

В подводной части исследуемого района, на северо-востоке, дно сложено узкой полоской песков; мористее располагается сильно редуцированная зона развития современных (каламит-джеметинских) илов с конкрециями, а также более древних фазеолиновых илов и древнечерноморских черных глин.

Полный стратиграфический разрез района развития железо-марганцевых конкреций был получен Е.Ф. Шнюковым [1987] в рейсах НИС «Геохимик» в 1972–1981 гг. и представлен на рис. 2.2.

На рисунке хорошо видно, что толща черноморских осадков в районе железо-марганцевого проявления распадается на три части.

В верхней части выделяется толща фазеолиновых илов мощностью 1,3 м. Это рыхлые, пропитанные морской водой алеврито-глинистые образования, окрашенные в зеленовато-серые и темно-серые тона, содержащие карбонатные раковины пелеципод, среди которых преобладают остатки *Modiolus*. В верхней части толщи выделяются три прослоя ракушечника, с которыми связаны железо-марганцевые конкреции.

Верхний слой, венчающий осадки, описан в работах многих исследователей (Я.В. Самойлова, А.Г. Титова, В.Ф. Севастьянова, И.И. Волкова, А.А. Тихомирова, Е.Ф. Шнюкова, Г.И. Батурина и др.) и представляет собой главный горизонт железо-марганцевых конкреций Каламитского поля.

Ниже располагаются два других прослоя раковин с железо-марганцевыми конкрециями, открытые и описанные Е.Ф. Шнюковым [1979, 1981, 1983], а также Е.Ф. Шнюковым с соавторами [1979, 1987, 2020 и др.]. Эти два пласта чрезвычайно схожи с самым верхним, поверхностным слоем, но отличаются от него меньшими площадями развития отложений и их худшей сохранностью; многие ЖМК в них окружены ореолами окисления и производят впечатление слегка деформированных образований.

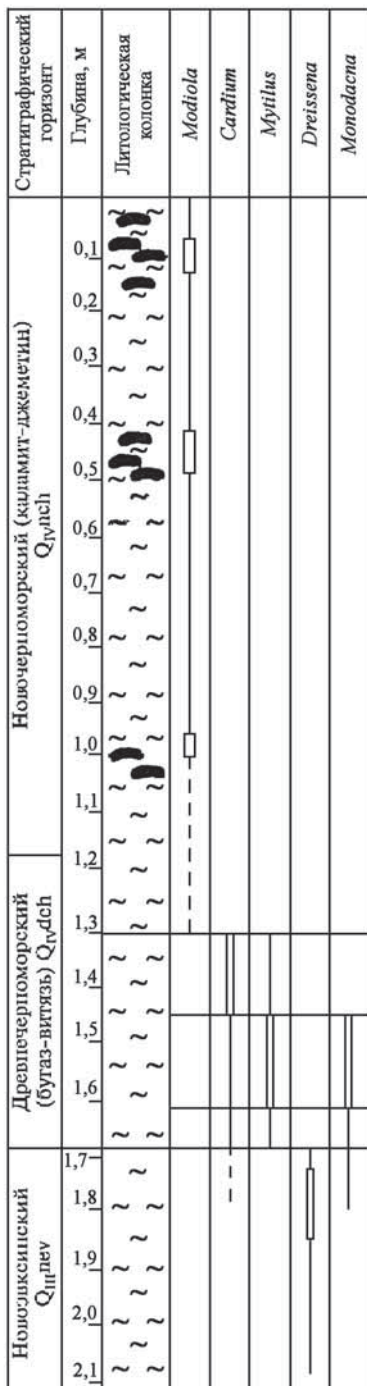


Рис. 2.2. Стратиграфическая колонка илов и отложений Черного моря в пределах Каламитского поля конкреций [Шнюков, 1973]

Ниже пласта фазеолиновых илов залегает пласт ракушечника, принадлежащего древнечерноморским отложениям; их мощность 0,4 м.

По данным С.В. Зернова [1934], а также А.Д. Архангельского и Н.М. Страхова [1938], характерными формами этого древнего водоема является *Dreissencia*, *Monodacna*, *Mytilus*, *Sindesmia* и др. Здесь карбонатные раковинки сцементированы глинисто-алевритовым материалом, трудно отличимым от вышележащего фазеолинового ила.

В самой нижней части колонки располагаются глинистые илы древнечерноморского горизонта. Их вскрытая мощность не превышает 0,3–0,40 м и среди редкой фауны преобладают экземпляры *Dreissencia* и *Monodacna*.

Так как ракушечники в отложениях Черного моря считаются более мелководной фацией, чем фазеолиновые илы, можно прийти к выводу, что в описанном разрезе запечатлена трансгрессия морского бассейна с юга на север.

Морфологически Каламитское поле представляет собой равнину, полого наклоненную с северо-востока на юго-запад. Однако, более точные наблюдения В.Х. Геворкьяна с соавторами [Геворкьян и др., 1981] показали, что дно залива осложнено рядом субширотных валов и впадин с амплитудой в 1–2 м. Интервал между грядами достигает 3–5 м, причем этот рельеф серьезно отражается на распределении железо-марганцевых конкреций; они концентрируются на поднятиях и практически отсутствуют во впадинах, что трудно объяснимо с позиций диагенетического происхождения конкреций.

Морфология строения Каламитского поля конкреций изображена на двух схемах рис. 2.3. На левом рисунке показана конфигурация и особенности залегания верхнего, наиболее продуктивного пласта железо-марганцевых конкреций. Очевидно, что наиболее продуктивная площадь района вытянута в виде меридиональной полудуги параллельно берегу Каламитского залива.

Почти со всех сторон рудную площадь окружают области постепенного перехода конкреционных образований к безрудному фазеолиновому илу.

В правой части рисунка 2.3. показаны пространственные соотношения трех разновозрастных горизонтов, выделенных Е.Ф. Шнюковым в верхней части исследованного им разреза. Хорошо видно, что верхний, современный пласт конкреций занимает самую большую площадь, в которую вписываются и верхнеджеметинский и джеметинский пласты.

Любопытно, что несмотря на полное подобие ЖМК во всех трех горизонтах, два нижних пласта содержат менее богатые по содержанию Fe и Mn образования. Более того, во многих местах эти компоненты окислены и «размазаны» по вмещающим илам.

Такое трехкратное повторение конкрециеобразующего процесса могло быть обусловлено трехкратной трансгрессией морского бассейна на шельф, периодически захватывающей значительные площади Каламитского залива; их разделяют эпохи регрессий и отступления морского водоема.

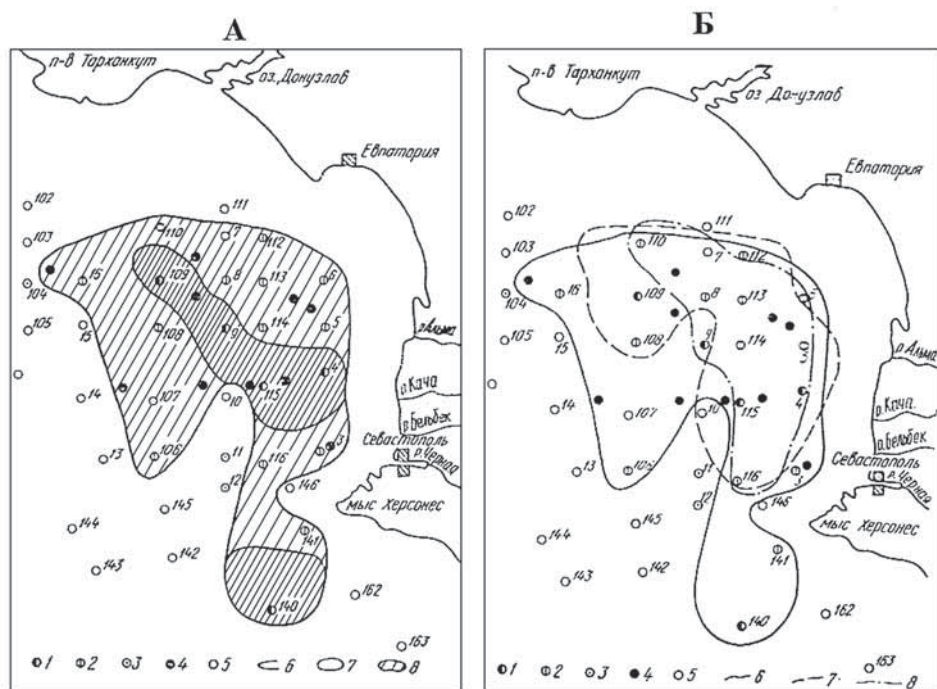


Рис. 2.3. Каламитское поле конкреций [Шнюков и др., 1983]

А – современное поле конкреций. 1 – многочисленные ЖМК; 2 – единичные ЖМК; 3 – станции И.И. Волкова и В.Ф. Севостьянова [1968] с конкрециями; 4 – то же без конкреций; 5 – станции Е.Ф. Шнюкова и др. [1983] без конкреций; 6 – общие контуры поля; 7 – поле высоких концентраций металлов; 8 – поле низких концентраций металлов (различаются штриховкой)

Б – контуры разновозрастных полей концентраций: 1–5 – то же что на графике А; 6 – контуры поверхностного поля концентраций; 7 – контуры верхнеджеметинского поля ЖМК; 8 – контуры джеметинского поля

Морфология черноморских конкреций весьма характерна. Как правило, они представляют собой инкрустации на верхней части перевернутых раковин *Mutilus galloprovincialis* Lmk. и *Modiolus phaseolinum* (Phil.), сложенную чередованием тонких слоев окислов марганца и железа. Толщина слоев 2–3 мм, размеры конкреций 2–3 см.

Крупные конкреции имеют форму выгнутых полусфер, мелкие – форму округленных обломков (рис. 2.4), часто встречаются мелкие палочковидные формы, возникающие за счет инкрустации ходов червей.

Уникальное исследование слоистости инкрустированных раковин моллюсков провел Е.Ф. Шнюков [Шнюков, Зиберов, 2004]; он изучил состав слоев, отлагавшихся на раковинах, на микроанализаторе УХА-5 (рис. 2.5). На графике показано, что длинный ряд изменений в составе нарастающих на раковину слоев (зоны I–VI) начинается с преобладания соединений марганца над железом и продолжается чередованием слоев железо–марганец; иначе говоря, в ряду слоев преобладает то железо, то марганец.

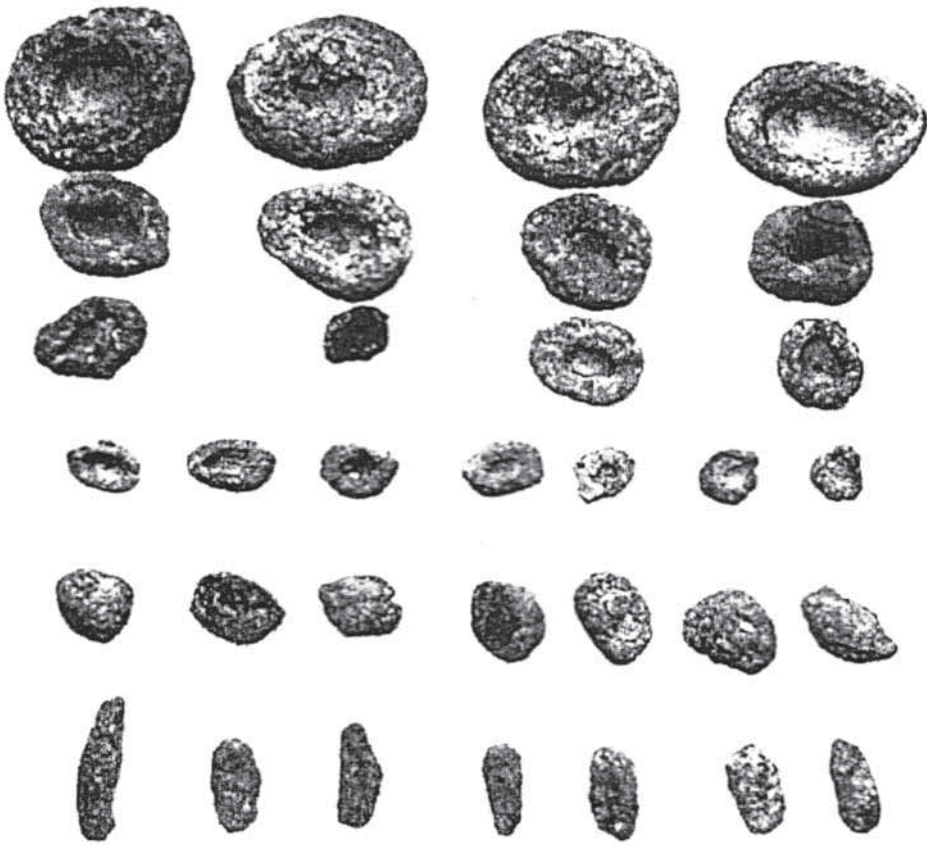


Рис. 2.4. Формы железо-марганцевых конкреций Каламитского залива [Шнюков, 1973]

Такая закономерность в изменении состава отлагающихся слоев возможна только при правильной периодичности процесса осаждения металлов, которая совсем не характерна для диagenетических явлений.

Думаю, что именно так могут отражаться в процессах конкрециообразования колебания климатических обстановок (сезонные или более крупные), которые, благодаря изменениям гидрогеологических или биогенных факторов, способны вызывать усиление или ослабление поступления Fe и Mn в осадок. В этом отношении обратные пересчеты содержания Fe и Mn в конкрециях на осадок, использованные И.И. Волковым [Волков, Севастьянов, 1968], как мне кажется, не решают проблемы периодичности процессов конкрециообразования.

Минералогический состав конкреций исследован слабо. По мнению Н.М. Страхова [Страхов и др., 1968], железо и марганец находятся в конкрециях исключительно в окисных формах. Эмпирическая формула соеди-

нений марганца меняется от MnO до MnO_2 , последний присутствует почти во всех образцах. Дефицит кислорода по отношению к минералу MnO_2 обнаруживается почти во всех образцах, и это указывает на присутствие в конкрециях двух валентностей марганца (Mn^{+2} и Mn^{+4}). Этот дефицит O_2 подтверждает представления А.А. Безбродова и В.Н. Еремеева [1993] о понижении содержания кислорода над границей восстановительной зоны и о существовании в нижней части слоя окислительной зоны сосуществования кислорода и сероводорода.

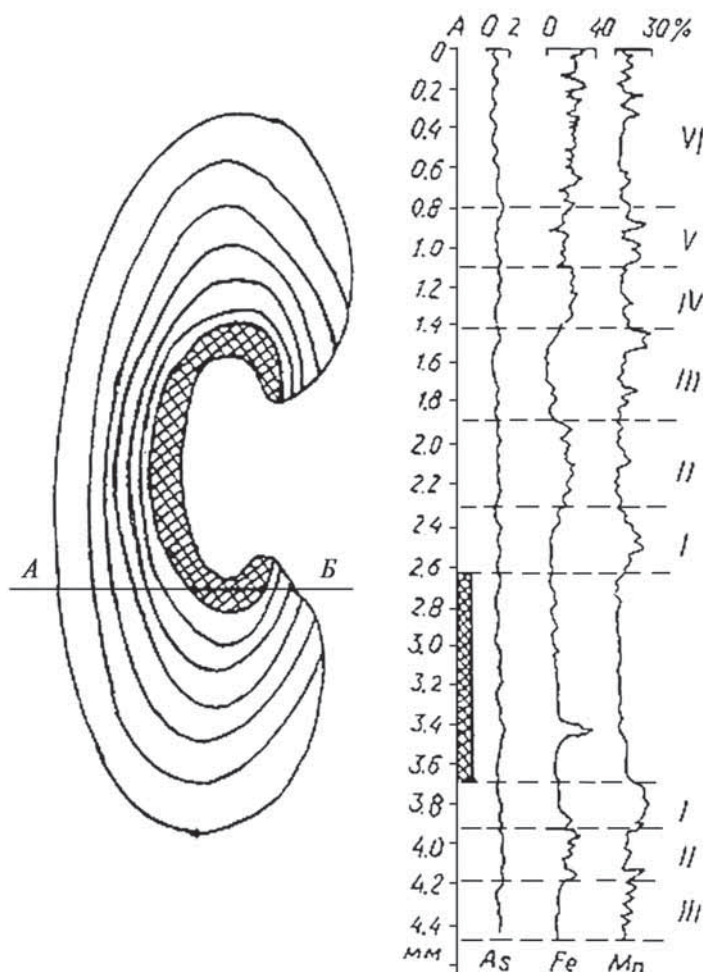


Рис. 2.5. Распределение металлов в инкрустациях раковин *Modiolaphaseolina* в Каламитском поле [Шнюков, 1973]

А–Б – анализируемый разрез; I–VI – зоны обрастания

Распространение Mn^{+2} , по мнению Н.М. Страхова [Страхов и др., 1968], свидетельствует о присутствии псиломелана. Кроме того, дефицит кислорода может быть обусловлен присутствием гидратированных солей марганцевистой кислоты ($K, MnO, MnO_2 \cdot nH_2O$). По мнению Л.Е. Штеренберга и др. [1977], подкрепленному рентгеновскими данными, в конкрециях часто присутствует карбонат марганца. Наряду с гидроокислами и карбонатами Mn распространены окислы железа – гетит, гидрогетит, лимонит и окислы железа сложного состава.

Химический состав железо-марганцевых конкреций Черного моря исследовался многими учеными (Я.В. Самойловым, А.Г. Титовым, В.Ф. Севастьяновым, И.И. Волковым, Н.М. Страховым, Е.Ф. Шнюковым, и др.). Было установлено, что по химическому составу черноморские конкреции существенно отличаются от глубоководных железо-марганцевых образований. К сожалению, химически опробован оказался только верхний горизонт конкреций, и в нашем распоряжении нет данных, позволяющих оценить химический состав двух нижних пластов.

В верхнем пласте конкреций (табл. 2.1) общее содержание железа колеблется от 18,24 и до 29,33%, в 3–4 раза превышая содержание марганца (0,70–13,95%).

Большой интерес представляет поведение элементов-примесей в железо-марганцевых конкрециях верхнего продуктивного пласта. По данным И.И. Волкова и В.Ф. Севастьянова [1968], уточненных Н.М. Страховым [Страхов и др., 1968], наряду с главными компонентами конкреций (железо и марганец) в них концентрируются малые элементы – Co, Ni, Cu, Mo, Pb ; в меньшей степени накапливаются V, W, Si , и совсем не накапливаются Ti, Cr, Zr .

Любопытно, что в этом списке наиболее активными являются те элементы, которые, по данным Н.М. Страхова и др. [1968], обычно присутствуют в глубоководных конкрециях и прочно ассоциируются с марганцем. Элементы группы железа либо слабо проявляют себя, либо отсутствуют совсем.

Таким образом, соединения марганца сорбируют свой собственный набор элементов-примесей, тогда как железо остается без элементов-спутников.

Не менее ярко различается поведение железа и марганца в конкрециях, расположенных на разных глубинах.

По данным, приведенным в табл. 2.1, в 15 станциях опробования В.Ф. Севастьянова и И.И. Волкова [1965] мы попытались оценить связь величин содержания конкрециеобразующих элементов с глубиной залегания конкреций. В результате получилась диаграмма, изображенная на рис. 2.6 (А, Б).

Таблица 2.1. Химический состав конкреций Черного моря [Страхов и др., 1968]

№ станции	Глубина	Fe		Mn	Mn/Fe	P	Ti	C _{орг.}	V	Cr	Ni	Co	Cu	Mo	W	Zr
		%														
3	87	23,16	6,95	0,30	0,88	0,11	-	179,2	22,0	244	79	57,5	21	40	-	-
4	97	23,00	7,37	0,32	0,87	0,09	0,9	196,0	14,0	393	90	47,0	21	40	66,6	-
5	106	22,21	8,14	0,36	0,92	0,14	0,7	140,0	24,0	338	94	46,0	17	32	37,0	-
6	114	25,98	5,77	0,32	1,14	0,09	0,7	179,2	24,0	204	90	25,0	15	40	52,0	-
7	124	32,94	2,28	0,07	1,43	0,08	0,6	196,0	18,0	110	71	22,0	7	40	37	-
11	98	21,99	9,80	0,44	0,85	0,09	0,8	196,0	15,0	495	94	51,0	25	40	-	-
12	109	20,84	10,17	0,49	0,85	0,10	0,7	196,0	25,0	471	94	54,0	25	40	-	-
15	123	29,69	6,52	0,22	1,23	0,085	0,5	196,0	14,0	259	90	34,0	23	41	-	-
16	132	23,14	10,70	0,46	1,01	0,08	0,5	196,0	20,0	283	118	39,0	25	40	-	-
23	87	29,33	5,37	0,18	1,31	0,09	-	196,0	18,0	196	82	31,0	13	40	-	-
32	91	34,25	1,47	0,04	1,59	0,10	-	168,0	24,0	32	39	19,0	8	40	-	-
34	128	36,56	?	0,04	1,44	0,08	-	235,3	27,0	18	40	13,0	10	44	-	-
37	140	34,26	2,83	0,08	1,38	0,09	-	235,3	29,0	110	82	14,0	12,	40	-	-
41	110	18,24	13,95	0,76	0,83	0,10	-	140,0	12,0	574	98	51,0	41	40	-	-
47	92	22,80	9,57	0,41	0,81	0,095	-	140,0	17,0	519	94	54,0	17	40	-	-
Среднее		26,62	6,79	0,25	1,10	0,035	0,77	178,3	20,4	314	83,6	35,9	18,46	39,8	48,15	-
Кларки элементов		3,33	6,7·10 ⁻²	7,32	7,7·10 ⁻²	0,45	-	1,3·10 ⁻²	1·10 ⁻²	9,5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	5,7·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	-

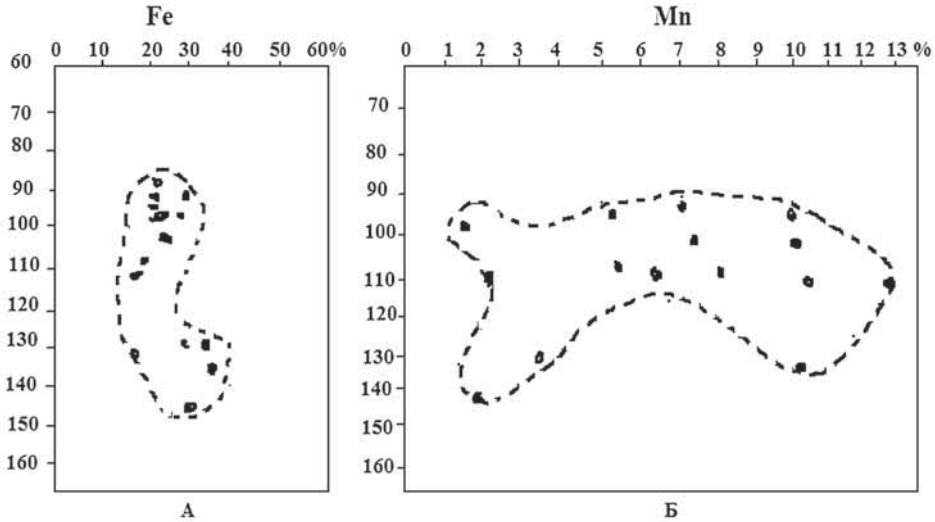


Рис. 2.6. Распределение железа и марганца в конкрециях Каламитского поля по глубинам залегания: А – железо; Б – марганец

Очевидно, что содержание Fe в конкрециях очень сильно зависит от глубины опробования. Так, 15 изученных проб распределяются в интервале 17–35% Fe, причем с увеличением глубины отчетливо возрастает содержание общего железа. Коренным образом отличается распределение Mn; содержание этого металла изменяется в широких пределах на одних и тех же уровнях. Так, например, на уровне 90 м содержание марганца колеблется от 1,2% до 8,5%, на уровне 100 м – от 2 до 10,2%. В целом, наиболее благоприятной для повышенных концентраций этого элемента является глубина от 85 до 140 м.

Такое *контрастное* поведение главных конкрециеобразующих компонентов совершенно необъяснимо с точки зрения их перемещения из одного слоя в другой.

По-другому может быть интерпретирован и главный аргумент сторонников диагенетического происхождения черноморских конкреций – соотношение главных форм концентрации железа и марганца в восстановленном и окисленном прослойках фазеолиновых илов.

По результатам изучения 15 станций Каламитского поля, В.Ф. Севастьяновым и И.И. Волковым [1965] была построена геохимическая картина, представленная в табл. 2.2.

В разрезе современных мелководных отложений фазеолиновых илов, слагающих Каламитское поле конкреций, довольно четко выделяется верхняя часть. Вблизи раздела дно – морская вода обычно располагается тонкий пласт окисленных илов, мощностью от 1–2 до 5 см; он окрашен в бурые и рыжие тона, с ржавыми пятнами окисного железа. Нижняя граница этого слоя неровная, благодаря чему его мощность то увеличивается, то уменьшается, вплоть до минимума (около 1 см). В этой зоне окисления, по данным В.Ф. Севастьянова и И.И. Волкова [1965], широко распространен

четырёхвалентный марганец и трехвалентное железо, а закисное железо и двухвалентный Mn здесь полностью отсутствуют. Именно на кровле этого тонкого слоя разбросаны инкрустированные окислами раковины *Modiola phaseolina*.

Таблица 2.2. Коэффициент «перераспределения» Fe и Mn между окисленной и восстановительной зонами отложений [Севастьянов, Волков, 1965]

№ станции	Fe валовое			Fe реакционноспособное			Mn		
	Окисленный слой ила	Восстановленный слой ила	Кк	Окисленный слой ила	Восстановленный слой ила	Кк	Окисленный слой ила	Восстановленный слой ила	Кк
1	5,97	3,71	1,6	–	–	–	0,42	0,040	10,5
2	4,20	3,48	1,2	2,01	1,32	1,5	0,10	0,025	4,0
3	4,34	3,76	1,2	–	–	–	0,15	0,035	4,3
4	4,79	3,92	1,2	–	–	–	0,025	0,050	5,0
5	4,44	3,71	1,2	–	–	–	0,19	0,040	4,8
6	5,02	3,88	1,3	6,61	1,34	4,9	0,15	0,015	10,0
7	10,23	3,79	2,7	6,59	2,34	2,8	0,42	0,035	12,0
8	4,7	3,18	1,5	–	–	–	0,17	0,035	4,9
9	5,28	3,72	1,4	–	–	–	0,35	0,040	8,8
23	5,71	3,99	1,4	3,58	1,09	3,3	0,32	0,030	10,7
31	4,62	3,85	1,2	1,99	1,00	2,0	0,15	0,035	4,3
32	4,32	3,79	1,1	–	–	–	0,40	0,035	11,5
40	4,65	3,27	1,4	2,93	1,31	2,2	0,84	0,065	13,0
41	4,90	3,10	1,6	3,72	0,66	5,6	0,43	0,060	7,2
43	5,14	3,33	1,5	2,18	0,94	2,3	0,93	0,050	18,6
44	6,19	3,62	1,7	3,29	0,87	3,8	0,47	0,045	10,4
47	6,41	3,60	1,8	3,28	0,90	3,6	0,33	0,045	7,3
49	5,58	3,80	1,5	5,25	0,99	5,3	0,32	0,030	10,7
50	4,34	3,81	1,1	2,42	1,19	2,0	0,54	0,040	13,5
Средн.	5,30	3,64	1,4	3,64	1,16	3,2	0,36	0,040	9,0

Примечание: Кк – коэффициент обогащения

Ниже располагается слой полужидкого ила серого и зеленовато-серого цвета. Его мощность колеблется от 5 до 20 см. Здесь полностью исчезают соединения Mn^{+4} и Fe^{+3} , и получают распространение восстановленные формы этих металлов; в связи с этим в илах часто появляются черные пятна гидротроилита.

Как утверждали сторонники диагенетической гипотезы конкрециообразования [Севастьянов, Волков, 1965; Волков, 1968; Страхов, 1968], и железо, и марганец поступали в окисленный слой и в железо-марганцевые конкреции снизу – из восстановленного слоя осадков, вместе с иловыми водами. Главным аргументом в пользу диагенетического происхождения железо-марганцевых конкреций Черного моря послужили результаты определения содержаний валового железа и марганца, а также форм нахождения железа в восстановленном и окисленном слоях верхнего горизонта осадков (см. табл. 2.2.)

Поскольку геохимикам хорошо известно, что двухвалентное железо и марганец прекрасно мигрируют в водных растворах и, сравнивая данные табл. 2.2 между собой, В.Ф. Севастьянов и И.И. Волков [1965], а позднее И.И. Волков и В.Ф. Севастьянов [1968] и Н.М. Страхов и др. [1968] сделали возможный, но не единственно правильный вывод: «... обогащение одними и теми же элементами (Fe и Mn) окисленного слоя объясняется диффузионными потоками снизу вверх Fe^{+2} и Mn^{+2} , находящиеся в иловом растворе осадков восстановленной зоны...» [Страхов, 1960, с. 98].

Однако, если изменить масштаб исследований и попытаться взглянуть на тонкий слой черноморских железо-марганцевый конкреций с самых общих позиций, возникают сомнения в правильности этого вывода.

Действительно, в табл. 2.3 сделана попытка рассмотреть отношение Mn/Fe с общих позиций, используя средние содержания этих элементов в водах Мирового океана, Черного моря, в железо-марганцевых конкрециях и в подстилающих осадках окисленного тонкого слоя осадков, залегающего ниже пласта восстановленных илов. Особое место в этих оценках занимают современные и древние отложения Черного моря.

Анализ данных (см. табл. 2.3) приводит к интересному выводу. Оказывается, что главный «донор» химических элементов – восстановительный слой фазеолиновых илов по величине отношения железа к марганцу (5–52) является более близким к подстилающим его древним отложениям Черного моря (70–142), чем к перекрывающему его слою окисленных осадков (14,7–16,56) или к водам морей и океанов (5,0–12,8).

Очевидно, проблему происхождения железо-марганцевых конкреций Каламитского поля следует решать не только на основе сравнения результатов химических анализов, но и сопоставляя между собой геологические, гидрохимические, биохимические и литологические данные.

В первую очередь хотелось бы получить ответ на следующие вопросы.

1. Почему все известные проявления ЖМК в Черном море располагаются на глубинах 120–140 м в кислородной зоне шельфа?

2. Как объяснить, что ЖМК Каламитского поля представляют собой инкрустации железо-марганцевого материала на раковинах, причем в большинстве случаев он наслаивается на раковины сверху?

3. Почему в инкрустациях слойки, обогащенные железом и марганцем, чередуются?

4. Почему скопления ЖМК обнаруживаются на поднятиях (валах) и отсутствуют в смежных с ними впадинах?

5. Почему поле каламитских ЖМК в плане имеет подковообразную форму, располагающуюся параллельно берегу залива?

6. Отчего концентрация железа в конкрециях увеличивается от мелководья к глубинам, а марганец сохраняет высокие концентрации в определенном интервале глубин водоема (от 85 до 140 м)?

7. Почему марганец ассоциируется с повышенными содержаниями Co, Ni, Cu, Mo, P, а железо практически не содержит элементов-спутников??

8. Отчего по величине отношения Fe/Mn восстановительный пласт фазеолиновых илов близок к более древним отложениям, (древнечерноморским и новоэвксинским илам), а окисленный слой, подстилающий ЖМК, да и сами конкреции, по этой величине более близки к морским водам?

Думаю, что ответы на все эти вопросы смогут существенно поколебать гипотезу диагенетического происхождения ЖМК Каламитского поля.

Таблица 2.3. Соотношение железа и марганца в водах морей и океанов, в конкрециях и подстилающих их осадках

Вид исследования	Среднее содержание		Fe/Mn	Автор, год
	Fe	Mn		
Среднее содержание растворенных металлов в водах океанов	1·10 ⁻⁶ %	2·10 ⁻⁷ %	5,0	Виноградов, 1969
Среднее содержание в океанских водах (раствор—взвесь)	0,028 мг/л	0,016 мг/л	1,75	Гордеев, 2012 Bruland, Lohan 2004
Среднее содержание во взвеси окисленного слоя вод в Черном море	9 мкг/л	0,7 мкг/л	12,8	Митропольский и др., 1982
Среднее содержание в конкрециях Каламитского поля	26,62%	6,79%	3,92	Страхов и др., 1968
То же, но позднее	26,6%	6,79%	3,92	Митропольский и др., 1982
Среднее содержание в окисленном слое осадков	7,27%	0,49%	16,56	Севастьянов, Волков, 1965
То же, но позднее	7,37%	0,49%	14,7	Волков, Севастьянов, 1968
Среднее содержание в подстилающем его восстановленном слое осадков	8,64%	0,04%	91	Севастьянов, Волков, 1965
То же, но позднее	5,03%	0,05%	100,6	Волков, Севастьянов, 1968
Среднее содержание в подстилающих осадках Черного моря				Митропольский и др., 1982
а) в современных	3,29%	0,048%	70	—«—
б) в древнечерноморских глинистых	3,44%	0,064%	73	—«—
1) сапропелевых	3,45%	0,044%	78	—«—
2) глинистые и глинисто-известковые	3,43%	0,051%	97	—«—
3) в новоэвксинских	4,14%	0,079%	142	—«—

Прежде всего, обращает на себя внимание то, что на украинском шельфе, к которому принадлежит и Каламитское поле железо-марганцевых конкреций, отсутствует сероводородное заражение, столь типичное для более глубоких областей Черного моря. Не вызывает сомнения, что это связано с трансгрессией морских вод, затопивших шельф, и благодаря этой экспансии разделившей кислородную и сероводородную зоны так, как это показано на рис. 2.7. Следует иметь в виду, что глубины 95–120 м характерны, как это неоднократно подчеркивал Е.Ф. Шнюков [1973, 2004], и для всех других ЖМК проявлений Черного моря. Иначе говоря, во всех случаях выявляется связь конкрециеобразования с зоной преимущественного развития кислорода.

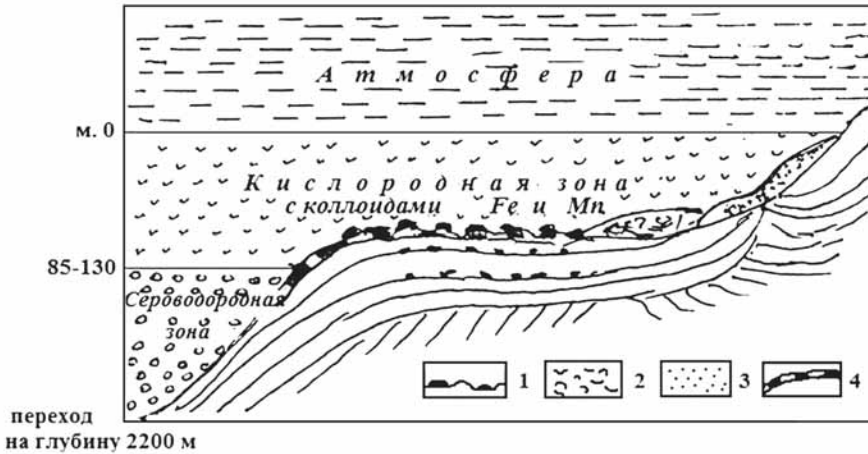


Рис. 2.7. Трансгрессивное залегание кислородосодержащего слоя на шельфе Каламитского залива
1 – железно-марганцевые конкреции; 2 – ракушечники; 3 – пески побережья; 4 – илы, подстилающие конкреции

Закономерности распространения кислорода в морях и океанах рассматривались в работах В.И. Вернадского, В.М. Гольдшмита, А.Е. Ферсмана, Х. Ваттенберга (H. Wattenberg), А.З. Даунинга (A.Z. Downing), К.Ф. Трендейла (C.A. Trendale), Б.Н. Питкович (B.N. Pitkowich), С.В. Бруевича, В.А. Скопинцева, А.П. Виноградова, Р. Хорна, Н.М. Страхова, В.Н. Иваненкова, О.К. Бордовского и др.

Было установлено, что кислородом всегда обогащены верхние зоны морей и океанов, что объясняется «кислородным дыханием водных масс»: в теплое время года вода отдает O_2 в атмосферу, в холодное – поглощает кислород из воздуха.

Большую роль в распределении кислорода в воде играют климатические зоны – вода в приполярных широтах всегда содержит избыток кислорода, тогда как в низких широтах и в тропиках количество растворенного кислорода в морской воде уменьшается. Очень большую роль в перераспределении кислорода играют поверхностные течения, которые переносят огромные массы O_2 .

Наконец, планктон, развитый вблизи поверхности водоемов, вносит свой вклад в газовый режим вод: фитопланктон поглощает углекислоту и выделяет кислород, а зоопланктон совершает обратный цикл, поглощая O_2 и выделяя CO_2 .

Согласно расчетам В.Н. Иваненкова и О.К. Бордовского [1979], количество кислорода, выделяемого фитопланктоном при «кислородном дыхании», в 3 раза превышает объем его биомассы.

Как было показано нами в предыдущей главе, в балансе поступления кислорода в водоемах черноморского типа определяющую роль играют: «дыхание» водной массы, морские течения и деятельность фитопланктона.

Характерно также, что деятельность рек как переносчика кислорода с суши в Мировой океан, оказывается ничтожной.

Имеются все основания считать, что кислородная зона Каламитского залива была с избытком насыщена кислородом, так как к перечисленным выше факторам концентрации O_2 здесь присоединяются еще две причины.

Западнее поля ЖМК, в пределы украинского шельфа врывается мощное антициклональное поверхностное течение, с юга оно огибает Крымский п-ов и в районе мыса Сарыч и мыса Херсонес раздваивается, и его южная ветвь, двигаясь в широтном направлении, огибает северо-западный шельф, направляясь к берегам Болгарии и Румынии, а северная, двигаясь вдоль западного Крыма, проходит вдоль берегов Украины, и поворачивая, на юг воссоединяется с основным круговоротом. Каламитское поле находится на восточной периферии крымской ветви этого течения.

Кроме течений, несущих кислород, в районе поля развития конкреций широким распространением пользуются подводные луга водорослей зоостера, а западнее, между двумя ветвями течений, на шельфе, располагается огромное поле водорослей филлофора [Зернов, 1934]. Как известно, водоросли выделяют большое количество кислорода, поглощая углекислоту, т. е. действуют так же, как фитопланктон.

Как показали Б.А. Скопинцев и Т.П. Попова [1968], с речным стоком марганец поступает в Черное море в виде гидратированной двуокиси $MnO(OH)_2$. В сероводородной зоне он переходит в хорошо растворимую двухвалентную форму. Л.И. Рожанская [1974] провела эксперименты по накоплению бурными водорослями *Cystoseira bargata* двух- и четырехвалентного марганца. Оказалось, что в среде с нормальным содержанием кислорода эти водоросли активно накапливают и двух-, и четырехвалентные формы марганца. Напротив, в сероводородной среде Mn^{+2} накапливается более интенсивно чем Mn^{+4} .

В состав морского планктона, помимо одноклеточных водорослей, входит также бактериопланктон и, в первую очередь, нитчатые цианобактерии.

Как известно [Заварзин, 2003], некоторые из них (*Gallionella* и *Leptothrix*) способны окислять железо в кислородных средах.

Совершенно уникальный эксперимент по бактериальному осаждению марганца провел Г.А. Заварзин [1964]. Поместив чашки Петри в морскую воду с растворенным в ней Mn^{+2} , он внес в раствор культуру бактерий *Mycroplana dimorpha* Gray et Thornton. Через несколько суток на дне сосудов появились округлые коллоидные стяжения Mn^{+4} , причем эти стяжения беспорядочно покрывали дно сосудов.

Тогда экспериментатор поместил в те же сосуды карбонатные раковины природных моллюсков *Macoma baltica* (L.), широко распространенных в заливах Балтийского моря, которые мало отличаются от развитых в Каламитском заливе раковин *Modiola phaseolina*. Последующее изучение распределения марганцевых коллоидов, выпадающих из воды, показало, что они отчетливо тяготеют к раковинам моллюсков.

Г.А. Заварзин [1964] предполагал, что на поверхности раковин, между вырабатываемыми моллюсками карбонатами и растворенным в воде $MnCl_2$ идет реакция: $MnCl_2 + CaCO_3 = MnCO_3 + CaCl_2$, а так как, согласно растворимости $MnCO_3 (10^{-10})$ и $CaCO_3 (10^{-8})$, реакция сдвинута вправо, на стенках раковин должны накапливаться $MnCO_3$ и $CaCl_2$.

Представляется, что объяснение этого явления проще. Как показал Ф.В. Чухров [1953], ссылаясь на исследования В.М. Гортикова и др. [1936], коллоиды карбонатов кальция имеют положительный заряд и, следовательно, будут притягивать к себе отрицательно заряженные коллоидальные сгустки окислов Mn.

Нельзя также не отметить, что если марганец в форме Mn^{+4} образует отрицательно заряженные коллоиды, то железо (Fe^{+3}), окисляясь, формирует положительно заряженные частицы. Это объясняет последовательность отложения окислов конкреционного материала на раковинах, доказанного Е.Ф. Шнюковым. Таким образом, работа Г.А. Заварзина [1964] показывает возможность бактериального осаждения окислов марганца из морской воды и объясняет парагенез окислов с раковинами устриц.

Не вызывает сомнения, что зона Каламитского поля периодически существенно обогащалась растворенным в воде кислородом.

Исследованием закономерностей размещения кислорода в толще кислородной зоны центральной части Черного моря занимались Б.А. Скопинцев, И.М. Книпович, И.И. Волков, П. Мюррей (P. Murray), А.А. Безбородов и др. Особенно большую работу в этом направлении выполнили А.А. Безбородов и В.И. Еремеев [1993]. Долгое время, благодаря неточности определения кислорода, считалось, что на критических глубинах кислород резко сменяется сероводородом, и эта граница соответствует глубинам 180–200 м. Именно на этих представлениях В.Ф. Севастьянов и И.И. Волков [1965], а затем и многие другие геологи, исследовавшие железо-марганцевые конкреции, построили свои представления о быстром окислении Fe и Mn, поступавших из илов, и их преобразовании в коллоидные сгустки, оседавшие в виде стяжений.

Применение аргонового метода определения кислорода [Безбородов, Еремеев, 1993], который помог изолировать кислород морской воды от кислорода воздуха в контейнерах, позволило внести принципиальные коррективы в эти представления. Оказалось, что основная масса кислорода концентрируется в верхних 60–80 м глубинах, как это показано на графике рис. 2.8, характеризующем поведение кислорода на трех станциях, расположенных в западной части Черного моря. Между верхней границей распространения сероводорода и примыкающей к поверхности моря зоной с высокой концентрацией кислорода, существует область в 10–25 м мощности, где содержание кислорода минимальное.

Благодаря выявленной закономерности, очень большие сомнения вызывает предположение об образовании коллоидов Fe и Mn на границе зоны окисления и распространения сероводорода.

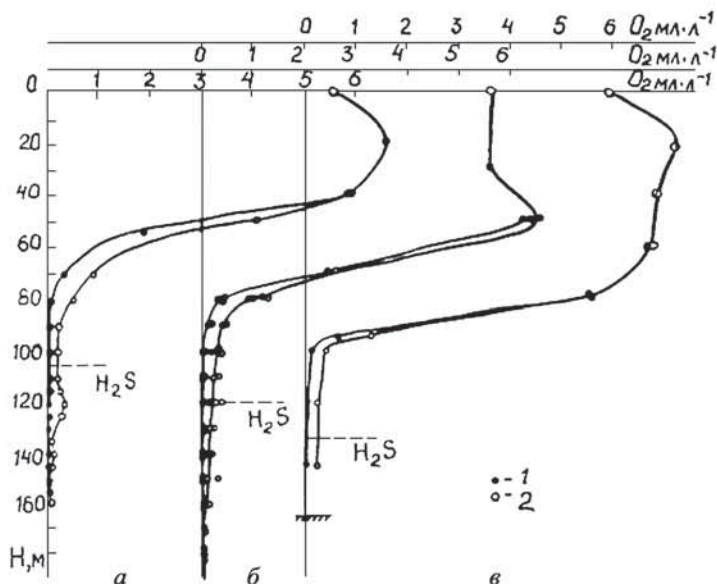


Рис. 2.8. Распределение кислорода в зоне окисления западной части Черного моря [Безбородов, Еремеев, 1993] станций: а – 4356; б – 4363; в – 4339. 1 – определение содержаний O_2 с аргоном; 2 – традиционным методом без аргона

С 1960-х годов наши представления о геохимии железа и марганца в зоне окисления Черного моря существенно изменились. Как уже упоминалось, в работах Е.Ф. Шнюкова и А.А. Дроздовской [1989] и А.А. Дроздовской [1999] и др. была сделана перспективная попытка компьютерного моделирования водной и газовой системы Черного моря, с учетом 147 слагающих ее компонентов. В результате этого исследования в водах Черного моря выделены 5 зон или, как называют их сами авторы, 5 «этапов». Было показано, что окислительная верхняя зона морского бассейна распадается на три части.

1. На устойчиво окислительном этапе ($Eh +0,88$) в самой верхней части окислительной зоны главным фактором системы является кислород. В этой части водной массы окисление металлов приводит к возникновению высших форм валентности марганца и железа (Mn^{+4} , Mn^{+6} , Fe^{+3}). Они образуют *коллоидные* сгустки, которые увеличиваются в размерах благодаря разным зарядам (положительного у железа и отрицательного у марганца).

2. Ниже располагается переходный этап (Eh от $+0,86$ до $+0,54$), сверху ограниченный изменением плотности воды, а снизу – верхней границей сероводородной зоны.

Здесь, если количество растворенного Mn^{+2} превысит концентрацию 10^3 г-моль/кг H_2O , он в виде трехвалентного иона выпадает в осадок, тогда как трехвалентное железо останется в растворе. В этом случае марганец может осаждаться в виде полуторных гидроксидов, сопутствующих с растворенным трехвалентным железом.

Если количество растворенного марганца ниже критической величины 10^{-3} моль/кг H_2O , то он может в растворенном виде сосуществовать с растворенным Fe^{+3} .

На рубеже нижележащей сероводородной зоны господствуют растворенные формы Mn и Fe.

Моделирование позволяет считать, что в целом для окислительных обстановок Черного моря характерно образование окисных *коллоидов* железа и марганца. Этот вывод, как было показано нами в главе 1, подтверждается данными Д.В. Спенсера и П.Ж. Бривера [Brewer, Spenser 1964, Spenser et al., 1972], а также А.Ю. Митропольского, А.А. Безбородова и Е.Н. Овсяного [1982], исследовавших поведение Mn и Fe в толще окисленных и сероводородных вод различных районов Черного моря.

Распределение взвеси и связанных с ней химических элементов в Черном море исследовали Д.В. Спенсер [Spenser et al., 1972], Е.М. Емельянов, Э.Г. Тримонис и К.М. Шимкус [1975], А.Ю. Митропольский и др. [1982], А.А. Безбородов и В.Н. Еремеев [1983]. К сожалению, большинство исследователей использовали для определения рубежа O_2/H_2S только литературные данные. Исключение составляют наблюдения А.А. Безбородова и В.Н. Еремеева, которые при исследовании закономерностей размещения взвеси марганца и железа в черноморских водах опирались на собственные определения нижней границы зоны развития кислорода.

А.А. Безбородов и В.Н. Еремеев [1993] на основе изучения нескольких станций, расположенных в западной части черноморского бассейна, установили чрезвычайно важные закономерности поведения взвеси железа и марганца. Полученные ими данные представлены в табл. 2.4; на их основе составлены графики, изображенные на рис. 2.9. Очевидно, что максимальные количества общей взвеси оседают на границе развития кислорода и сероводорода, а ниже, на глубине 300 м возникает, по-видимому, второй максимум. Любопытно, что при движении сверху вниз в толще воды наблюдаются два максимума количества общей взвеси. Верхний максимум образуется за счет широчайшего развития коллоидов марганца, а нижний, менее ярко выраженный, образуется в результате накопления коллоидов железа. Эта закономерность может служить иллюстрацией теоретически выведенного положения К. Краускопфа [1963] о том, что при возникновении кислородной среды и наличии в растворе восстановленных форм марганца и железа первым всегда окисляется марганец, а только затем – железо.

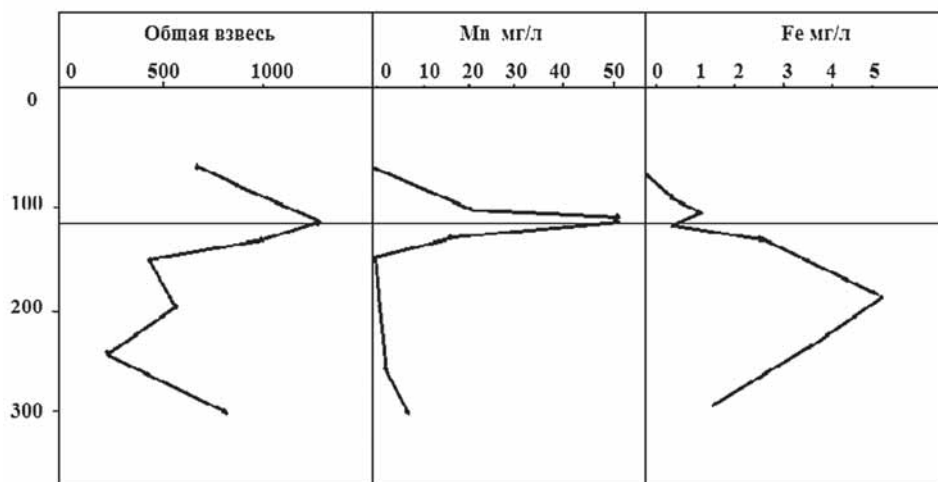
В отличие от пелагических частей запада Черного моря, зона Каламитского залива оказалась лишена границы сероводород–кислород, и кислородсодержащие воды моря здесь контактировали непосредственно с восстановленными илами фазеолиновой зоны; мощность кислородной зоны здесь соответствовала глубине залива, т. е. не превышала 90–140 м.

Таблица 2.4. Распределение Mn и Fe на станции 4271 (43°20' с.ш. и 32°11') летом 1984 г. в Черном море [Безбородов, Еремеев, 1993]

Горизонт, м	Общая взвесь, мг/л	Fe, %	Fe, мг/л	Mn, %	Mn, мг/л
75	752	0,06	0,45	0,043	0,31
100	901	0,082	0,74	2,37	21,30
110	1250	0,081	1,02	4,08	51,00
120	1010	0,075	0,75	1,85	18,50
160	453	0,581	2,61	0,108	0,49
200	572	0,748	5,02	0,066	0,44
250	209	0,432	3,05	0,186	1,82
30	830	0,214	1,78	0,143	0,12

Примечание: граница сероводорода – на глубине 120 м, максимум мутности – 110–120 м.

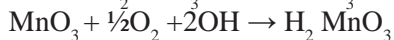
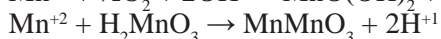
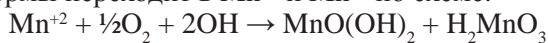
Станция летом 1984 (43°29' с.ш. и 32°11' в.д.)
граница сероводорода - 120 м, max мутности - 110-120 м



Примечание: ——— - граница сероводородного заражения

Рис. 2.9. Закономерности распределения общей взвеси, а также коллоидного марганца и железа на окислительно-восстановительном рубеже в западной части Черного моря [Безбородов, Еремеев, 1993]
1 – железо-марганцевые конкреции; 2 – ракушечник; 3 – пески у берега; 4 – восстановленный слой ила

В таких условиях, под влиянием кислорода, марганец из двухвалентной формы переходит в Mn^{+4} и Mn^{+6} по схеме:



Помимо солей марганцевых кислот, марганец в высших формах валентности образует коллоидные флоккулы, которые, обладая отрицательным зарядом, адсорбируют значительное количество Ca, а также

коллоидные Ni, Mo, Cu, Pd и другие коллоидные положительно заряженные элементы-примеси. Часть этих сложных коллоидных сгустков медленно опускалась на дно и адсорбировалась положительно заряженными раковинами *Modiola*.

Ближе ко дну располагалась зона окисления железа, которое из двухвалентной формы переходило в Fe^{+3} , гидролизировалось и формировало положительно заряженные коллоидные сгустки. Часть их образовывала с марганцевыми коллоидами сложные флоккулы, а другая часть оседала на поверхности формирующихся инкрустаций (конкреций), но после того, как на них формировались слойки из ранее осевших отрицательно заряженных коллоидов марганца.

В связи с тем, что коллоиды железа, опускаясь на дно водоема, проходили довольно короткий путь от своего возникновения и до захоронения, они не успевали извлечь из воды обычный для них набор элементов-примесей (Cr, V, Zr, Ti и др.).

Несмотря на ограниченное количество кислорода у дна, верхняя часть фазеолиновых илов, сохранявших восстановительную среду и содержащих множество сульфидных включений (гидроториолит, пирит и др.), подвергалась окислению. В результате воздействия кислорода на поверхность осадков, формировалась зона окисления – прерывистая пленка мощностью от 2 до 5–7 см. Эта подводная зона окисления, по-видимому, не была непосредственно связана с формированием ЖМК и, вероятно, распространялась и за пределы Каламитского поля.

Что касается сгустков и пятен железо-марганцевых оксидов, то они могли образовываться в результате осаждения коллоидных сгустков из воды или за счет окисления сульфидов, широко распространенных в нижележащих фазеолиновых илах. Подпитывалась ли зона окисления растворами, содержащими Fe^{+2} и Mn^{+2} снизу, как это предполагали И.И. Волков, В.Ф. Севастьянов и Н.М. Страхов, оценить трудно; для доказательств этого положения нужны сравнительные геохимические исследования внутри Каламитского поля ЖМК и за его пределами.

Особого внимания требует объяснение периодичности осаждения железа и марганца в водах окисленного слоя Каламитского залива. Эта периодичность процесса четко отражается в сложном строении инкрустаций раковин моллюсков.

Как было показано выше, в инкрустациях на раковинках модиол зафиксировано последовательное осаждение слойков железа и марганца. Причина усиления то одного, то другого процесса накопления, возможно, объясняется сезонностью этих процессов

Сезонный характер образования скоплений общей взвеси и коллоидных максимумов в окислительной зоне черноморского водоема был показан А.А. Безбородовым и В.Н. Еремеевым [1993], которые опробовали близко расположенные станции в разное время года; их данные приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5. Распределение взвешенных Mn и Fe в окислительном слое вод Черного моря, по [Безбородов, Еремеев, 1993]

Пробы лета, 1984				Пробы осени, 1989				Пробы весны, 1993			
Глубина, м	Общая взвесь, мкг/л	Mn, мкг/л	Fe, мкг/л	Глубина, м	Общая взвесь, мкг/л	Mn, мкг/л	Fe, мкг/л	Глубина, м	Общая взвесь, мкг/л	Mn, мкг/л	Fe, мкг/л
75	752	0,31	0,45	70	1700	–	0,54	0	3110	–	1,46
100	901	21,30	0,74	90	2050	1,29	2,95	50	1350	0,14	1,32
110	1250	51,00	1,02	100	2640	2,01	2,35	70	1220	0,15	1,34
120	1010	18,50	0,75	110	1940	0,71	3,94	100	1970	0,34	1,28
<u>150</u>	<u>453</u>	<u>0,49</u>	<u>2,61</u>	<u>120</u>	<u>1970</u>	<u>1,64</u>	<u>1,86</u>	<u>130</u>	<u>1150</u>	<u>0,52</u>	<u>1,10</u>
200	572	0,44	5,02	130	2570	4,31	5,98	<u>140</u>	<u>5,98</u>	<u>140</u>	<u>1450</u>
250	209	1,32	3,05	140	2570	11,5	6,45	160	1290	1,10	4,84
300	850	0,12	1,78	160	2580	0,55	12,3				
				180	2230	8,05	0,85				
				200	1880	1,10	3,44				

Примечание: 150 – волнистое подчеркивание обозначает положение границы сероводородного заражения.

Первая точка опробования – 43°20' с. ш. и 32°11' в. д.; вторая точка – 41°56' с. ш. и 30°46' в. д.; третья точка – 44°16' с. ш. и 30°58' в. д.

При ее рассмотрении хорошо видно, что процесс коллоидообразования, характерный для западной части водоема, получает максимальное развитие весной и летом; осенью (и, по-видимому, зимой?!) он замирает. Возможно, что такая периодичность процесса связана с деятельностью планктона, усиливающейся весной и летом.

Как бы то ни было, но сезонная периодичность процессов коллоидообразования, несомненно, отражается в периодичности накопления марганца и железа в инкрустациях на раковинах модиол.

В заключение этого раздела хотелось бы отметить, что сходные обстановки осаждения марганца и железа были тесно связаны с трансгрессиями морского водоема в конце современной эпохи. Водная масса водоема трижды врывалась на территорию Каламитского залива и дважды отступала за его пределы. В кульминационные моменты трансгрессий в заливе формировались (снизу–вверх): джемагинское поле конкреций, верхнеджемагинское поле конкреций и современное скопление железомарганцевых конкреций.

Все они разделяются алевроито-глинистыми фазеолиновыми илами, литологически чрезвычайно сходными между собой.

Выводы

1. В результате трансгрессии современного Черного моря на северо-западном шельфе получили распространение отложения окисленного слоя вод; южнее, за пределами Каламитского залива, оставалась зона сероводородного заражения. Поэтому все наблюдения, выполненные в окисленном слое западной части водоема, можно использовать для объяснения процессов, происходящих в пределах Каламитского поля железо-марганцевых конкреций.

2. В разрезе отложений Каламитского залива окисленный слой фазеолиновых илов с лежащими над ним раковинами модиол с железо-марганцевыми инкрустациями принадлежат к кислородному слою вод. Подстилающие этот окисленный слой зеленовато-серые илы геохимически связаны с современными, древнечерноморскими и новоэксинскими отложениями.

3. Для того, чтобы доказать перераспределение компонентов между восстановленными осадками и зоной их окисления, совершенно недостаточно определить содержания железа и марганца и формы их нахождения в илах. Поэтому утверждение И.И. Волкова [1968] и др. о подобном перераспределении, выглядит только как *предположение*. Ему противоречит сходство величин отношения Fe/Mn (и даже некоторое накопление железа) в современных илах и в подстилающих их отложениях.

4. Для окисления и превращения в коллоидную форму Mn и Fe необходим избыток кислорода в водах. По данным А.А. Безбородова и В.Н. Еремеева [1993], наиболее высокие содержания O_2 концентрируются в верхней половине окисленного слоя вод; тогда как область, переходная к сероводородной зоне, кислородом обеднена.

5. Коллоидная взвесь в избытке появляется в верхней части кислородосодержащего слоя вод. Здесь, как и в пределах всего водоема, происходит окисление марганца до четырехвалентной формы и образование отрицательно заряженных коллоидных флоккул. Ниже в толще воды окисление захватывает железо, которое формирует гидроксидные коллоиды с положительным зарядом. Коллоиды в пределах области развития кислородной зоны опускаются на дно водоема, образуют железо-марганцевые конкреции и, возможно, входят в окисленный слой ила.

6. В процессе осаждения марганца и железа активное участие принимают железобактерии, распространение которых, по-видимому, тесно связано с развитием фито- и зоопланктона, а также прибрежных и шельфовых зарослей водорослей.

7. Сезонные колебания содержания кислорода в водах отражаются в формировании слоистости железо-марганцевых конкреций.

8. Возможно, что небольшая часть железа поступает и из восстановленного слоя фазеолиновых илов, но она не влияет на развитие главного процесса – укрупнение разнозаряженных, взвешенных в воде коллоидных частиц; их осаждение на активных поверхностях раковин моллюсков *Modiola* и формирование конкреций-инкрустаций.

ГЛАВА 3. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРЯХ И ЕГО ОСОБЕННОСТИ В ОСАДКАХ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

О ТИПАХ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ И ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДКООБРАЗОВАНИИ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Идея разделения минералов и химических элементов в процессах осадкообразования Р.Дж. Рассела (R.J. Russel), Дж. Петтиджона (J. Pettijohn), У.К. Крумбейна (W.C. Krumbein), Г. Мильнера, В.П. Батурина, И.Х. Твенхофела, В.Н. Гольдшмидта, И.А. Преображенского, А.Н. Аншелеса, А.Е. Ферсмана, Л.В. Пустовалова и многих других исследователей.

Однако конкретный процесс фракционирования элементов в ходе поступления осадочного материала в морские водоемы был впервые систематически рассмотрен в работах М.А. Глаголевой [1959, 1961] и Н.М. Страхова [1954, 1979], а также Н.М. Страхова и др. [1968].

В пределах черноморского бассейна была собрана и гранулометрически исследована взвесь крупнейших рек, впадающих в этот водоем (Дунай, Риони, Чорох, Кубань и др.). В этой взвеси по фракциям было определено содержание важнейших химических элементов (21 элемент от Zr до Zn).

Затем в современных осадках Черного моря с помощью метода абсолютных масс [Архангельский, Страхов, 1938] было изучено распределение тех же химических элементов на площади.

Выяснилось, что распределение химических элементов в осадках моря, в большинстве случаев, тесно связано с гидродинамикой водоема с одной стороны и с подвижностью элементов, зависящей от форм их нахождения во взвеси рек, с другой.

Все они распадаются на три группы. К первой группе химических элементов относятся Ti, Zr, Ge, Cr, V, занимая строго определенное место в гранулометрических рядах взвеси рек. Эти элементы не накапливаются в халистазах, но образуют скопления в наиболее гидродинамически активных частях водоема. Их поведение определяет механическое разделение устойчивых минералов.

Ко второй группе относятся Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, W, As, Se, U, P, C_{орг}, Au и Sr. Тяготея к тонким фракциям речной взвеси, они концентрируются в халистазах и не накапливаются в областях активной гидродинамики.

Наконец, к третьей группе принадлежат Pb и Zn, накапливающиеся в связи с подводной разгрузкой (термальных) вод и присутствующие в осадках в виде сульфидов. В целом складывается впечатление, что фракционирование химических элементов зависит, главным образом, от форм поступления вещества с суши и гидродинамики морских вод.

Однако это не совсем так. В рождении, разделении и осаждении химических элементов в морях и океанах принимает участие не только материал, мобилизованный на суше, но и материал, рожденный самим водоемом. Так, например, ведут себя органическое вещество и коллоиды некоторых метал-

лов. Весьма любопытно поведение органического вещества (ОВ), подробно исследованное в работах В.И. Вернадского, В.А. Успенского, Г.А. Райли (G.A. Riley), О.И. Кобленец-Мишке с соавторами, Е.А. Романкевичем и др.

Первичная продукция фитопланктона в Мировом океане оценивается в 25–70 млрд т $C_{\text{орг}}$ /год, при этом продукция, созданная фототрофами, приблизительно равна 20–30 млрд т $C_{\text{орг}}$ /год, тогда как результат окисления ОВ кислородом оценивается в 5–40 млрд т $C_{\text{орг}}$ /год.

Первичная продукция бентоса составляет 0,1 млрд т $C_{\text{орг}}$ /год. Иначе говоря, речной сток ОВ составляет 1,4–4% от органики, производимой самим Мировым океаном. Несколько возрастает роль речного стока в краевых и эпиконтинентальных морях. Так, например, по данным В.Г. Дацко [1958], в Черном море ежегодно продукция фитопланктона оценивается в 10^8 т ОВ в пересчете на сухое вещество. Ежегодный расход ОВ на минерализацию составил 86%, отложение в грунт – 11%, расходы на водообмен со смежными водоемами (Азовским и Средиземным морями) – 3%. Поступление с водами рек составляет 9% от массы биопродукции.

Таким образом, водоемы планеты сами воспроизводят огромное количество органического вещества, главным образом, планктонного генезиса.

Живое органическое вещество морей и океанов концентрируется в верхнем фотическом слое вод (до 300–500 м глубины), распределяется на площади в соответствии с циркумконтинентальной субширотной климатической зональностью и в зависимости от районов впадения рек, циркулярных течений и расположенной халистаз. Взвешенное органическое вещество образует ореол вокруг скоплений планктона.

Среди взвешенной органики Е.А. Романкевич [1977] выделяет тонко- и крупнодисперсную фракции.

Тонкодисперсная фракция имеет размеры от 0,5 до 1,6 мкм. Выделенные из морской воды, с помощью мембранного фильтра с размером пор в 0,4 мкм, органические частицы под электронным микроскопом обнаружили шарообразные и нитчатые формы, показанные на рис. 3.1. Очевидно, что они представляют собой типичные коллоидные образования, описанные в работах Ф.В. Чухрова [1955] под общим названием гумусовые коллоиды.

Чрезвычайно сложный химический состав тонкодисперсного гумуса описан А.П. Виноградов [1967], который утверждал, что в результате жизнедеятельности и посмертного разрушения планктонных организмов образуется огромное количество различных химических соединений: «...прежде всего были обнаружены разнообразные углеводы (от C^{10} до C^{18}), дегидроаскорбиновая кислота, затем очень стойкие соединения хитина и продукты его превращения, пектины и другие производные клеточных оболочек растений, полисахариды. Установлены также липиды, холестеролецитин, многие жирные кислоты – трипальметиновая, каприловая и другие, белки, аминокислоты. Кроме того, сложные соединения, например, кониферпиловый спирт, токоферол [Фроловская, Вихренко, 1966], пигменты – производные хлорофилла в виде V-, Ni-, Fe-комплексов, каротиноиды и другие пигменты водорослей, энзимы – витамины ... и многие другие соединения...» [Виноградов, 1967, с. 85].

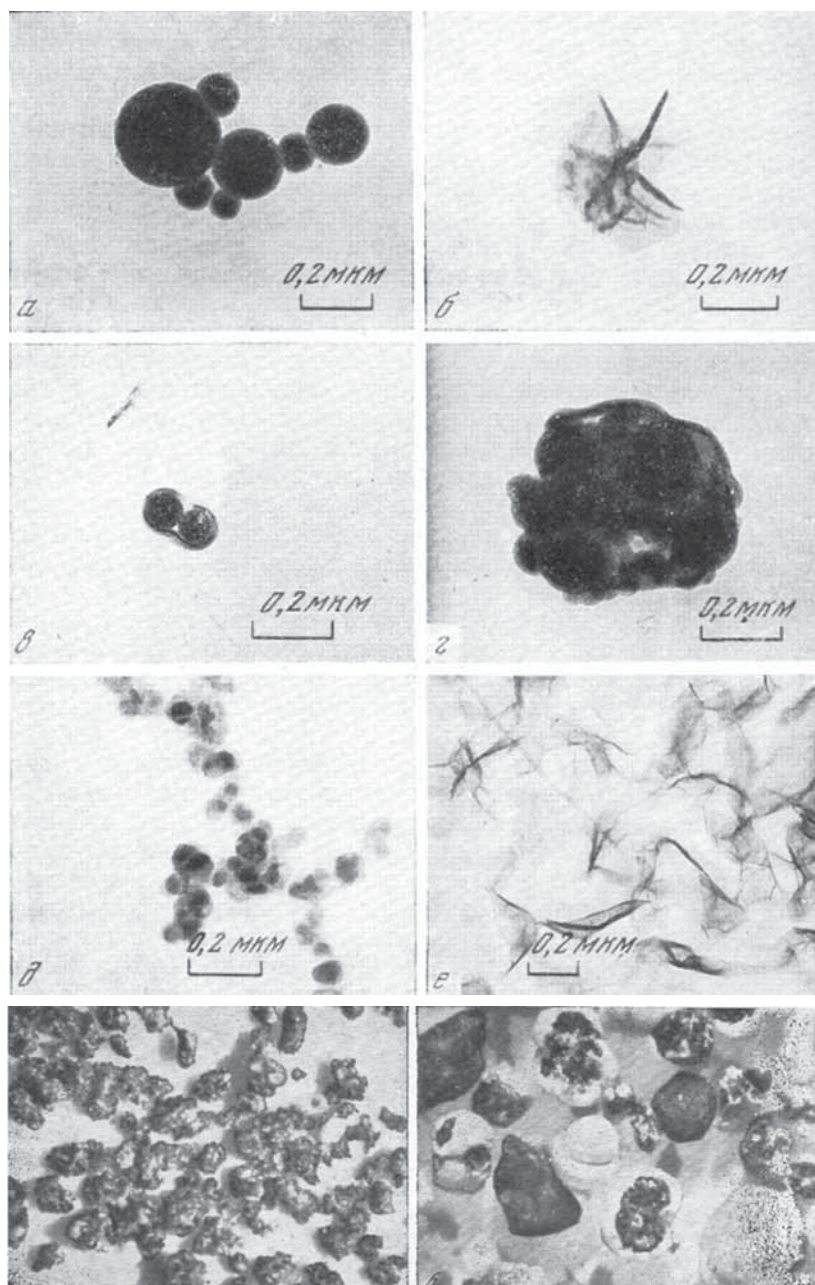


Рис. 3.1. Формы нахождения органического вещества в Тихом океане под электронным микроскопом: а – шарообразные формы; б – пластинчатые формы; в – круглые частицы с общей оболочкой; г – агрегат ОВ в осадках Уолфиш-бей (Атлантический океан); д – органо-глинистые агрегаты; е – раковины фораминифер, замещенные сульфидами, размеры частиц 0,01–0,1 мм (д, е. – [Романкевич, 1977])

Очевидно, что столь сложный биохимический состав «водного гумуса» вряд ли мог в своей коллоидной форме отличаться одним отрицательным зарядом (как это предполагал Ф.В. Чухров [1955]); скорее всего, здесь встречались как отрицательно, так и положительно заряженные частицы, что приводило к их взаимной коагуляции и образованию крупных флоккул – пеллет.

Крупнодисперсная фракция состоит из пеллет отмерших организмов фито- и зоопланктона, и их фрагментов. Размеры их колеблются от 2 до 200 мкм.

Как показал А.П. Лисицын [1983], в морях и океанах органический детрит, представленный пеллетами, отмершими организмами или их фрагментами, опускается на большие глубины или потребляется другими организмами.

При погружении вглубь вод детрит выедается микроорганизмами, окисляется и растворяется в водах; глубины 3200 м в океанах достигает только 1% органического вещества первичной продукции. Любопытно, что мелкие пеллеты обычно не опускаются ниже фотического слоя, тогда как крупные разновидности флоккул достигают больших глубин.

Распределение органического вещества в морях и океанах обычно тесно связано с тонкой глинистой фракцией осадков. Этот материал тяготеет к относительно затишным участкам и халистазам, и даже в древних осадках и осадочных породах органика всегда тяготеет к глинам [Trask, 1932; Страхов, 1960, 1971].

Таким образом, в случае органического вещества главным поставщиком материала является не суша, а сам водоем. Иначе говоря, здесь преобладает гидрогенное фракционирование.

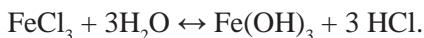
Несколько слов следует сказать и о коллоидах. В течение долгих лет считалось, что к этой группе принадлежат только некоторые химические соединения. Оказалось, что это не так. В работах А.А. Саукова (1951), Н.Л. Глинки (1954), Ф.В. Чухрова (1955) было показано, что коллоидное состояние присуще химическим элементам и их соединениям.

К группе коллоидов относятся все рентгеноаморфные частицы, размеры которых колеблются от от 1 миллимикрона до 1 микрона (0,000001–0,001 мм).

Коллоидные частицы способны коагулировать, т. е. слипаться и образовывать новые, часто шароподобные формы. В морской воде коллоидные частицы, которые несут в себе электрические заряды, легко коагулируют (т. е. слипаются с другими заряженными частицами).

Характерно, что *отрицательный* заряд несут марганец, кремнезем, сульфиды As, Sb, Cu, Pb, Hg и др. металлов, Au, Ag, Pt и ряд гумусовых красителей. Напротив – *положительный* заряд типичен для свободных окислов железа, алюминия, хрома, титана, циркония, церия и кадмия; к этой же группе относятся органические красители.

Н.Л. Глинка [1964] так описывает образование коллоидов железа: если к нагретой до кипения дистиллированной воде добавлять по каплям хлористое железо FeCl_3 , то вследствие гидролиза образуется гидрат окиси железа:



И хотя гидрат железа и нерастворим в воде, при этих условиях он не выпадает в осадок, а остается в растворе в виде мельчайших частиц. Получается прозрачный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ имеющий окраску крепкого чая.

По-видимому, сходным образом осуществляется и окисление Mn^{+2} . Общеизвестно, что в морской или океанической воде, имеющей щелочную реакцию, двухвалентный марганец окисляется по схеме:



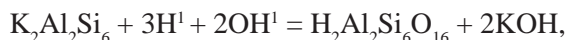
В этом случае окислительно-восстановительный процесс завершается образованием двуокиси марганца, где Mn имеет валентность Mn^{+4} и слабо растворим в воде.

Весьма любопытно фракционирование тех элементов, которые генетически тесно связаны с разложением минералов группы алюмосиликатов. Общеизвестно, что химизм процессов разложения магматогенных силикатов давно вызывает острые споры. Первый вариант этого процесса предложил В.И. Вернадский [1934], создавший гипотезу «каолинового ядра». Согласно его представлениям, магматические алюмосиликаты, попав на дневную поверхность, разлагаются по схеме:



При этом щелочные металлы и углекислота, а также кремнезем выносятся с водами, а каолинит остается на месте. Прочное каолиновое ядро распадается на Al_2O_3 и SiO_2 только в дальнейших превращениях.

Благодаря работам Н.Д. Глинки, С.Ф. Малечкина, Б.Э. Грима (В.Е. Grim), И.И. Гинзбурга, С.С. Голдиха (S.S. Goldich), К.К. Гедройца, К.Э. Корренса (С.Е. Correns) и др., в середине прошлого века стало очевидным, что каолиновое ядро не является прочной основой силикатных построек. Как показал К.К. Гедройц [1933], реакция десиликатизации реализуется так:



а затем



Далее под действием воды происходит распад каолинита на кремнезем и глинозем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{SiO}_2$), причем оба компонента представляют собой типичные коллоиды.

Процесс распада и разложения эндогенных силикатов начинается еще на суше, где в гумидных зонах формируются коры выветривания и почвы, и продолжается при миграции взвешенного материала в водах рек. Если кларковое соотношение Si/Al для усредненных пород суши оценивается в 3,29 [Виноградов, 1962], то во взвеси рек Мира оно достигает 2,98 [Гордеев, 2012]. Если же сравнивать отношение Si/Al в сумме (раствор + взвесь), то оно окажется еще ближе к кларковому и достигнет 3,0.

Характерно, что биогенно-геохимический барьер, разделяющий речной сток и воды морей-океанов, приводит к потере 30% Al и 5% Si в растворах и к 90% потерь обоих элементов во взвеси. Однако, как подчеркивал В.В. Гордеев [2012], это не изменяет доминирующей роли взвесей в материале, поступающем в Мировой океан.

Очевидно, что судьба алюмосиликатных минералов в водах морей и океанов определяется их разложением и терригенным фракционированием, связывающим их накопление с гранулометрически различными осадками. Совершенно иначе складывается судьба растворов алюминия и кремнезема.

В условиях морской щелочной среды алюминий формирует растворы, близкие к насыщению. В итоге он гидролизует, образуя соединения типа $\text{Al}(\text{OH})$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4$, обладающие всеми свойствами отрицательно заряженных коллоидов, и активно включается в осадочно-коллоидный процесс.

В отличие от алюминия, кремнезем широко используется планктонными организмами – диатомеями, радиоляриями и другими строителями кремневых раковин-скелетов. В то же время, он явно недосягает морскую воду, что хорошо показали С.В. Бруевич [1953], А.П. Виноградов [1967], А.Н. Богоявленский [1966], А.П. Лисицын [1966, 1969] и др. Поэтому биогенный путь образования взвеси, при котором SiO_2 ассоциируется с органическим веществом и с карбонатами, является главным.

Очевидно, что кремнистые остатки, концентрируясь в кремневых поясах океанов, отражают именно такой путь накопления SiO_2 на дне водоемов.

В целом нетрудно понять, что продукты разложения алюмосиликатов в морях и океанах осаждаются путем терригенного фракционирования, отражая влияние суши, а также с помощью гидрогенно-коллоидного фракционирования, порожденного самими водоемами. Особый интерес представляет анализ геохимического поведения железа и марганца на континентальном блоке и в морском секторе. Этой проблемы мы уже касались в предыдущей главе.

Общеизвестно, что соотношение кларковых содержаний этих элементов в осадочных породах оценивается величиной $3,33/6,7 \cdot 10^{-2}$, т. е. 49,7. В магматических породах [Виноградов, 1962], отношение Fe/Mn меняется до величины $4,65/1 \cdot 10^{-1} = 46,5$. В целом сопоставление кларковых содержаний обоих металлов вскрывает полное превосходство содержания железа. Примерно те же соотношения в количестве железа и марганца сохраняются в речном стоке рек Мира. По подсчетам В.В. Гордеева [2012], суммарное содержание железа и марганца (во взвеси и в растворе рек) в среднем отвечает величине 42,80 (23,566/0,55). Таким образом, расхождения между исходными породами и материалом, влекомым реками, не очень значительны.

Полная революция в соотношениях между обоими металлами наблюдается на рубеже река–море, что неоднократно подчеркивалось уже в работах Н.М. Страхова [1954, 1960, 1979] и позднее было подсчитано В.В. Гордеевым [1989, 2012].

Колебания величины отношения Fe/Mn в водах океанов по данным разных авторов приводятся в табл. 3.1.

При ее рассмотрении обращает на себя внимание резкое уменьшение отношения Fe/Mn в морских и океанских водоемах. Так, отношение Fe/Mn равное 40–50 в морях и океанах, на континенте падает до значений 2–5.

Такое резкое изменение соотношения металлов, несомненно, связано с их потерей на рубеже река–море.

Таблица 3.1. Соотношение содержаний железа и марганца, растворенных в водах Мирового океана и эпиконтинентальных морей

Объект исследования	Содержание в водах		Fe/Mn	Автор, год
	Fe	Mn		
Мировой океан	0,02 г/т	0,01 г/т	2	Rankama, Sahama, 1952
-“-	0,01мг/л	0,002 мг/л	5	Э.Д. Гольдберг, 1963
-“-	0,01мг/л	0,002 мг/л	5	Виноградов, 1967
-“-	0,01мг/л	0,002 мг/л	5	Мейсон, 1971
-“-	5,0 мкг/л	0,43 мкг/л	11,65	Гордеев, Лисицын, 1979
-“-	92 нг/л	17,5 нг/л	5,25	Гордеев, 2012
-“-	0,028 мг/л	0,016 мг/л	1,75	Bruland, Lohan, 2004
Черное море	6,5 мг/л	1,9 мг/л	3,42	Митропольский и др., 1982
Средиземное море	320 г/кг	60 г/кг	5,23	Гурский, 2007
Красное море	0,02 г/кг	0,0042 г/кг	5,0	Гурский, 2007

Действительно, согласно подсчетам В.В. Гордеева [2012], мировые потери железа на скоростном и биогеохимическом барьерах в 70 раз превышают потери марганца. Именно благодаря влиянию дельтовых процессов, моря и океаны становятся своеобразными накопителями марганца.

Не менее любопытна и вторая особенность геохимии железа и марганца в морях и океанах. Точное определение содержаний этих металлов в морской воде, по существу, отсутствует. Даже самые общие оценки содержаний Fe и Mn различаются в 1,5–5 раз. И это далеко не случайно.

«Прыгающие» значения общих оценок содержания железа, а особенно марганца, отмечали многие авторы. Один из геохимиков, отчаявшись в попытках произвести точные определения содержаний взвешенного железа в водах океанов, даже счел эту задачу нерешаемой [Graselly et al., 1969].

Разгадка неточностей в определении марганца заключается не только в методике опробовании океанических вод, обычно ограничивающимся определенными районами, но и в методике разделения проб на взвеси и растворы. Обычно оно производится с помощью фильтров, размеры отверстий которых не менее 0,2–0,7 мкм. Очень редко используются животные фильтры и целлофан. Очевидно, что в обычном анализе коллоидная часть пробы при этом уходит в растворы, а это в корне меняет ситуацию.

Следует отметить, что присутствие коллоидов в морской и океанской воде утверждалось в работах Б.А. Скопинцева и Б.А. Поповой [1960], К. Краускопфа [Krauskopf, 1957], Дж. Г. Гиллен [1963] Р. Фукай [Fucai, Nuyih-Agoc, 1969], А.П. Виноградова [1967], Н.М. Страхова [1976] и многих других исследователей. В морской и океанической воде В.В. Макиевская [1961] экспериментально доказала присутствие коллоидного марганца.

Как бы то ни было, но одна часть растворенного металла в водах определяется более или менее точно, тогда как другая (взвешенная и коллоидная) – весьма приблизительно.

Геохимическое поведение железа и марганца в водах конечных водоемов стока довольно сложное. Прежде всего следует отказаться от мысли о существовании каких-то единых форм нахождения Fe и Mn в водах водоемов – в разных частях бассейнов сосуществуют разные формы этих металлов.

Следует также отметить, что в зоне развития планктона реализуется поглощение организмами железа и, отчасти, марганца. Металлы восстанавливаются и включаются в жизненные циклы фито- и зоопланктона. Они участвуют в жизнедеятельности планктонных организмов, а после их гибели включаются в формирование органических остатков и пеллет. Окисление и разложение органического вещества высвобождает металлы, но они еще долго находятся в своих восстановленных формах, под защитой гумусовых кислот.

На следующем геохимическом этапе марганец меняет форму нахождения, преимущественно осаждается и накапливается в осадках.

Дальнейшая судьба металлов (марганца и железа) в значительной степени зависит от распределения кислорода в водах водоемов; этой проблеме были посвящены работы Х. Уоттенберга Х. Сведрупа, Б.А. Скопинцева, С.В. Бруевича, Л.А. Безбородова, А.П. Виноградова, А.К. Гололобова, Б.А. Хорна, В.Н. Иваненкова, О.К. Бордовского и др.

Кислород, растворенный в водах бассейнов, заимствуется из нескольких источников. Самый крупный источник – синтезирующая деятельность планктона. По подсчетам В.Н. Иваненкова и О.К. Бордовского [1969], фитопланктон Мирового океана ежегодно выделяет $154 \cdot 10^9$ т этого газа.

Вторым по значению источником O_2 является «кислородное дыхание океана»; атмосфера ежегодно поставляет $54,8 \cdot 10^9$ т кислорода. С дождевыми и речными водами в конечные водоемы стока попадает только $3,6 \cdot 10^9$ т O_2 .

Не вызывает сомнения, что растворенный кислород в морях и океанах концентрируется в верхнем, самом активном слое вод, глубина которого в морях редко превышает 150–200 м, а в океанах возрастает до 300–350 м. Вертикальное распределение кислорода в океанах по данным А.П. Виноградова [1967] выглядит так, как это показано на рис. 3.2, А. Характерно, что в абиссальных частях океанов воды, богатые кислородом, прослеживаются до самых глубоководных осадков; более того, как показано в работах О.В. Шишкиной [1979], в иловых водах таких осадков на больших глубинах присутствует кислород.

В самом верхнем, активном кислородсодержащем слое вод двухвалентный марганец окисляется до четырехвалентного состояния. Так как произведение растворимости четырехвалентного марганца оценивается в 10^{-56} [Charlot, Bezier, 1957], процесс окисления сопровождается его выпадением из раствора в виде твердой коллоидной взвеси. Эта коллоидная взвесь образует отрицательно заряженные флоккулы, притягивающие к себе целый комплекс элементов-примесей и, увеличиваясь в объеме, они опускаются в нижние слои вод.

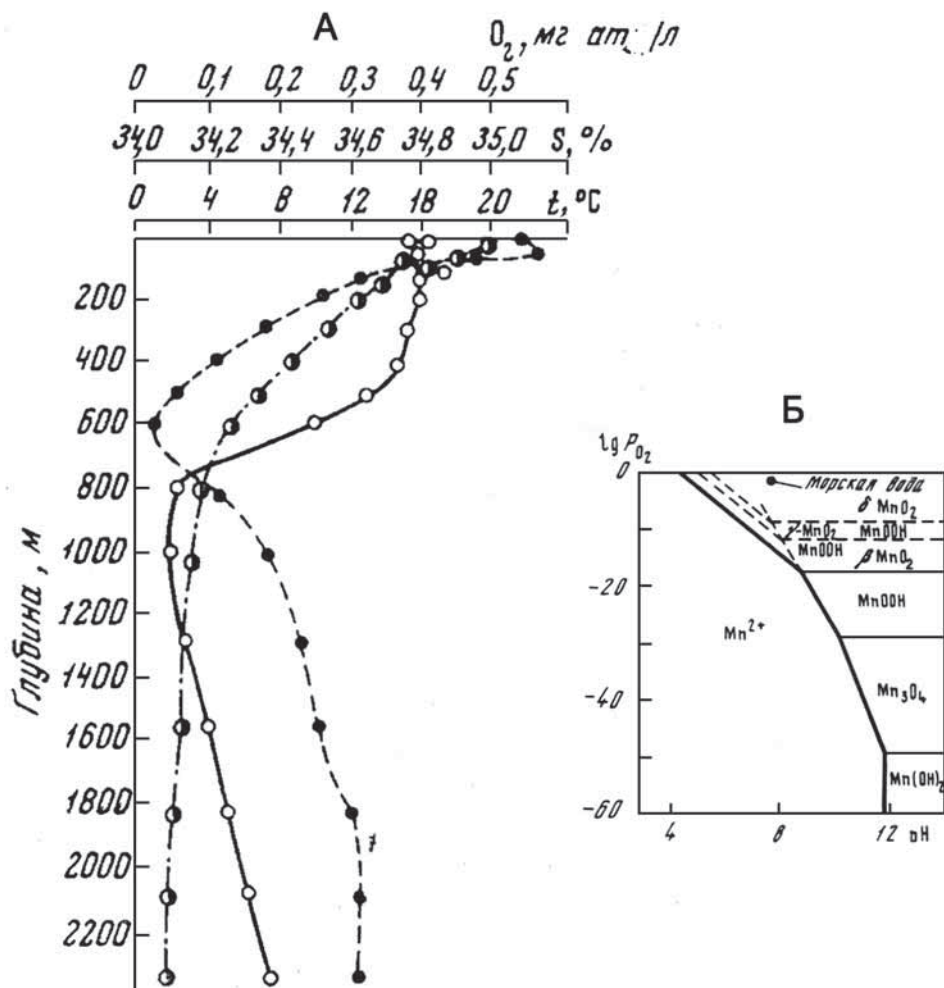
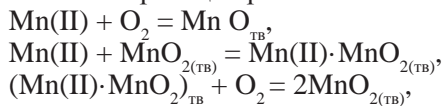


Рис. 3.2. Вертикальное распределение кислорода, общей солености (s) вод и температуры в тропиках северной половины Тихого океана по данным [Виноградов, 1967] (А) и области существования различных соединений марганца в зависимости от парциального давления кислорода и величины рН морских вод по данным [Савенко, 1984] (Б)

Как показано в работах [Morgan, 1964; Murray, Brewer, 1971], реакции окисления марганца протекают по следующей схеме:



первая и третья реакции протекают медленно, а вторая – быстро.

В верхней части толщи морских вод сосуществуют соединения марганца, изображенные на рис. 3.2, Б и теоретически рассчитанные при разных давлениях кислорода и меняющемся значении величины рН [Савенко, 1961].

В нижней части активной кислородной зоны осуществляется окисление и гидратация железа. При этом образуются положительно заряженные флоккулы, размеры которых колеблются около величины 2–3 миллимикрон (нм). При столкновении сгустки четырехвалентного марганца и трехвалентного железа слипаются и образуют крупные коллоидные флоккулы. Таким образом, коллоидные стяжения по мере погружения увеличиваются в объеме – «растут».

Этот механический рост размеров стяжений многократно усиливается благодаря деятельности железо- и марганец-осаждающих бактерий.

Действительно, в области окисления металлов обычно получают пространство нитчатые цианобактерии и кокки. Они образуют колонии-сгустки, как это подчеркивал Г.А. Заварзин [2003], являющиеся типичными коллоидами и тоже несущими электрические заряды. Колонии-сгустки воссоединялись с коллоидами металлов и образовывали сгустки, способные к росту. Их ископаемые формы именуется *онколитами* [Авдонин и др., 2019]. Железомарганцевые онколиты имеют слоистое строение, причем каждый слой металла образовался при биогенном накоплении его из вод материнского водоема.

Этому процессу способствует также сорбция выпадающих в осадок микроэлементов.

Явление сорбции элементов-примесей Н.М. Страхов [1968] иллюстрировал следующим образом. Собрав достаточно представительное количество химических анализов железо-марганцевых конкреций озер, морей и океанов, он рассчитал коэффициенты корреляции (рис. 3.3). Как следует из диаграммы А (см. рис. 3.3), между марганцем и железом четко проявлена отрицательная корреляция. Кроме того, к марганцу отчетливо тяготеют Ni, Cu, Zn, и Mo, тогда как с железом положительной корреляцией связаны Pb, Ti, Zr и Ca.

Те же соотношения были установлены и подсчитаны в осадочных марганцево-железистых месторождениях Южной Украины (Б), Чиатуры (В), Мангышлака (Г) и Лабы (Д). Оказалось, что в осадочных марганцевых рудах, сформированных за счет морских вод, развиты чрезвычайно сходные математические соотношения: Mn обнаруживает устойчивую положительную корреляцию с Co, Cu, Ni, Pb, Mo, Zn, тогда как к Fe тяготеют V, Zr, Cr.

Еще более любопытнее результаты сравнения средних содержаний элементов-примесей в Fe-Mn конкрециях, залегающих в пресноводных озерных, морских и океанских водоемах, получены Н.М. Страховым [1968] и изображены на рис. 3.4. На приведенной диаграмме отчетливо видно усиление корреляционной зависимости и весьма близкие соотношения Mn, Fe и элементов-примесей при переходе от озер к эпиконтинентальным и краевым морям и океанам. Чем же можно объяснить такие своеобразные закономерности?

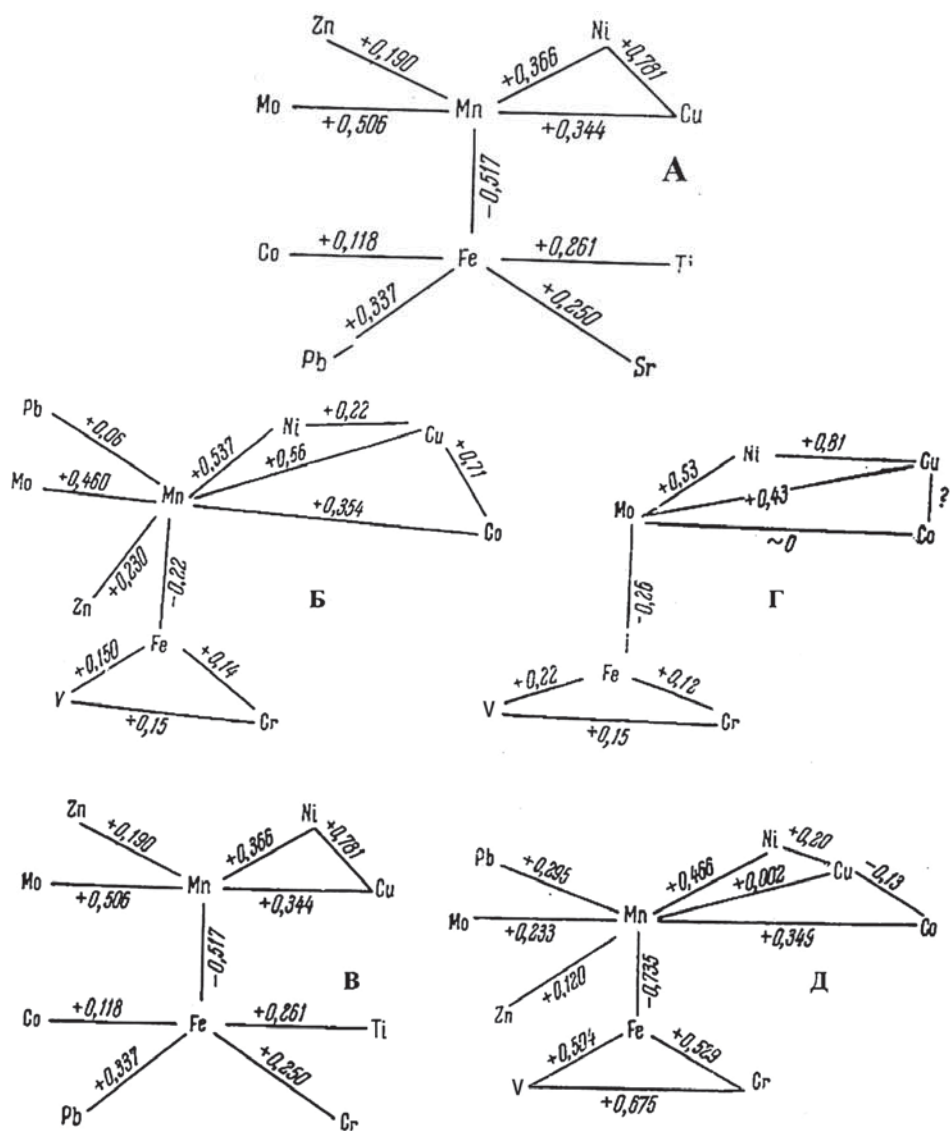


Рис. 3.3. Диаграммы корреляционных взаимоотношений Mn, Fe и элементов-примесей в современных морских и океанских конкрециях (А), а также в осадочных рудах южной Украины (Токмак и др., Б), Чиатуры (В), Мангышлака (Г) и Лабы (Д) [Страхов и др., 1968]

Общая картина поведения интересующих нас химических элементов в различных по размерам и географическому положению водоемах планеты представлена в табл. 3.2, составленной по материалам А.П. Виноградова, Н.М. Страхова, С.А. Зернова, Н.П. Морозова, А.Ю. Митропольского с соавторами, Е.М. Емельянова и др., Т.И. Горшковой, В.В. Гордеева, М.В. Иванова.

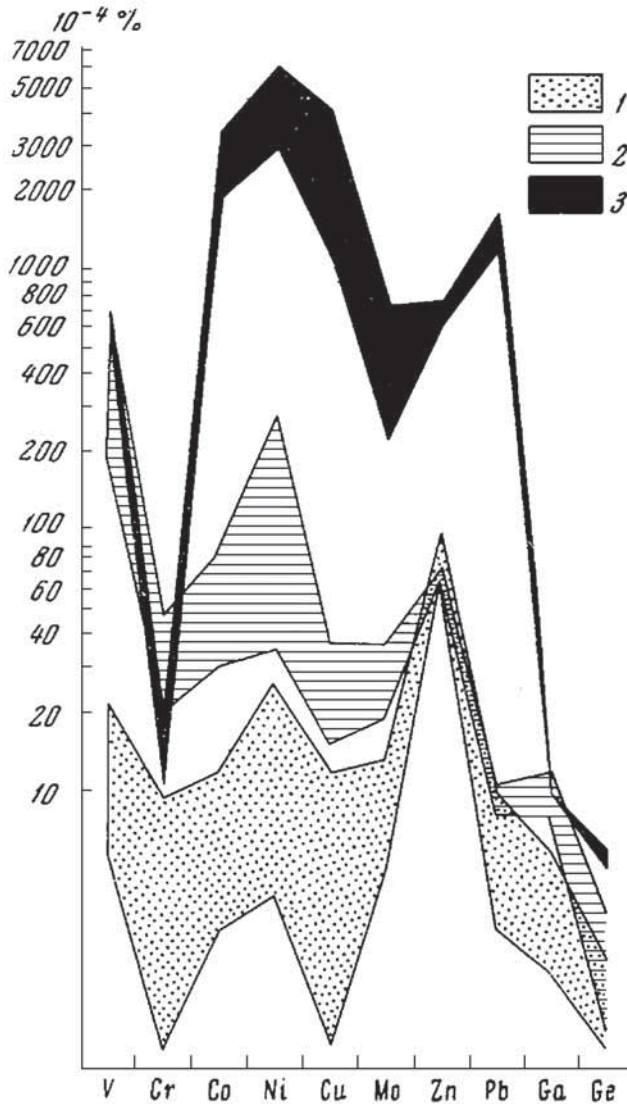


Рис. 3.4. Диаграмма изменения средних содержаний малых и редких элементов примесей в конкрециях Fe–Mn озер, морей и океанов [Страхов и др., 1968]. 1 – спектр элементов в озерах; 2 – в морях; 3 – в океанах

При рассмотрении становится очевидным, что поведение элементов-примесей в водоемах различного типа не зависит от изменений общего содержания растворенных металлов в озерных, морских и океанских водах. Все эти водоемы характеризуются близкими содержаниями растворенных и взвешенных частиц Fe и Mn, и это совсем не согласуется с разными наборами малых элементов, четко выделяемых на рис. 3.4.

Таблица 3.2. Среднее содержание железа и марганца (мкг/л) в водах озер, эпиконтинентальных и краевых морей и океанов

Тип водоема		Наименование	Fe	Mn
Озера	Озера Финляндии,	Автотрофные	0,1–0,15	0–0,1
	Карелии, Швеции	Мезотрофные	0,25–1,0	0,1–0,5
		Эвтрофные	1–20	0,5(2)
Моря	Эпиконтинентальные моря	Каспийское	0,55	0,3
		Черное	9 (0,23–53,2)	1,11 (0,01–18,3)
		Средиземное	0,34	0,06
	Краевые моря	Балтийское (Рижский залив)	5–34	85–150
		Белое	0,5–12,7	0,2–10
Баренцево		1,35	0,54	
Океаны	Океаны в целом		1,3–5,0 (среднее 6,3)	7·10 ⁻⁷
			0,01–0,112 (среднее 0,028)	0,004–0,27 (среднее 0,06)

В то же время очевидно, что выделенные группы водоемов существенно отличаются глубинами и соответственно скоростями накопления осадков. Известно, что глубина озер редко превышает 150–200 м, глубина морей колеблется от 100 до 2000 м, а глубина океанов в среднем оценивается в 4500–5000 м. Соответственно уменьшается скорость осаждения осадков, в том числе и взвесей, которая в более глубоких частях океанов оценивается в 1–2 мм в 1000 лет [Страхов, 1954, 1969; Лисицын, 1971, 1978; Свальнов, 1991]. Как определил Н.М. Страхов [1954], чем дальше взвесь железа и марганца остается в морской воде, тем выше содержание элементов-примесей. Иначе говоря, закономерности поведения железа, марганца и элементов-примесей отражают поведение типичных коллоидных взвесей, сорбирующих свои наборы элементов-спутников из морской и океанской воды.

Опускаясь вглубь водоемов, эти коллоидно-биогенные флоккулы, с одной стороны, присоединяют к себе противоположно заряженные взвеси, а с другой – увеличивают объем и концентрации металлов.

Реализация этого процесса, например, в Тихом океане подтверждается увеличением содержания коллоидного марганца в ловушках на разных глубинах [Батурин, 1986; Tsunogai et al., 1982], а также находками коллоидных стяжений марганца в придонной воде того же бассейна [Тихомиров, 1982].

Следует отметить, что окисление Mn^{+2} до Mn^{+4} в активном поверхностном слое океана зависит от многих факторов, реализуется крайне неравномерно и охватывает изолированные «пятна» поверхности; это превращает осаждение коллоидов в своеобразные океанские «дожди», которые во многом напоминают «морской снег», состоящий из агрегатов планктона и довольно полно описанный А.П. Лисицыным [1983, с. 270–276]. Заканчивая этот раздел, хотелось бы подчеркнуть, что кремнезем, органическое вещество, а также коллоидные железо и марганец в большей степени являются произведениями водной среды водоемов, чем производными континентальной поставки материала. Поэтому их фракционирование в морях и океанах генетически отличается от механического перераспределения компонентов,

привнесенных реками с суши, и вполне заслуживает названия «гидрогенное фракционирование». Этот процесс также, как и «терригенное фракционирование», подчиняется механическому перераспределению хомогенного и биогенного материала под действием гидродинамики морских и океанских вод, но имеет гораздо более сложную предшествующую историю возникновения новых форм.

К ГЕОХИМИИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

Среди северных морей особое место занимает Балтийское море, которое относят то к морям Атлантического океана, то к краевым бассейнам Северного Ледовитого океана.

Особенности строения Балтийского моря, геохимические и литолого-фациальные особенности его осадков, геохимия и минералогия железо-марганцевых конкреций были описаны в работах Б.В. Богорова, С.В. Бруевича, Т.И. Горшковой, О.Н. Шишкиной, А.И. Блажчишина, Е.М. Емельянова, И.М. Варенцова, И.И. Волкова, Т. Мангейма [Manheim, 1961] и ряда других исследователей. Морфологически Балтийское море принадлежит к типичным платформенным водоемам, средняя глубина которого колеблется от 60 до 150 м. На этом фоне выделяется ряд глубоких впадин – Готландская (249 м), Борнхольмская (196 м), Аландская (301 м), Ботническая (294 м), Ландсортская (459 м). Весь водоем вытянут с юго-запада от проливов Эресунн, Большой и Малый Бельты вдоль Скандинавского п-ова в направлении к Белому морю. На северо-востоке водоем распадается на три залива – Ботнический, Финский и Рижский. На южном берегу вблизи г. Калининграда выделяется Куршский залив.

Площадь моря составляет 419 тыс. км², объем вод – 21,5 тыс. км³. В водоем впадает множество рек – Одер (годовой водный сток 515 км³), Висла (29 км³), Даугава (21 км³), Нарва (29 км³). Помимо крупных рек большую роль в геохимии Fe и Mn Балтики играют небольшие, но многочисленные реки, связанные с озерами и болотами Швеции, Финляндии, Карелии.

Водосборная площадь Балтики отчетливо разделяется на две части – на северо-западе ее ограничивает Финно-Скандинавский щит, а на юго-востоке – Русская платформа. В полном соответствии с этими структурами находится петрографическая характеристика водосбора. Действительно, 52% его площади занимают осадочные породы, 22% – метаморфические породы и основные интрузии, 22% – кислые интрузии и 5% – эффузивные породы.

Такой состав размываемого субстрата обеспечивает высокое содержание Mn и Fe в материале, мобилизованном эрозией.

По подсчетам А.И. Блажчишина [1976], в море ежегодно поступает 1238 тыс. т Fe и Mn и около 35,2 тыс. т марганца.

Значительная часть водосборных площадей занята озерами и болотами. В них органическое вещество соединяется с растворенными Fe и Mn и образованные металлоорганические соединения активно вступают на путь

миграции. Небольшие, но многочисленные реки Швеции, Финляндии и Карелии выносят огромное количество интересующих нас металлов в северо-западную часть водоема. По подсчетам О. Ашана [Ascan, 1907] реки Финляндии вносят в Балтийское море 1400 тыс. т растворимых гумусовых веществ.

Распресненные воды преобладают в северо-восточной части водоема, тогда как на юго-востоке господствуют соленые тяжелые воды Северного моря и Атлантического океана. В результате их перемешивания в водной массе водоема формируются два слоя вод: сверху располагается легкий кислородный слой, тогда как у дна и во впадинах – сероводородный. Такое расслоение водной массы напоминает зональность вод Черного моря.

С другой стороны, Балтийское море получает огромное количество кислорода из атмосферы [Гидрометеорологические..., 1983; Смирнова и др., 2000].

По своему географическому положению этот водоем находится на пути западных циклонов, приносящих огромное количество дождей с обогащенными O_2 водами летом. Зимой, насыщению вод кислородом способствует оледенение, которое резко проявляет себя на северо-востоке водоема, охватывая заливы и даже часть открытого моря.

Большое влияние на распространение кислорода в водах Балтики оказывают поверхностные течения, которые, как это показано на рис. 3.5, имеют отчетливый циклонный циклонический облик. Они начинаются у юго-западных проливов и двигаются по направлению к заливам вдоль юго-восточного берега моря. В пределах Куршского и Финского заливов движение вод осложняется микроциклоническими ответвлениями, но затем общее движение направляется к Ботническому заливу, где достигает северных берегов и поворачивает обратно. В южной части водоема формируются три халистазы, что обусловлено сужением водоема и влиянием островов.

В водах Балтийского моря содержится огромное количество железа и марганца. По данным Т.И. Горшковой [1967], особенно высокие содержания Fe характерны для поверхностных вод, поступающих из Ботнического залива (19–24 мкг/л); меньшее количество этого элемента обнаружено в водах, поступающих из Финского залива (4,3–5,7 мкг/л). По наблюдениям Ф. Королева с колллегами [Koroleff et al., 1947], в поверхностных водах юго-запада бассейна, у берегов Дании, содержание марганца в морской воде значительно уменьшается, приближаясь к средним значениям морских вод (1,5–2,0 мкг/л).

Огромное значение для понимания особенностей осадконакопления в Балтийском море имеет крайняя скученность фациальных обстановок в заливах. Действительно в Ботническом, Финском, Рижском и Куршском заливах размещаются четыре очень важных барьера на пути материала, поступающего с берегов. В устье впадающих в заливы рек располагаются физико-химические барьеры река–море, так полно недавно исследованные В.В. Гордеевым [1983, 2012]. Здесь же в узких пределах заливов находится зона первичной продукции планктона, детально описанная В.В. Зерновой [1989], О.В. Кобленц-Мишке, В.В. Зерновой [1976] и рядом других авторов (рис. 3.6).

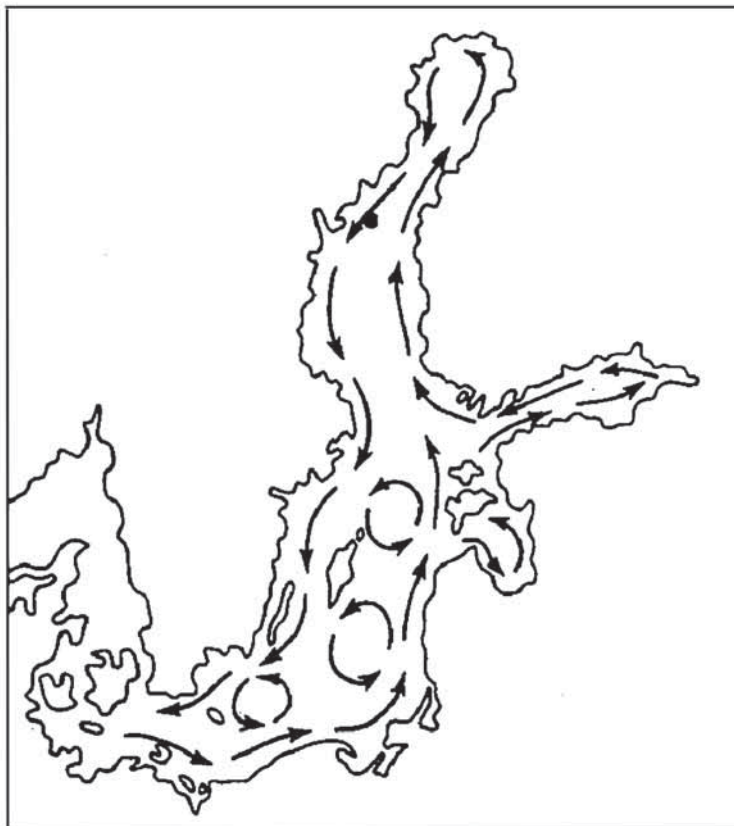


Рис. 3.5. Схема поверхностных течений Балтийского моря [Demel, 1976]

Из приведенных на рисунке данных следует, что максимальное распространение планктона локализуется вдоль юго-восточного побережья моря, охватывая устья рек Нарва, Даугава, Висла и Одер – рек, прорезающих юго-западный берег. В сущности, планктон концентрируется в Рижском, Куршско-Гданьском и Полярном заливах, причем его концентрации совпадают с распространением полей железо-марганцевых скоплений. Представляется, что поскольку с областями развития фито- и зоопланктона часто ассоциируется бактериопланктон, такое совпадение вряд ли может быть случайным.

Значительную часть железа, растворенного в водах заливов, планктон пропускает через себя и восстанавливает, и в меньшей степени это касается растворов Mn. В результате влияния планктоногенного органического барьера в водах моря появляется большое количество металлоорганических соединений, растворенных в воде металлических компонентов и органической взвеси.

Избыток органического вещества в водах приводит к усложнению процессов коллоидообразования и, в конечном счете, тормозит образование железомарганцевых корок и конкреций.

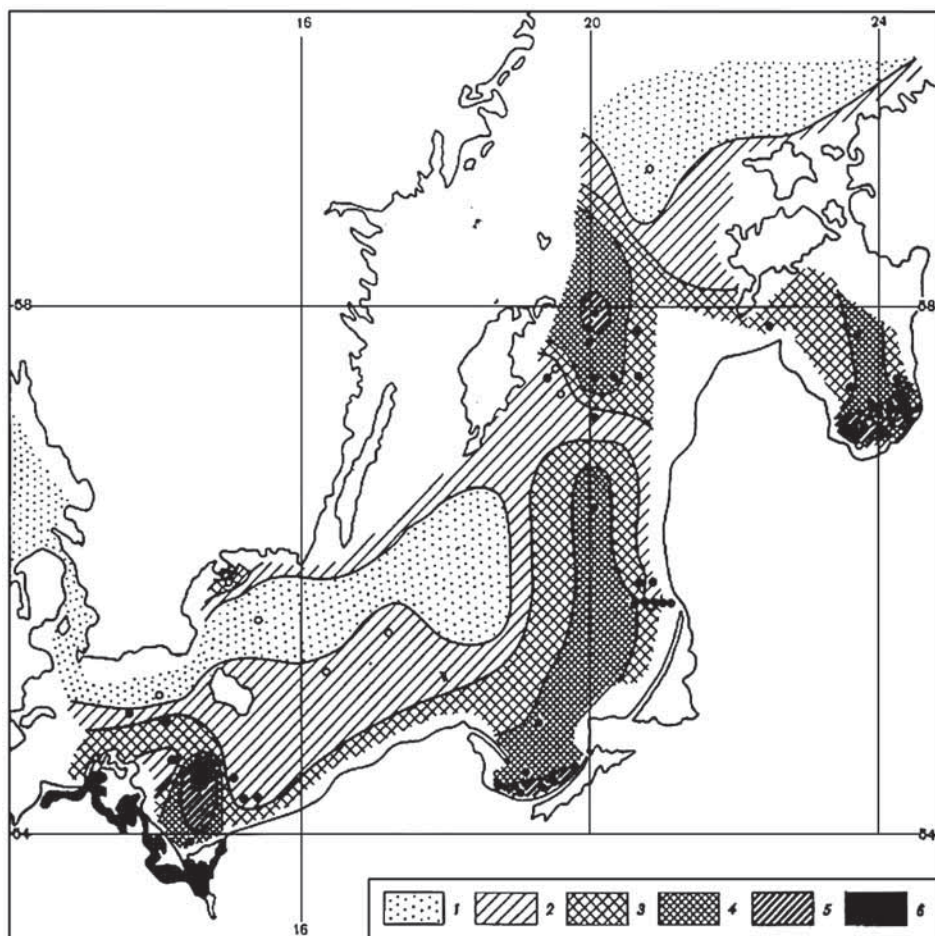


Рис. 3.6. Первичная продукция планктона Балтийского моря (мгС/м³) в летний период [Кобленц-Мишке, Коновалов, 1976]. 1 – <400; 2 – 400–600; 3 – 600–800; 4 – 800–1000; 5 – 1000–1500

Начало этого процесса в Балтийском море возникает, как всегда, с взаимодействия растворенного в водах марганца с кислородом и окисления Mn^{+2} до Mn^{+4} . В результате этого процесса образуются флоккулы марганцевых взвесей, несущих на себе отрицательный электрический заряд. Как это показала еще Т.И. Горшкова [1967] (табл. 3.3), увеличение содержания кислорода в морских водах всегда приводит к уменьшению количества растворенного марганца. Однако в этом процессе рождается марганцевая коллоидная взвесь; это положение хорошо подтверждается работами Е.И. Емельянова и В.Л. Стрюка [1981], исследовавших состав взвеси в разных районах Балтики.

В нормальных морских обстановках позднее окисления марганца должно происходить окисление железа [Krauskopf, 1957]. Однако в Балтийском море большие количества растворенного железа находятся в тесной связи с

планктоногенным органическим веществом: железо либо образует с органическими компонентами устойчивые соединения, либо ОВ, присутствуя в растворе, окисляется в первую очередь, т. е. принимает воздействие кислорода на себя. Как бы то ни было, но процессы окисления железа здесь сильно тормозятся, благодаря чему замедляются или совсем замирают процессы взаимодействия коллоидов Mn^{+4} и Fe^{+3} , т. е. образование железо-марганцевых конкреций и корок.

Таблица 3.3. Соотношение содержания марганца и кислорода в водах Балтийского моря по [Горшкова, 1967]

Глубина отбора проб, м	Mn, мг/л	O ₂ , мл/л	pH
86	82	2,4	–
130	36,6	7,3	–
135	43,3	7,7	7,02
190	100	2,4	7,03
200	924	1,3	–
234	182,5	3,2	–

Удивительное минералого-геохимическое явление обнаружили Т.И. Горшкова [1967], а также Е.М. Емельянов и А.С. Тримонис [1981] во впадинах Балтийского моря. Здесь в Ландсорской, Готландской и Борнхольской впадинах среди периодически возникающего сероводородного заражения вод, при внедрении кислородсодержащих вод извне периодически возникает и на некоторое время сохраняется гелеобразный наддонный слой Mn^{+4} . В этом маломощном слое отчасти повторяется тот же процесс окисления марганца, который наблюдается вблизи от поверхности вод.

В формирующихся пластах черного коллоидного марганца концентрации металлов в 20–100 раз выше, чем в придонном слое и в 1000 раз выше, чем в поверхностном слое вод центральной Балтики.

Слой коллоидного четырехвалентного марганца во впадинах эфемерен; он существует недолго и, по-видимому, при воздействии местных вод Mn^{+4} вновь восстанавливается и переходит в раствор.

Не вызывает сомнения, что во впадинах скапливается тот самый коллоидный марганец, который образуется в верхних частях окислительной зоны, и, не находя своего коллоидного железистого партнера, переотлагается круговыми течениями в центральных частях водоема.

Общая схема минералообразования в Балтийском море, предложенная А.И. Блажчишиным [1977], представлена на рис. 3.7. Из нее следует, что в водной толще исследуемого бассейна довольно четко выделяются три гидрохимические зоны: 1) окислительная зона, сильно варьирующая по глубине, но в среднем соответствующая интервалу в 50–60 м; переходная зона, в прослоях которой восстановительная среда местами осложнена сероводородным заражением (глубина от 50–60 до 100–160 м); 2) гидрогетит ($FeOOH \cdot nH_2O$), а также бернессит (Na, Ca, K) (Mg, Mn) Mn_6O_{14} и тодорокит (Ca, Na, K)(MgM⁺²) $Mn_6O_{12} \cdot 5H_2O$, кроме этих минералов отмечено присутствие кальциевого манганосидерита. Наряду с карбонатами в Рижском заливе распространен хлоритоподатный минерал характерный для поздних

стадий формирования конкреций; 3) стагнированная зона, не всегда присутствующая в толщах вод и отчетливо тяготеющая к впадинам дна (глубина 160–240 м). Поведение Mn, Fe, Ti и P в водах показано на соответствующих диаграммах верхней части графика. Очевидно, что оба интересующих нас металла концентрируются в наименее глубоких частях профиля.

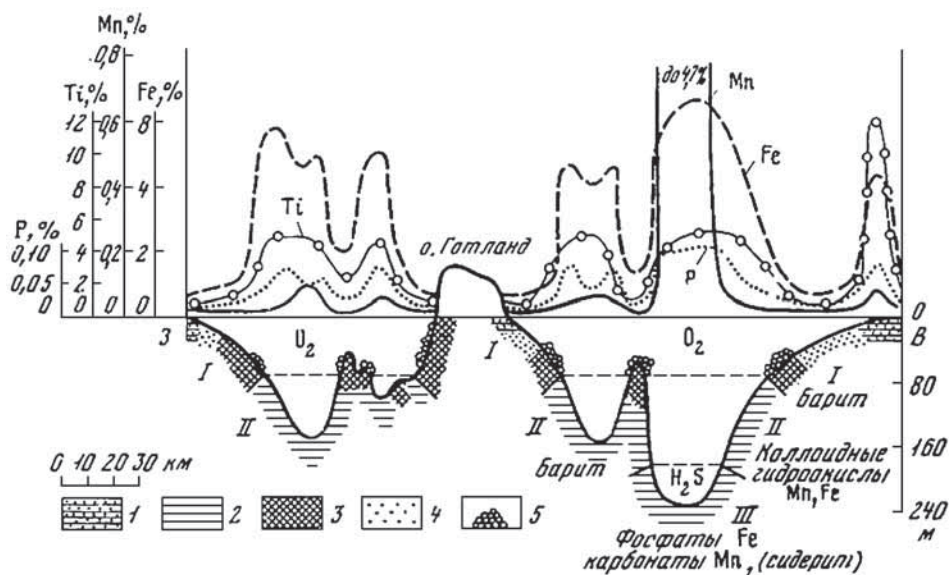


Рис. 3.7. Зональность современного аутигенного минералообразования на профиле через центральную часть Балтийского моря [Блажчишин, 1977]

Зональность водной части Балтики: I – окислительная зона; II – переходная восстановительная зона; III – стагнированная (сероводородная) зона
 1 – прибрежная седиментационная область; 2 – глубоководная седиментационная область; 3 – участки замедленной седиментации и эрозии дна; 4 – реликтовые осадки четвертичных бассейнов района Балтики; 5 – поля конкреций и корок гидроокислов Fe и Mn

Поля железомарганцевых конкреций и корок локализируются в тех участках профиля, где нижняя граница окислительной зоны совпадает с рельефом дна Балтики.

Следует также подчеркнуть, что участки железо-марганцевого конкрециеобразования хорошо вписываются в общий фациальный план современных осадков Балтики.

Нельзя также не отметить, что в современных осадках моря А.И. Блажчишиным [1977] были обнаружены новообразования сульфатов, фосфатов, а также карбонаты марганца и железа. Присутствие фосфатов (керченита), возможно, указывает на генетическую связь процессов аутигенного минералообразования в море с поставками взвешенного и растворенного материала болот с суши.

Закономерности распространения железо-марганцевых конкреций в Балтийском море исследовали Я.В. Самойлов, А.Г. Титов, Т.И. Горшкова, Н.М. Страхов, А.И. Блажчишин, И.М. Варенцов, Е.М. Емельянов, В.В. Гор-

деев, Э.С. Тримонис, Т.А. Мангейм (Т.А. Manheim), М. Хартман (М. Hartman) и др. Общая картина распределения железо-марганцевых стяжений в этом водоеме приведена на рис. 3.8.

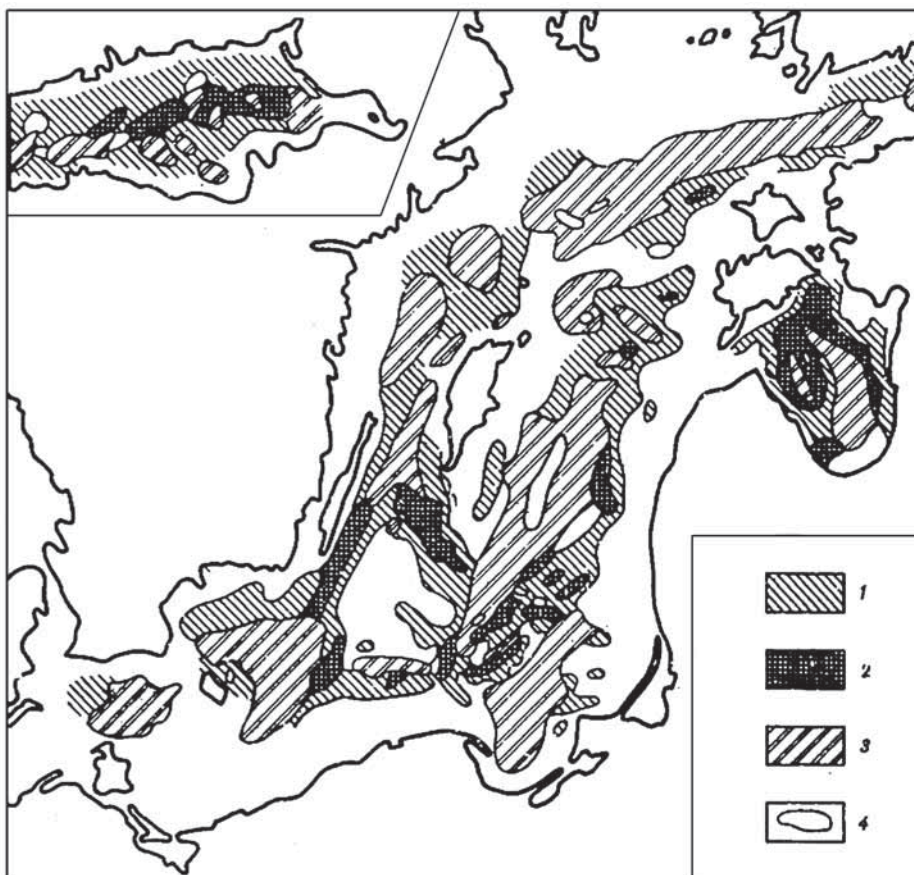


Рис. 3.8. Схема размещения железо-марганцевых конкреций на дне Балтийского моря [Варенцов и др., 1977]

1 – слабое развитие железо-марганцевых конкреций; 2 – интенсивное развитие ЖМК; 3 – илы черные, темно-серые, зеленовато-серые, с большим количеством глин, органического вещества и сероводорода; 4 – илы песчано-алевритовые коричневато-бурые, окисленные, без конкреций ЖМК

На схеме видно, что поля железомарганцевых конкреций захватывают юго-восточную часть водоема, вытягиваясь вдоль берега и локализуясь в заливах – Рижском, Финском и отчасти в Ботническом. В целом эта полоса распадается на множество течений, вносящих в водоем порции свежего кислорода; это хорошо видно при сравнении рис. 3.8 и рис. 3.5. В пределах конкреционных полей обычно распространены темные глинистые илы, в наддонной части которых прослеживается тонкая (1–2 см) каемка ожелезнения. Характерно, что одни фации темных глинистых илов содержат

скопления железо-марганцевых конкреций, тогда как другие – конкреций не содержат.

В Рижском заливе конкреции залегают в песчаниках и в глинистых илах; можно утверждать, что процесс формирования железо-марганцевых стяжений в Балтийском море носит полифациальный характер.

Любопытно, что средние (кларковые) содержания железа и марганца в илах и иловых водах закономерно возрастают в направлении от мелководных песков и до глубинных илов; что в Балтийском море четко определяется изменениями содержания органического вещества [Горшкова, 1967; Варенцов и др., 1977; Шишкина и др., 1981].

Железо-марганцевые конкреции были встречены как в песчаных осадках, так и в глинистых скоплениях. При этом было установлено, что шарики с минимальными размерами развиты в песках, где они обычно не превышают 1–2 мм в диаметре. Наряду с шарообразными формами распространены лепешковидные образования и даже железо-марганцевые корки на обломках подстилающих пород.

По мере перехода от песков к глинистым илам размеры конкреций увеличиваются до 2–5 мм, при этом общая масса этих образований местами достигает 5,4 кг/м².

Формы и размеры различных конкреций Балтики показаны на рис. 3.9, а представления о химическом составе дает табл. 3.4. Очевидно, что в отличие от океанских конкреций в конкрециях Балтики преобладает железо.

По данным И.М. Варенцова [1977], в составе конкреций большую роль играют коллоидные окислы железа-феррогидрат, Fe(OH)₂, гетит (FeOOH), гидрогетит (FeOOH·nH₂O), и также бернессит (Na, Ca, K) (Mg, Mn) Mn₆O₁₄ и тодорокит (Ca, Na, K)(MgM⁺²)Mn₆O₁₂·5H₂O, кроме этих минералов отмечено присутствие кальциевоганганосидерита. Наряду с карбонатами в Рижском заливе распространен хлоритоподатный минерал характерный для поздних стадий формирования конкреций.

Характерно, что малые элементы-примеси в конкрециях Балтики встречаются в небольшом количестве. Среди них никель, кобальт, мель, цинк и свинец, а также молибден заметно накапливаются в стяжениях, а V, Cr, Ga, напротив, убывают. Любопытно, что Ni, Cu и Mo хорошо коррелируются с Mn и, как и в других случаях, являются его спутниками.

Последовательность процессов, происходящих в Балтийском море и приводящих к образованию железо-марганцевых конкреций, можно представить себе в следующем виде.

Вместе со стоком рек и болот, пространственно связанных с основными породами Финско-Скандинавского щита, в Балтийский водоем подавалось огромное количество растворенного марганца, железа и органического вещества; возможно существование железо-органических соединений.

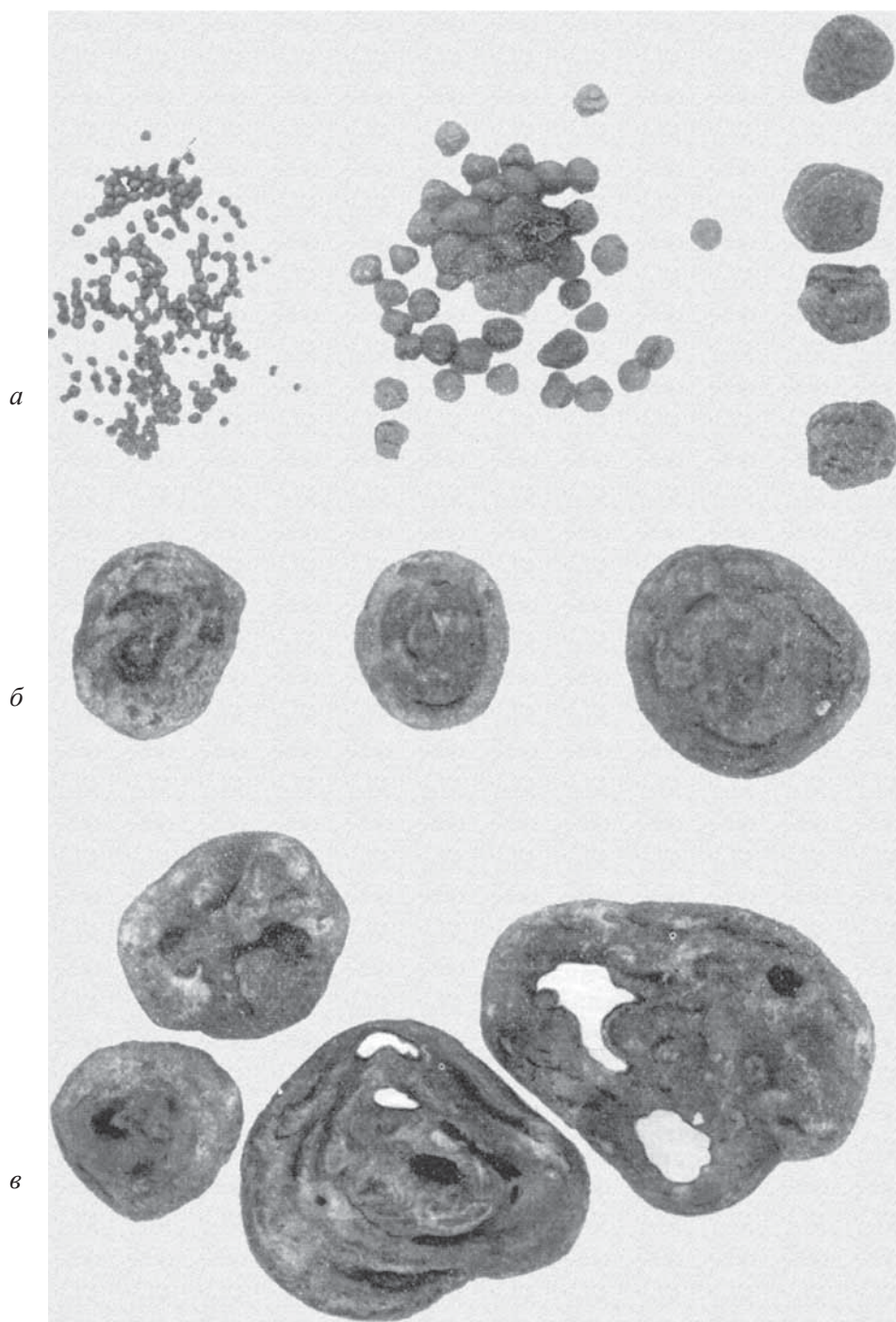


Рис. 3.9. Железо-марганцевые конкреции Рижского залива [Горшкова, 1967].
А – ЖМК округлой формы различного размера; б – лепешковидные конкреции
концентрического строения; в – конкреции, инкрустирующие обломки различных пород

Таблица 3.4. Химический состав (%) конкреций [Горшкова, 1961]

№ станции	Тип отложений	H ₂ O	П.п.п.	Нерастворимый остаток	Mn	Fe	Mn/Fe	P	CO ₂	C _{орг}
Рижский залив										
16	Шарики	13,38	10,7	23,29	9,91	15,78	0,63	0,35	2,79	2,0
20	—«—	12,69	7,28	33,56	4,56	16,07	0,284	0,72	2,12	1,75
101	—«—	11,91	12,29	30,23	7,67	14,05	0,544	0,46	3,73	2,15
147	Крупные шарики	11,85	10,74	30,14	23,16	13,22	1,75	0,62	3,03	1,84
126	Оруденелые пластинки	12,67	8,89	19,36	1,94	15,76	0,123	1,18	1,31	1,42
143	Белая конкреция	2,29	10,46	63,06	0,20	3,18	0,063	0,18	7,80	0,59
17	Оруденелое дерево	14,26	85,09	2,38	0,15	2,63	0,058	0,2	1,69	48
18	Наружная часть оруденелая	12,10	10,55	28,52	8,43	4,43	1,90	0,56	3,90	0,67
18	Внутренняя часть оруденелая	7,5	6,27	52,44	2,50	7,84	0,32	0,37	1,50	0,32
Ботнический залив										
21	Рудная корка, черный слой	6,0	9,22	4,58	22,61	8,58	2,63	0,14	1,20	1,06
	Рудная корка, желтый слой	12,29	14,28	32,29	1,51	10,15	0,148	1,91	0,92	3,33

Поверхностные кислородонесущие течения, вторгающиеся в водоем с юго-запада, легко окисляли марганец, переводя его из Mn⁺² в Mn⁺⁴ и создавая коллоидные взвеси, несущие отрицательный заряд.

Удивительное совпадение областей развития планктона (см. рис. 3.6) и полей концентрации конкреций (см. рис. 3.7), на наш взгляд, указывает на то обстоятельство, что осаждение Mn⁺⁴ и отчасти Fe⁺³ осуществлялось не чисто химически, но и биологическими процессами. Общеизвестно, что в состав планктонной массы входит бактериопланктон, среди которого большую роль играют нитчатые цианобактерии и кокки. Некоторые из этих организмов являются концентраторами Mn⁺⁴ и Fe⁺³.

Здесь нельзя не упомянуть эксперимент Г.А. Заварзина [1964], который был поставлен по просьбе Т. Шурина, исследовавшего осадкообразование Рижского залива Балтики. Несмотря на то, что воспроизведенные Г.А. Заварзиным процессы осаждения Mn⁺⁴ микробами *Mucroplana dimorpha* Gray et Thornton были ограничены одной разновидностью микробов, они открывают принципиальную возможность протекания аналогичных микробиологических процессов в Балтийском море.

После осаждения марганца наступала очередь железа. Однако в Балтийском море его переход в Fe^{+3} происходил параллельно с окислением органического вещества и образованием карбонатов. Такая ситуация формировала дефицит железистых и избыток марганцевых коллоидов.

В результате коллоидные сгустки четырехвалентного марганца, не найдя своего железного антипода (положительно заряженного коллоида железа), мигрировали в водах Балтики и накапливались в сероводородных впадинах, образуя эфемерные скопления марганцевых коллоидов, которые были описаны в работах Т.И. Горшковой [1967], а также А.И. Блажчишина [1967], Е.М. Емельянова, А.С. Тримониса [1981].

Высокие содержания двухвалентного железа и двухвалентного марганца, растворенных в иловых водах, были установлены в работах Т.И. Горшковой [1967], и также Б.В. Шишкиной, В.В. Гордеева, А.И. Блажчишина, А.И. Митропольского [1981]. Было показано, что среднее содержание Mn в иловых водах колеблется от 0,04 до 6,6 мг/л, тогда как железо содержит в количестве 0,1–1,1 мг/л. Характерно, что оба металла содержатся в иловых водах в двухвалентной форме, причем их содержание тесно связано с составом вмещающих илов существенно возрастающая в восстановительной среде.

Влияние иловых вод на формирование железо-марганцевых конкреций весьма сомнительно. В покрывающих металлоносные илы черных или бурых глинистых илах всегда залегает маломощный слой окисленного железа; по мнению О.Н. Шишкиной [1979], он всегда будет служить необходимой преградой для диффундирующих снизу восстановительных растворов марганца и железа.

ГЛАВА 4. СКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В КРАЕВЫХ МОРЯХ СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

СЕВЕРНЫЙ ЛЕДОВИТЫЙ ОКЕАН, ЕГО ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ

Среди всех океанов Земли Северный Ледовитый океан занимает наименьшую площадь (табл. 4.1). Он почти в 72 раза меньше самого большого Тихого океана и в 6 раз уступает площади Индийского. В центральной его части расположен Северный полюс Земли, и сравнительно близко от него находится полюс холода. Значительную часть времени года большая часть площади этого водоема покрыта паковыми льдами.

Таблица 4.1. Размеры океанов планеты Земля и соотношение в них макроструктур (шельфы, континентальные склоны и ложе) по данным Н.М. Страхова [1954] и А.П. Лисицына [1974]

Океаны	Площадь акватории (млрд м ²)	Площадь водосбора без Антарктиды	Средняя глубина водоема	Макроструктуры (тыс. км ²)		
				Шельфы	Континентальный склон	Ложе
Тихий	178 684	19 817	4280	10 208	22 029	147 008
Атлантический	91 655	46 686	3 840	9 214	16 093	68 024
Индийский	76 175	15 911	3 960	3 171	10 410	1 338
Северный Ледовитый	14 788	22 443	1 200	4 900	6 436	1 764

Характерной особенностью Ледовитого океана является то обстоятельство, что все берега его южные; северных берегов в этом водоеме нет (рис. 4.1).

Самый протяженный берег Ледовитого океана складывается различными частями Евразийского материка; он протягивается от берегов Норвегии и вплоть до Чукотки и Берингова пролива.

Второй сегмент побережья охватывает Америку (США) и сильно изрезанную территорию Канады; далее он протягивается до Девисова пролива, Баффиновой котловины и пролива Барроу, отделяющих берег Канады от Гренландии.

Южнее располагаются Гренландское и Норвежское моря, отделяющие Гренландию от Фенноскандинавского щита Европы. Шельф и континентальный склон океана сильно развиты у евразийских берегов. Здесь они протягиваются на 2000 км и включают ряд крупных окраинных морей (Белое, Баренцево, Карское и море Лаптевых).

Второй такой же «вырост» мелководья расположен в районе Чукотки и включает Восточно-Сибирское и Чукотское краевые моря.

Вдоль берегов Канады и Гренландии шельф предельно сокращен и не превышает 150–200 км в ширине. Ложе Ледовитого океана напоминает равнобедренный треугольник, основание которого вытянуто вдоль линии о-в Шпицберген – о-в Северной Земли и островов Тикси, а стороны ограничены берегами Гренландии и Канады с одной стороны и Чукотки – с другой.

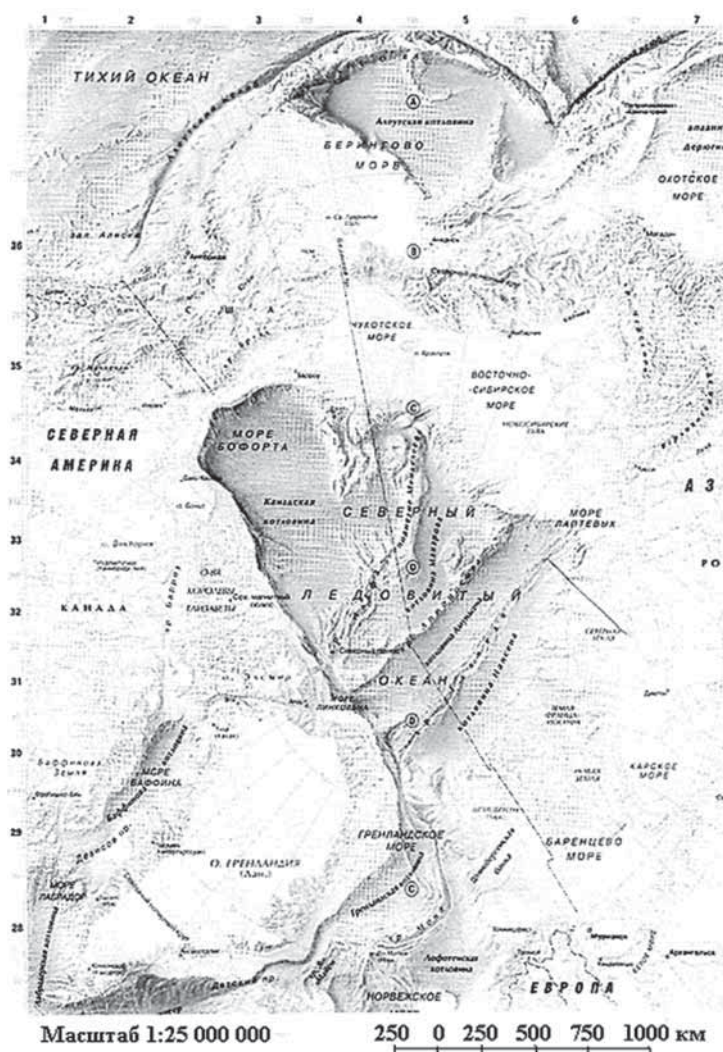


Рис. 4.1. Физико-географическая карта Северного Ледовитого океана и его краевых морей

В пределах этой глубоководной части океана подводные хребты чередуются с впадинами максимальной глубины. Вся система хребтов примерно параллельна основанию глубоководного треугольника. От основания к его вершине выделяются котловина Нансена, хребт Геккеля, котловина Амундсена, хребт Ломоносова, котловина Макарова, поднятие Менделеева и огромная Канадская котловина, сливающиеся с морем Бофорта, расположенным в вершине глубоководного треугольника Ледовитого океана.

Вся система подводных хребтов Ледовитого океана как бы продолжает простираение хребтов Черского, Верхоянского, Сетте-Дабана и других поднятий Чукокки. С другой стороны, они резко обрезаются берегами Канады и Гренландии, вдоль которых, вероятно, прослеживается крупное тектоническое нарушение.

В большинстве океанических водоемов площади питающих их водосборов заметно уступают площадям акваторий (табл. 4.2); исключением является Северный Ледовитый океан, в котором площадь акватории близка к суммарной площади питающих провинций.

Таблица 4.2. Поступление взвешенного и влекомого материала с водосборов океанов в водную толщу [Гордеев, 2012]

Океаны	Площадь водосбора без Антарктиды	Площадь океана	Взвешенные наносы	Влекомые наносы*	Модуль стока взвешенных наносов**	Модуль терригенной аккумуляции
	млн км ²	млн км ²	млрд т	млрд т	т/км ² год	т/км ²
Тихий	19 817	178 684	7 152***	1,436	514,5	40,0
Атлантический	46 686	91 655	3 669*	0,612	78,0	40,0
Индийский	15 911	76 175	8,186***	0,914	514,5	107,0
Северный Ледовитый	22 443	14 788	0,227***	0,023	10,1	15,3

Примечание: * – [Васильев, 1987]; ** – [Gordeev, Bachold, 2003; Лисицын, 1974]; *** – [Лисицын, 1974]

Главным поставщиком терригенного и растворенного материала в Ледовитый океан и окружающие его краевые моря является огромный материк Евразия с ее мощными речными системами. Противолежащий ему континент Северная Америка резко уступает в отношении впадающих в водоем речных систем. Только реки Юкон и Маккензи питают океан со стороны Канады и США.

С другой стороны, азиатско-европейский берег прорезают многочисленные и мощные реки, эродирующие континент в сложных физико-географических обстановках. Напомним, что водосбор азиатско-европейской части Ледовитого океана включает в себя Западно-Европейскую платформу с Фенно-Скандинавским щитом, Уральскую систему гор, Западно-Сибирскую впадину и горную область Чукотки. Западная часть водосборных площадей, примыкающая к Белому морю, изобилует лесными ландшафтами, озерами и болотами. Физико-географическую обстановку этих районов мы уже более или менее подробно описали в связи с прибрежной зоной Балтийского моря. Сходные условия хорошо известны во многих районах Финляндии, Карелии, Республики Коми.

Восточнее Урала располагается огромная Западно-Сибирская низменность. В ее северной прибрежной части прослеживается то расширяющаяся, то сужающаяся полоса тундры. Эта зона «вечной мерзлоты» местами осложнена торфяными болотами.

Южнее в Западно-Сибирской низменности располагается зона таежных лесов, местами осложненная болотными ландшафтами. Расположенная восточнее Сибирская платформа представляет собой плоскогорье, поднятое на 500–1000 м и осложненное на севере – тундрой, на юге – тайгой.

На востоке азиатский водосбор Арктического бассейна замыкает система горных хребтов Чукотки.

В пределах акватории Ледовитого океана, примыкающей к Европейско-Атлантическому водосбору, с запада на восток выделяется ряд краевых морей – Норвежское, Баренцево, Белое, Карское, море Лаптевых, Восточно-Сибирское

и Чукотское. В эти водоемы впадает множество рек, среди которых наиболее крупными являются водотоки Белого моря – Онега, Северная Двина, Виг и Мезень; Карского моря – Обь, Енисей; моря Лаптевых – Хатанга, Лена; Восточно-Сибирского моря – Индигирка и Колыма; Чукотского моря – Амгуэма.

На протяжении многих миллионов лет, начиная с мезозоя, водные артерии Евразийского материка выносили в моря Ледовитого океана огромное количество взвешенного и растворенного органического вещества, железа и марганца. Количественные оценки этого процесса можно найти в работах О.А. Алекина и Л.В. Бражниковой [1964], Б.А. Скопинцева и П.П. Крылова, С.Б. Даи и Дж.Х. Мартина (S.B. Dai, J.H. Martin), Е.А. Романкевича, В.В. Гордеева и др. исследователей. Однако дело осложняется тем, что оценки величины речного стока требуют *систематического* наблюдения, что в условиях Сибири и Дальнего Востока выполнить сложно. Как показал В.В. Гордеев [1983, 1974, 1981, 1991, 2005, 2012], содержание растворенного органического углерода (РОУ) и металлов в главных реках Арктики меняется в зависимости от сезонных явлений, от преобладающих ландшафтов водосборов (вечная мерзлота или болота), от климатических изменений, от деятельности человека и от многих других факторов.

Как это следует из табл. 4.3, сходным образом ведет себя железо-марганцевый сток крупных рек Европейско-Азиатского водосбора.

Среди крупных рек по содержанию взвешенных и растворенных форм железа и марганца выделяются Северная Двина, Мезень, Обь, Енисей, Лена, Колыма. Металлогенический сток менее крупных рек, а также поступление металлов за счет подводного стока, временных потоков и размыва берегов, к сожалению, не учитывалось. Между тем они в ряде районов могут существенно изменить представления об относительном стоке металлов в краевые моря Ледовитого океана.

Западная часть Европейско-Азиатского водосбора, несомненно, перспективнее восточной в качестве поставщика Fe и Mn.

Большую роль в этом отношении всегда играли Фенноскандинавский щит и Северо-Уральская система поднятий. Скандинавский щит занимает площадь примерно 40 000 км². Выведенная на дневную поверхность масса пород разного возраста на 52% складывается осадочными породами (3,33% Fe, 0,67% Mn); 22% этой площади занимают метаморфические (4,65% Fe и 0,1% Mn) и основные магматические образования (8,56% Fe, 0,2% Mn); 22% – кислые магматические породы (2,7% Fe, 0,06% Mn) и 4% основные эффузивы (8,50% Fe, 0,2% Mn). Кроме того, нельзя не упомянуть многочисленные месторождения метаморфизованных железистых кварцитов, известных в Швеции, Норвегии и в пределах Кольского п-ова.

Поэтому не вызывает сомнения, что в эрозионном врезе Фенноскандинавский щит представляет собой мощный источник металлов (Fe и Mn). Проблему источника металлов усугубляет четвертичное оледенение, которое началось с миндельского этапа и трижды охватывало огромные площади Западной Европы и России. Во время Великого рисского оледенения на западе ледники доходили до Карпат, а на востоке – занимали почти всю Русскую равнину, достигая широты Волгограда и низовий Днепра и Дона.

Таблица 4.3. Формы нахождения Fe и Mn в стоке крупнейших рек Европейско-Азиатского водосбора Северного Ледовитого океана

Река Евразии	Площадь водосбора 10 ⁴ км ²	Водный сток км ³ /год	Сток взвеси 10 ⁶ т/год	Fe, мкг/л		Mn, мкг/л		Fe, мкг/л		Mn, мкг/л	
				взвесь	раствор	взвесь	раствор	общее	раствор	взвесь	раствор
Белое море											
Онега	57	15,9	0,30								
Сев. Двина	357	110	4,1	6,2	–	–	42	(8)	23		
Мезень	78	27,2	0,6				50	(8)	866	3–28	
Индуска											
Калга									239		
Баренцево море											
Печора		131	9,4	0,04	1,1	2,4–9,60	3,2–8,0	9–24	8–13,2		
Карское море											
Обь	2645	404	15,5								
Надым	64	18	0,4		0,17–0,32						
Пур	112	34,3	4,7	1,8–62,0		50,3–790	3,4–25	17–790			
Таз	150	44,3	4,7		0,02–0,04	286–650					
Енисей	2594	620	3,4	0,2–18,7			3,0–4,6	286–650	3,7–13	14,03–59	<10
Пясина		86									
Море Лаптевых											
Хатанга	364	85,3	1,7								
Анабар	100	17,3	0,4								
Оленек	218	32,8	1,1								
Лена	2448	24,3	20,7	0,7–7,5	0,04	12,0–24,4	2,9–3,5	12–24	2,9–3,5	89–93	
Омолгой	39	7	0,04								
Яна	225	31,9	4,0								
Восточно-Сибирское море											
Индигирка	360	54,2	11,2								
Алазея	68	8,8	0,1	0,02–78,5		29–113	0–63	117–440	3,1–6,3		
Кольма	49,7	122	7,65		3,1–117						
Чукотское море											
Амгуэма	64,8	43,2	0,05								

Примечание: 1 – [Гордеев, 2012]; 2 – [Коновалов и др., 1968]; 3 – [Батурич, 1986]; 4 – [Гордеев, 2012].

Любопытно отметить, что, сползая в низины и «спиливая» неровности подстилающих пород, ледники проделывали колоссальную работу, которую В.М. Гольдшмит [1938] сравнил с лабораторным изготовлением смешанных химических проб.

Последующее формирование слабо развитых кор выветривания и подзолистых почв в сочетании с массовым заболачиванием огромных площадей (западная часть Белоруссии, Костромская область, Петербург–Новгородский регион, Карелия, Финляндия и ряд других районов) создали благоприятные условия для формирования железо-марганцевых болотных руд. Геохимический механизм этого процесса был блестяще описан в работах Н.М. Страхова [1948] и В.А. Ковалева [1985]. Как выяснилось совсем недавно, огромный промышленный интерес представляет марганцеворудная провинция Полярного Урала. Здесь геологами «Севморгеология» при проведении геологической съемки в 1999 г. были обнаружены многочисленные рудопроявления и месторождения марганцевых руд в пределах хребта Пай-Хой и на островах Новой Земли. При описании формирования современных железо-марганцевых конкреций мы ещё вернемся к описанию месторождений металлов на островах Новоземельского архипелага; здесь же следует отметить, что в пределах континентального Пай-Хойского региона месторождения и рудопроявления марганца локализуются в отложениях девона, девон-карбона и перми (С.К. Волковский, В.Ф. Ильин, Л.Г. Павлов, В.С. Рогов, Э.И. Галицкая, Б.М. Михайлов, А.А. Шарков, В.Н. Кулешов, Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис).

Восточная часть Азиатского водосбора Ледовитого океана менее хорошо изучена.

Как утверждал В.А. Обручев [1951], в ледниковый период (по-видимому, соответствующий риску времени) весь северный водосбор был покрыт льдами. Наблюдения над моренами и валунами позволили здесь выделить несколько центров оледенения: 1) Уральский, захватывающий часть Западно-Сибирской низменности; 2) Таймырский; 3) Норильский; 4) Оленекский. При этом одни центры оледенения располагались на континенте, другие – в районе современного шельфа и островов окраинных морей.

На третьем этапе четвертичного периода оледенение оставило свой след в прибрежной зоне в виде тундры или зоны «вечной мерзлоты», а на остальной площади буйная растительность создала таежную зону. Существенно изменились соотношения между сушей и морем. Океан трансгрессировал с севера на юг и захватил всю площадь современного шельфа, оставив нетронутым только отдельные острова.

Обращает на себя внимание относительно слабая заболоченность восточного водосбора; болота развиты только в среднем течении р. Оби и в междуречье Обь–Иртыш.

Очевидно, что западная часть Европейско-Азиатского водосбора является более продуктивной в отношении поставки в краевые моря Ледовитого океана железа и марганца. Опираясь на величины речного стока, полученные Г.С. Коноваловым с соавторами [1959], О.А. Алекин и Л.В. Бражникова [1964] рассчитали общий годовой привнос марганца в краевые моря Ледовитого океана. Используя соотношения прихода Mn и Fe в Мировом океа-

не, вычисленные В.В. Гордеевым, автор настоящей монографии рассчитал годовое поступление железа, эти данные приведены в табл. 4.4. Очевидно, что главное поступление взвешенных и растворенных металлов ограничивается подтоком в Белое, Баренцево и Карское моря; годовой внос металлов в моря Лаптевых, Восточно-Сибирское и Чукотское сильно уступает своим западным конкурентам.

Таблица 4.4. Годовой внос марганца и железа в краевые моря Ледовитого океана

Водосбор	Моря	Mn т/год	Fe т/год
Западный	Белое и Баренцево	1630	18 549
	Карское	22 600	257 188
Восточный	Лаптевых, Восточно-Сибирское, Чукотское	3640	41423

Дальнейшая судьба железа и марганца в Ледовитом океане в значительной степени зависит от газового режима и гидродинамики водоема.

Прежде всего следует подчеркнуть, что согласно представлениям океанологов, картирующих распределение кислорода в морях и океанах нашей планеты [Иваненков, Чернякова, 1979], полюса являются своеобразными холодильниками, и соответственно *концентраторами* растворенного кислорода. Средние концентрации кислорода в разных океанах Земли, по данным С.В. Бруевича и В.Н. Иваненкова [1971], выглядят так:

Северный Ледовитый океан – 9,45 мг/л;

Атлантический океан – 7,52 мг/л;

Индийский океан – 5,66 мг/л;

Тихий океан – 4,32 мг/л.

Действительно, зимой, непосредственно подо льдом в центральной части Ледовитого океана, в связи с зимним перерывом в деятельности планктона и малым расходом на окисление его биомассы реакционноспособных элементов океанской воды, содержание растворенного кислорода достигает 8,2–8,4 мг/л. Эта величина заметно превышает концентрацию кислорода в воде при зимней температуре и солености (7,3–7,5 мл/л).

Таким образом, следует подчеркнуть, что *оледенение* является важным фактором окисления железа и марганца, растворенных в океанской воде.

Летом, в период деятельности планктона и нагревания океанических вод, зимние слои, богатые кислородом, опускаются на большие глубины, а вблизи поверхности формируется новый поверхностный максимум кислорода; он занимает глубины 0–25 м. В новообразованном слое концентрация кислорода колеблется в пределах 7,9–8,4 мл/л; зимний слой максимума при этом опускается на большие глубины, формируя «слоеный пирог» у поверхности водоема. В целом, однако, как показали в своих работах Б.А. Скопинцев, А.А. Новоселова, В.Н. Иваненков и др., в очагах формирования арктических вод поступление кислорода уменьшается довольно равномерно от поверхности ко дну, с максимумом у поверхности и минимумом у дна.

Огромную роль в окислительных процессах Северного Ледовитого океана играют течения. По особенностям гидродинамики в этом океане выделяются две различные зоны.

В той части бассейна, которая заключена между шельфами Восточно-Сибирского и Чукотского морей и берегами Канады и Гренландии, господствует циклональное круговое *поверхностное* течение, скрывающее более сложную мозаику глубоководных течений, связанных с положением глубоководных хребтов (рис. 4.2).

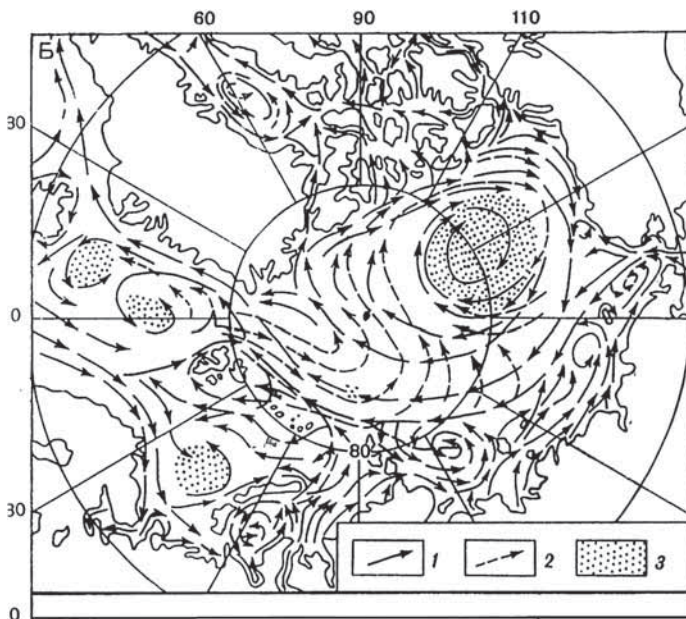


Рис. 4.2. Течения в Северном Ледовитом океане, по [А.П. Лисицын, 1978]

В этой глубоководной и тектонически сложно построенной части океана (глубина во впадинах 500–2000 м) господствует циклональное движение вод, детально исследованное В.Н. Степановым [1967], который показал, что движение вод в циклональном кольце увеличивается в море Бофорта (90–100 см/с) и уменьшается у берегов Чукотки (20–25 см/с). В целом, циклональное кольцо является важнейшим генератором растворенного в водах кислорода (см. рис. 4.2).

В юго-западной части поток круговорота разделяется на две части: одна его половина меняет направление с субширотного на меридиональное и продолжает движение вдоль берегов Гренландии и Канады, другая часть сохраняет субширотное направление и уходит в пределы морей Лаптевых, Баренцева и Карского.

Здесь, в этой мелководной зоне Северного Ледовитого океана (максимальная глубина Баренцева моря не превышает 350–600 м), изобилующей многочисленными островами (Шпицберген, архипелаг Новая Земля, Земля Франса Иосифа, Северная земля и др.) и банками, а также осложненной впадением мощных северных рек, возникает система разнонаправленных течений, однако преобладает два основных направления – на восток, вдоль берегов Норвегии, Швеции и России (с заходом в Белое море) и на запад,

вдоль Гренландии и Исландии в Атлантический океан. Концентрации железа и марганца образуются там, где происходит прямое воздействие кислорода на растворенные в морской воде железо и марганец.

В Северном Ледовитом океане и его краевых морях выделяются два типа железо-марганцевых проявлений: 1) металлогенные поля и скопления железо-марганцевых конкреций; 2) участки обогащения глубоководных илов железом и марганцем.

ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ КРАЕВЫХ МОРЕЙ ОКЕАНА

Баренцево море

Наиболее крупные скопления Fe–Mn конкреций известны в пределах Баренцева и Карского краевых морей. Менее исследованы более редкие конкреции Белого и моря Лаптевых; совсем слабо изучены проявления Восточно-Сибирского и Чукотского морей.

Район Баренцева и Карского морей представляет собой сложно построенную железо-марганцевую провинцию, металлогеническим центром которой является Новоземельский архипелаг островов. Поля железо-марганцевых конкреций были исследованы Я.В. Самойловым и А.Г. Титовым, М.В. Кленовой, А.С. Пахомовой, Т.И. Горшковой, Н.М. Страховым и др. В последние годы этому объекту были посвящены работы В.И. Гуревича и целого коллектива исследователей Института Океанологии им. Ширшова под руководством А.П. Лисицына.

Существенно изменились наши представления о металлогении этих районов. В 1999 году в пределах Новоземельского архипелага была открыта новая группа железо-марганцевых месторождений более древнего происхождения, которая, по всей вероятности, в корне меняет представление о происхождении морских железо-марганцевых конкреций этого района.

Согласно новым представлениям, архипелаг Новая Земля, разделяющий Баренцево и Карское моря, является центром крупной железо-марганцевой провинции. Как это показано на рис. 4.3, в пределах западного острова Новой Земли располагаются рудопроявления мыса Костин Нос, п-ова Выпуклый, ручья Марганцевый, ручья Посудный и реки Красная.

На острове Северном открыт Сульменевский марганцево-рудный район.

Во всех этих объектах оруденение представлено пластами карбонатных руд, чередующимися с черными кремнисто глинистыми сланцами, принадлежащими к пермским отложениям. По данным С.К. Восковского, В.Ф. Ильина, Л.Г. Павлова, В.С. Рогова, Э.И. Галицкой, Б.М. Михайлова, В.А. Шаркова и др. геологов [Столяров и др., 2009], потенциальные запасы этих объектов оцениваются в десятки миллиардов тонн руды.

В результате их эрозии в соседнее Баренцево море сносилось огромное количество железо-марганцевого материала, среди которого обломки железо-марганцевых руд оказывались сильно окислены. М.В. Кленова [1948, 1960] называла их «выветрелыми породами» и отмечала, что в этих облом-

ках карбонатный материал постепенно разлагается и сначала образуются железо-марганцевые пленки, затем Fe- и Mn-гидроксиды проникают внутрь и замещают карбонаты, а в конечной фазе образует конкрециевидные сгустки оксидов железа и марганца, а иногда настоящие железо-марганцевые конкреции.

Позднее, в работах Н.В. Политовой, Т.Н. Алексеевой, Н.В. Козиной [2021 и др.] были детально исследованы распределение и состав обломков пород из различных областей сноса в Баренцевом море.

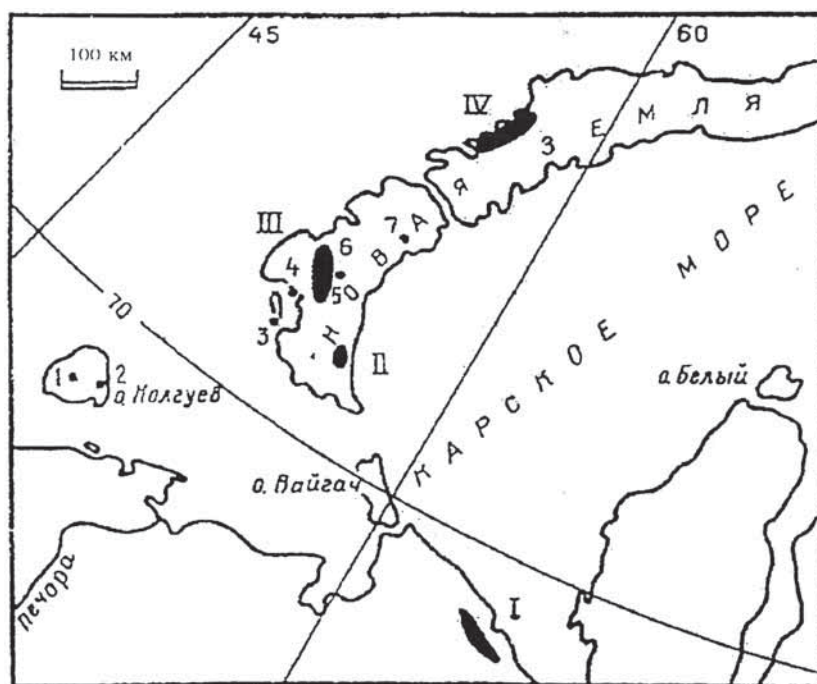


Рис. 4.3. Схема расположения марганцеворудных районов [Столяров и др. 2009]
 Районы: I – Пайхойский; II – Колодинский; III – Рогачевско-Северотайнинский; IV – Сульменевский
 Рудопроявления: 1 – скв. Искимка-Таракас; 2 – скв. Песчаноозерская; 3 – мыс Костин Нос; 4 – п-ов Выпуклый; 5 – руч. Марганцевый; 6 – руч. Посудный; 7 – р. Красная

На процессах окисления обломков руд мы еще остановимся более подробно, но вначале следует рассмотреть седиментационную обстановку в Баренцевом море.

Общеизвестно, что гидродинамика этого региона значительно более сложная по сравнению с гидродинамикой Арктического океана в целом (рис. 4.4). Здесь, при общем движении вод на запад, возникают многочисленные осложнения, круговороты и разнонаправленные движения. В центральной части Баренцева моря отчетливо вырисовывается циклональный круговорот [Кленова, 1948, Писарев, 2021].

Эту сложную гидродинамику хорошо отражает карта грунтов, на которой прихотливо чередуются темные глинистые и глинисто-алевритовые илы и островки песчаников. В этих породах разбросано большое количество рудных обломков, значительная часть которых, возможно, имеет ледниковое происхождение (остатки морен).

В водах Баренцева моря встречено небольшое количество взвеси. В работе Н.В. Политовой с соавторами [2021] было показано, что среднее содержание взвеси здесь приближается к 0,5 мг/л, а ее распределение подчиняется циркумконтинентальной и вертикальной зональности вод. Исследования показали, что вблизи берегов заливов количество взвешенного материала в водах возрастает.

По данным Д.П. Стародымова, А.И. Кочеткова и М.Л. Кравчишиной [2021], взвесь Баренцева моря содержит железо и марганец; их распределение показано в таблице 4.5.

Очевидно, что оба металла ведут себя в водоеме как типичные литогенные элементы, их содержание растет с глубиной и достигает максимума в водах центральной части водоема и в наилке – свежеотложенном, поверхностном осадке.

Таблица 4.5. Среднее содержание железа и марганца (мг/кг) во взвеси разных частей Баренцева моря

Поверхность	Fe	Mn	Поверхность	Fe	Mn
Норвежское море			Центральная часть моря		
Поверхность	282	1445	Поверхность	414	1480
Толща	1440	1016	Толща	17500	1870
Возле побережья Шпицбергена			Наилка (среднее для моря)		
Поверхность	3300	1780		25200	3490
	27800	35700			

Особый интерес в современных морях представляет развитие и разнообразии бактериопланктона. В Баренцевом море эту проблему затрагивали А.Ю. Леин и А.С. Савичев [2021]. На основании исследований многих станций ими были получены данные, приведенные в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Пределы величин и средние значения общей численности и биомассы бактериопланктона в водной толще Баренцева моря

Характеристика проб	1998 год		2017 год	
	Сентябрь-октябрь		Июль-август	
	04М 10 ² кл/мл ⁻¹	биомасса	04М 10 ³ кл/мл ⁻¹	Биомасса
Поверхностный слой (1–15 см от дна)	<u>10–240</u> 7,6	<u>21–50</u> 15,3	<u>237,5–650</u> 3676	<u>38,95–100,2</u> 66,70
Придонный слой (15 м от дна)	<u>16–105</u> 7,05	<u>0,77–7,5</u> 7,2	–	–

Очень важны сравнительные данные, характеризующие биомассы бактериопланктона северных морей России; они представлены в таблице 4.7.

Из приведенных данных следует, что Баренцево море по развитию бактериопланктона занимает одно из первых мест среди полярных морей России.

Таблица 4.7. Общая численность микроорганизмов и массы бактериопланктона в поверхностном слое водной толщи арктических морей

Море, район	04М 10 ³ кл/мл ⁻¹	Биомасса, мкг Сл ⁻¹
Баренцево море, (от 79° с. ш. до 82° с. ш.)	<u>180–515</u> 393,2	<u>39,6–92,25</u> 71,2
Баренцево море (открытая часть)	<u>216–207</u> 283	<u>45,5–174</u> 80,4
Карское море (желоб Св. Анны)	<u>210–250</u> 230	<u>0,94–1,1</u> 1,0
Белое море (гл. 54–300 м)	<u>150–750</u> 280	<u>0,7–15</u> 5,5
Чукотское море	<u>450–650</u> 600	<u>17–27</u> 20,4
Берингово море (гл. 40–57 м)	<u>67–244</u> 227	<u>1,92–16,7</u> 8,9

Чрезвычайный интерес представляет проблема распределения марганца в осадках Баренцева моря. Довольно подробно она исследовалась в работах М.В. Кленовой [1948], Т.И. Горшковой [1947], А.С. Пахомовой [19488], но особенно полно она была рассмотрена в статьях В.В. Гордеева, Л.А. Деминной и Т.Н. Алексеевой [2021].

Изучение распределения этого элемента в различных гранулометрических фракциях дало уже знакомую нам картину распределения металлов в ряду песчаник–алеврит–глина; она приведена в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Среднее содержание окислов в гранулометрически различных осадках Баренцева моря (%)

Тип осадка	Число проб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Автор, год
Пески	4	59,3	2,13	3,0	0,035	5,43	Гордеев и др., 2021
	1	84,81	-	1,92	-	12,03	Кленова, 1960
	27	50,7	1,78	4,2	0,07	1,78	Иванов, 2006
Алевролиты	8	55,11	2,51	5,48	0,139	3,48	Гордеев и др., 2021
	1	79,88	-	2,16	-	9,10	Кленова, 1960
	36	73,8	1,79	2,80	0,033	10,6	Иванов, 2006)
Пелиты	23	48,26	2,32	7,77	0,40	2,86	Гордеев и др., 2021
	1	58,21	-	4,97	-	2,95	Кленова, 1960
	127	61,4	2,77	5,90	0,079	3,83	Иванов, 2006

При рассмотрении таблицы становится очевидным, что оба металла – марганец и железо, обычно концентрируются в глинистых осадках (пелитах).

Статистическое исследование состава более 50 проб осадков Баренцева моря, проведенное В.В. Гордеевым с соавторами [2021], позволило установить, что среди пелитов по содержанию Mn четко выделяются две

группы. В первой группе содержание MnO возрастает одновременно с ростом пелитовой фракции, нередко достигая 1% и более. В образцах второй группы, напротив, содержание MnO слабо увеличивается или совсем не увеличивается.

Закономерности распределения осадков этих двух групп приводятся в работе В.В. Гордеева и др. [2021]. На приведенной схеме хорошо видно, что пелиты с высоким содержанием MnO образуют полукольцо, выпуклость с высокими содержаниями MnO (0,5–1,0 %, и даже >1 %) располагается на границе Баренцева моря и Ледовитого океана.

Осадки, обогащенные марганцем, располагаются на более значительных глубинах, чем осадки, обедненные этим металлом, в последних, помимо пелитового глинистого материала всегда присутствует обломочный кварц. Осадки, богатые марганцем залегают на глубинах 192–430 м (в среднем 304 м), тогда как осадки второй группы отчетливо тяготеют к мелководью (151–361 м глубины). Образцы осадков первой группы характеризуются более выраженной сорбционной способностью.

К сожалению, В.В. Гордеев в своей работе не использовал методы определения состава глинистых минералов. На основе его описания можно предположить, что в составе пелитов первой группы большую роль играют монтмориллониты (сметкиты), тогда как во второй – преобладают гидрослюды (иллиты). Такое предположение хорошо согласуется с представлениями М.А. Ратеева и др. [2001] о значительной роли монтмориллонитов в составе осадков Северного Ледовитого океана и Баренцева моря. Следует также отметить, что в глинистых осадках первой группы, по данным Е.Г. Гурвича и др. [2001], часто встречаются мелкие железо-марганцевые конкреции.

Приведенные материалы позволили В.В. Гордееву составить схемы распределения марганца, железа и Al_2O_3 в современных осадках Баренцева моря; они существенно отличаются от схемы М.В. Кленовой, приведенной рядом для сравнения (рис. 4.4). На схеме В.В. Гордеева хорошо видно, что максимальные содержания Mn (от >1,0 до 1,5%) в осадках протягиваются в виде полосы, пересекающей море от северного окончания Новой Земли до юго-западной части Земли Франца Иосифа.

Как уже упоминалось, на фоне сложной картины распределения донных осадков в Баренцевом море разбросано огромное количество обломков рудных пород, местами сильно измененных процессами окисления. М.В. Кленова [1948] называла этот процесс «подводным выветриванием», по-видимому, находясь под влиянием учения о «гальмиролизе». Не вызывает сомнения, что весь этот рудный материал был снесен с разрушающихся коренных месторождений марганца и железа, расположенных на южном острове Новой Земли. Возможно, что транспортером обломков являлись ледники, тем более, что в северо-восточной части следы древнего оледенения были установлены [Лисицын, 1978]. Известны также обломки, окатанные в виде «бараньих лбов» и несущие на себе следы передвижения льда.

В исследуемом водоеме М.В. Кленовой и В.П. Зенкевичем [Зенкевич, Кленова, 1948] были исследованы 246 станций, в пределах которых были

отобраны 13 000 обломков пород, в разной степени преобразованных процессами окисления. На этой фактической основе была составлена карта, показывающая степень окисления обломков рудных пород (рис. 4.5, автор – В.П. Зенкевич). При ее рассмотрении видно, что наиболее активно процессы окисления обломков протекают у края шельфа, прилегающего к Медвежинско-Шпицбергенской банке, и в минимальной степени – в прибрежных районах.

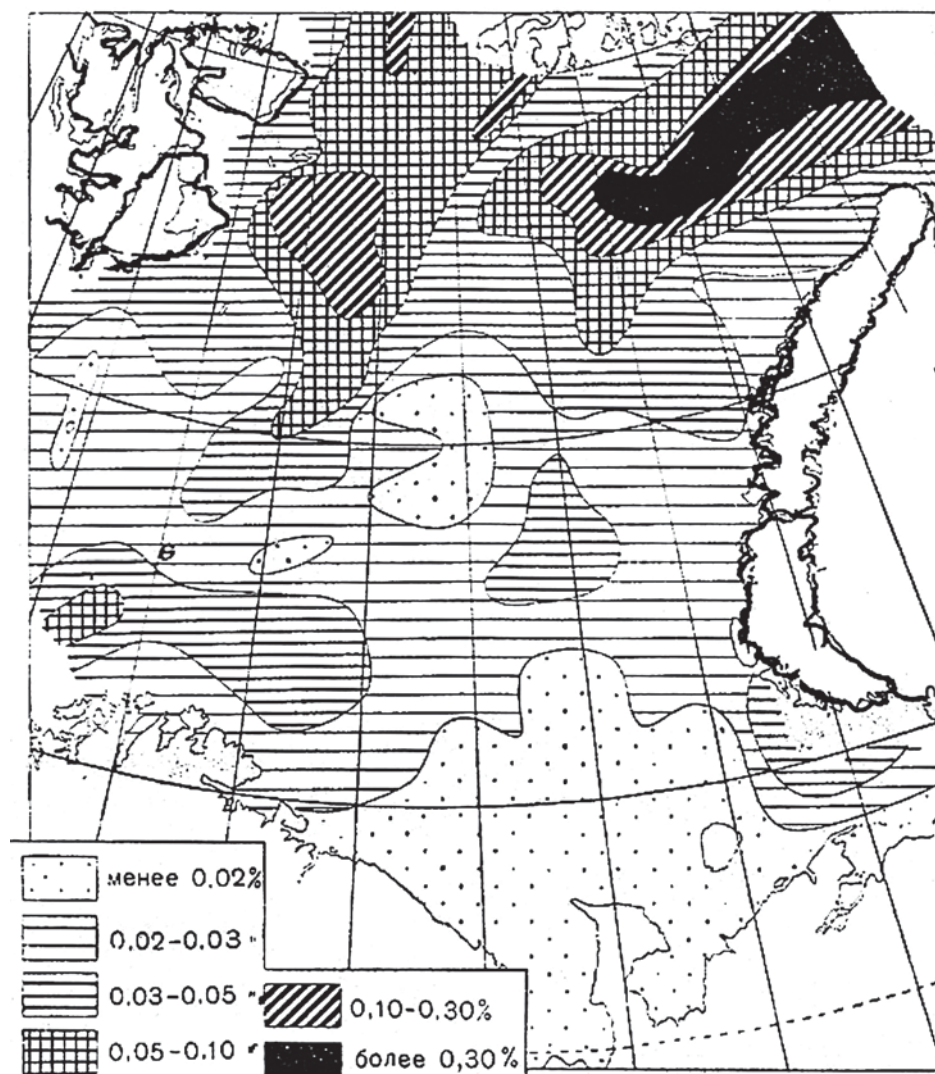


Рис. 4.4. Распределение Mn в осадках Баренцева моря
А – по М.В. Кленовой [1948], Б – по В.В. Гордееву и др. [2017]

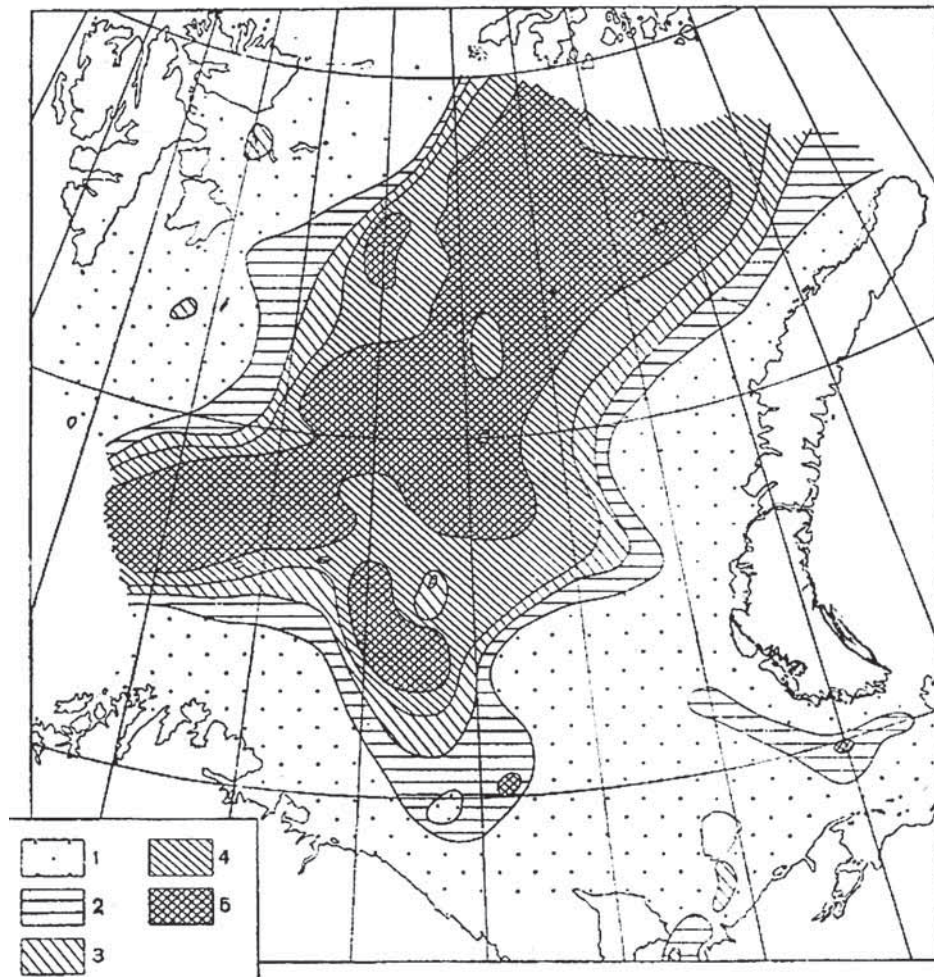


Рис. 4.5. Степень окисления (выветривание) обломков руды в осадках Баренцева моря [Зенкевич, Кленова, 1948]

1–2 – слабо окисленные осадки; 3–4 – средне окисленные осадки; 5 – интенсивно-окисленные осадки и обломки пород

Любопытно, что максимальные количества окисленных обломков находятся на глубинах 200–300 м, и при высокой степени окисления по облику они слабо отличаются от обычных морских железо-марганцевых конкреций. Постепенный переход обломков железо-марганцевой руды в конкреции, вызванный подводным окислением, хорошо виден при рассмотрении ряда образцов, подобранных М.В. Кленовой [1948] и представленных на рис. 4.6.

Первую группу представляют неизменные рудные обломки неправильной формы, плоские или окатанные ледником, такие как кусок массивного сидерита, напоминающий крупную конкрецию (см. рис. 4.6 а).

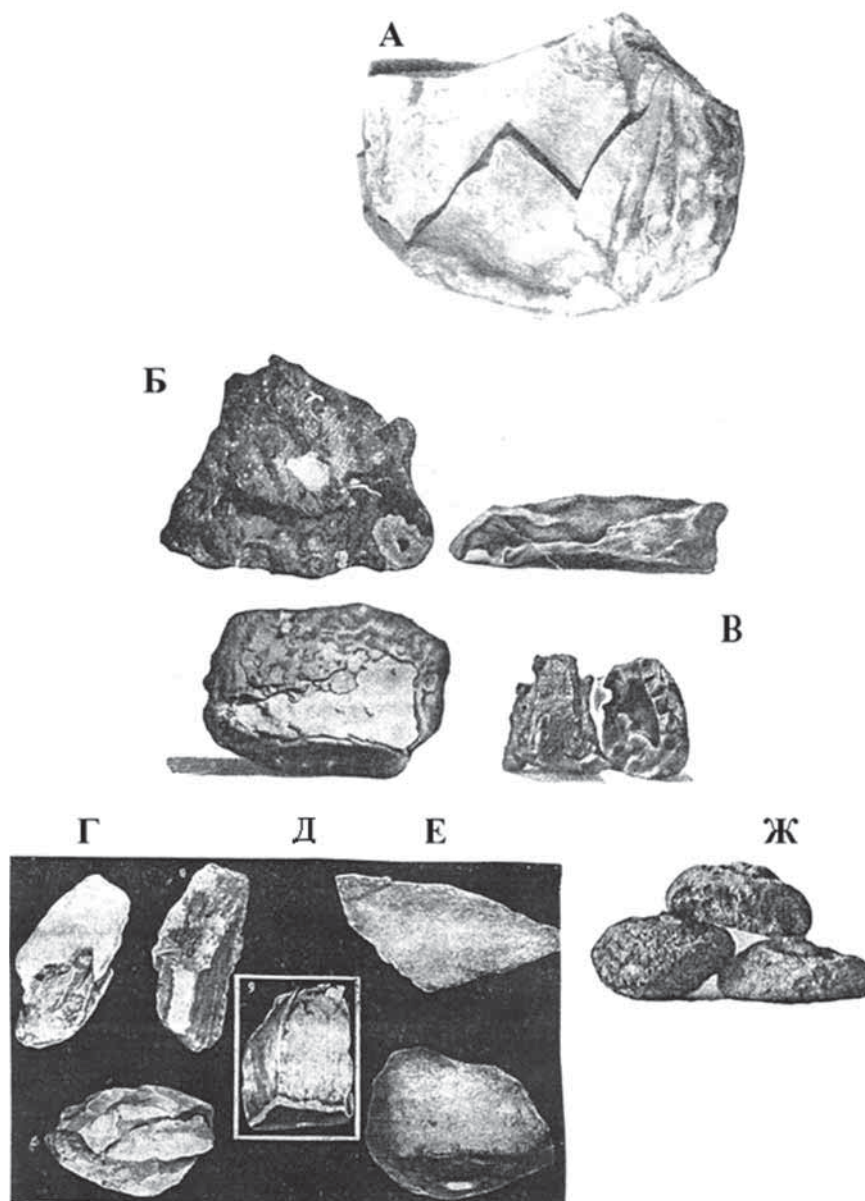


Рис. 4.6. Разные степени окисления и преобразования обломков железо-марганцевых руд в Баренцевом море: а–в – различные типы неизмененных рудных обломков; г, д – обломки руд с прослойками и ядрами замещения окислами Fe-Mn; е, ж – частично сформированные железо-марганцевые конкреции

Вторую группу представляют обломки с железистой коркой и железо-марганцевым ядром или с полостью внутри (см. рис. 4.6 г, д).

Третью группу занимают каемки и оболочки железо-марганцевых налетов на окатанных образцах различных пород, в том числе и рудных.

Четвертую группу представляют типичные железо-марганцевые конкреции (см. рис. 4.6 е, ж).

К сожалению, весь этот ряд обломков с признаками подводного окисления не был исследован с минералогической точки зрения. Тем не менее очевидно, что главными участниками этого процесса являются растворенный в морской воде кислород и восстановленные формы Fe и Mn, заключенные некогда в месторождениях Новой Земли.

Катионообменные свойства осадков Центральной котловины и прилегающих к ней районов Баренцева моря исследовались в работах Г.В. Новикова и Г.И. Клочковой [2021], а также Л.Л. Деминой, Д.Ф. Бутько, Н.В. Политовой и др. [2021] и было показано, что различные литологические типы осадков Центральной впадины являются природными сорбентами Mn, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb, Zn, Co. При этом минералы алевритовой фракции являются слабыми сорбентами; к этой группе принадлежат гранат, пирит, полевые шпаты, эпидот, кварц. Глинистые минералы – смектиты, хлорит и иллит, напротив, обладают высокой способностью сорбировать металлы.

Весьма важный раздел исследования грубых фракций осадков Баренцева моря выполнен в работе Г.С. Харина, Д.В. Ерошенко, А.В. Булахова, С.М. Исаченко и др. [2021], которые изучили распределение песчано-гравийного (0,5–1 мм) и гравийно-галечного материала (3–100 мм) в осадках различных районов Баренцева моря. Результаты приводятся на рис. 4.7; из графика следует, что крупные обломки концентрируются в трех районах – в пределах Новой Земли, в районе Центральной банки и на шельфе Фенноскандинавского щита.

К сожалению, авторы не использовали результаты изучения ореолов рассеяния промышленных марганцевых месторождений, а изучение петрографического состава образцов ограничивалось самой простой диагностикой: брекчия, доломит, известняк, мергель, кремень, сланцы. Между тем, известно, что железо-марганцевая руда новоземельских месторождений представлена карбонатами Mn (манганокальцитом, родохрозитом, кутногоритом, манганосидеритом и др.).

Осадочные породы в обломках представлены (шт.):

Алевролит – 2029, железистые конкреции – 5, фосфорит 1;

Аргиллит – 170, железистых корок – 5, уголь – 13;

Брекчия – 34, кремень – 17, яшма – 4;

Доломит – 8, мергель – 5;

Известняк – 114, песчаник – 485;

Конгломерат – 1, сланец – 585 (555).

Очевидно, что среди обломков преобладают алевролиты и карбонатные породы, но количество Mn руд среди них остается не изученным.

Вполне вероятно, что в протекающем марганцеворудном процессе здесь так же, как и в Черном море, принимали участие металлоконцентрирующие бактерии, хотя таких данных в публикациях мною не было найдено.

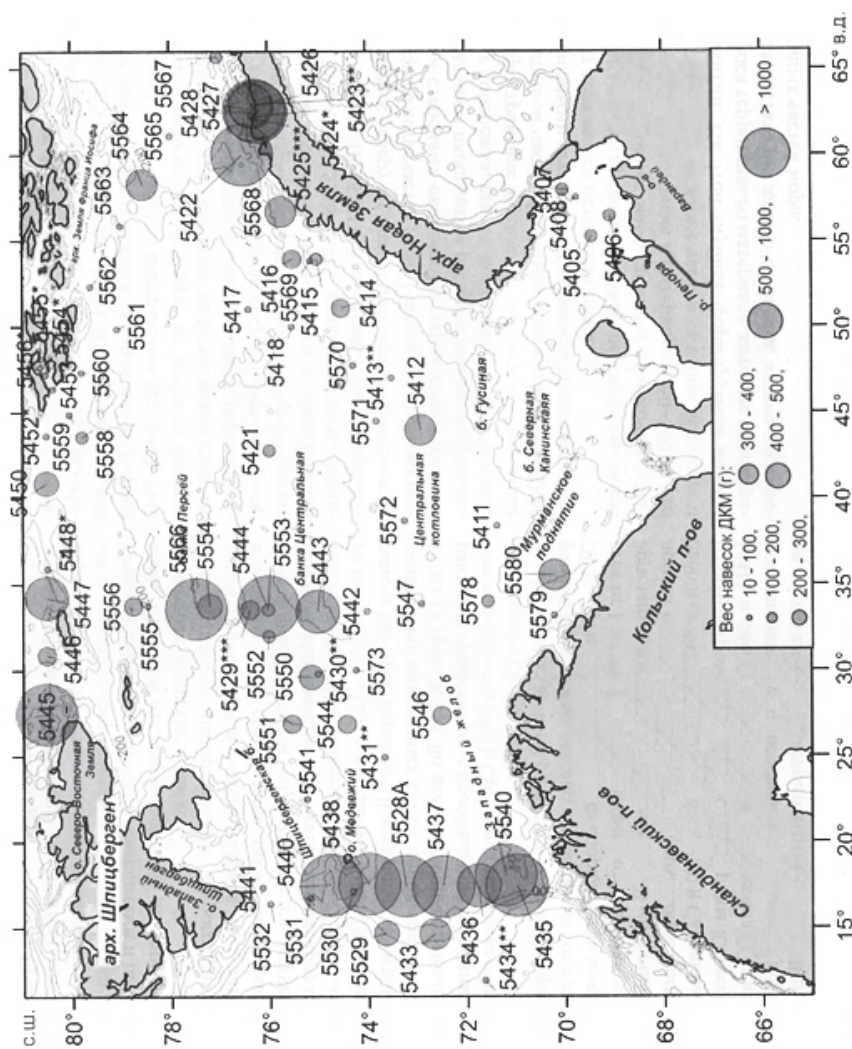


Рис. 4.7. Распределение песчано-гравийного (0,5–3 мм) и гравийно-галечного (3–100 мм) материала в осадках Баренцева моря, по данным 67 и 68 рейсов «Академик Мстислав Келдыш» [Харин и др., 2021]
 Весь намывок из дочерпателя «Океан» в г/л осадка. Цифры – номера станций

Карское море

Карское море существенно отличается от частично открывающегося в Северный Ледовитый океан Баренцева моря. Действительно, о-ва Новой Земли, Вайгач, п-ов Пай-Хой ограждают Карское море с запада, и только узкий пролив Карские ворота намечает выход из этого водоема в смежное море. Восточная же часть моря открыта в сторону океана и принимает с этой стороны ряд холодных течений.

Источниками марганца в водоеме служат о-ва Новой Земли, п-ов Пай-Хой с его месторождениями и многочисленные реки. Помимо Оби и Енисея, в Карское море впадают Надым, Пур и другие малые реки континента, поэтому содержание марганца в водоемах должно быть очень высоким. Об этом же свидетельствует баланс ежегодного привноса металлов, рассчитанный О.А. Алекиным и Л.В. Бражниковой [1964] и приведенный нами ранее (см. табл. 4.4).

По материалам Я.В. Самойлова, Т.И. Горшковой [1924], Т.И. Горшковой [1957], А.С. Пахомовой [1948] и др., средние содержания марганца в осадках Карского моря колеблются от 0,17 до 1,57%. Распределение марганца в осадках показано на рис. 4.8. На этой схеме хорошо видно, что в грубозернистых желтовато-серых осадках побережья и северо-восточной части моря содержания марганца минимальны. Однако в тонкозернистых осадках зоны, прилегающей к о-вам Новой Земли, содержание этого металла увеличивается до 1–1,57%. Именно к этим участкам приурочена главная зона железомарганцевого конкрециеобразования. Прежде всего хотелось бы подчеркнуть, что в Арктическом океане от циклонального главного круговорота, у берегов Азии отделяется субширотное течение, которое движется с востока на запад, в направлении к Баренцеву и Карскому морям. Восточная часть Новоземельского архипелага подобно носу корабля разделяет этот поток. Его северная ветвь формирует скопление Mn во впадине Новой Земли (см. рис. 4.4) и теряется в сложной мозаике гидродинамики Баренцева моря, а южная ветвь врывается в Карское море и ограничивает южное прибрежное пространство Новоземельского архипелага. Здесь в затишных условиях, прилегающих к течению, несущему кислород, возникают условия, напоминающие Каламитскую зону Черного моря.

На рис. 4.9 показано распределение железо-марганцевых конкреций в осадках Карского моря по данным Т.И. Горшковой [1954]. Поле, на котором формируются конкреции, располагается в виде «полумесяца», прослеживающегося от Обской губы и вплоть до северного о-ва Новоземельского архипелага. Здесь затишная часть водоема погружена на глубины 100–200 м и в пределах железо-марганцевого поля слагается сложным чередованием илов, песчанистых илов, илистых песков и песков; в нижней части они окрашены в темные тона, но верхний тонкий слой обогащен Fe и Mn и соответственно окрашен в ржавые тона. Подстилающие илы полифациальные, однако железо-марганцевые конкреции встречаются в самых различных типах осадков. Вряд ли в таких сложных фациально-геохимических обстановках их происхождение могло быть тесно связано с диагенетическими процессами отложенных осадков.

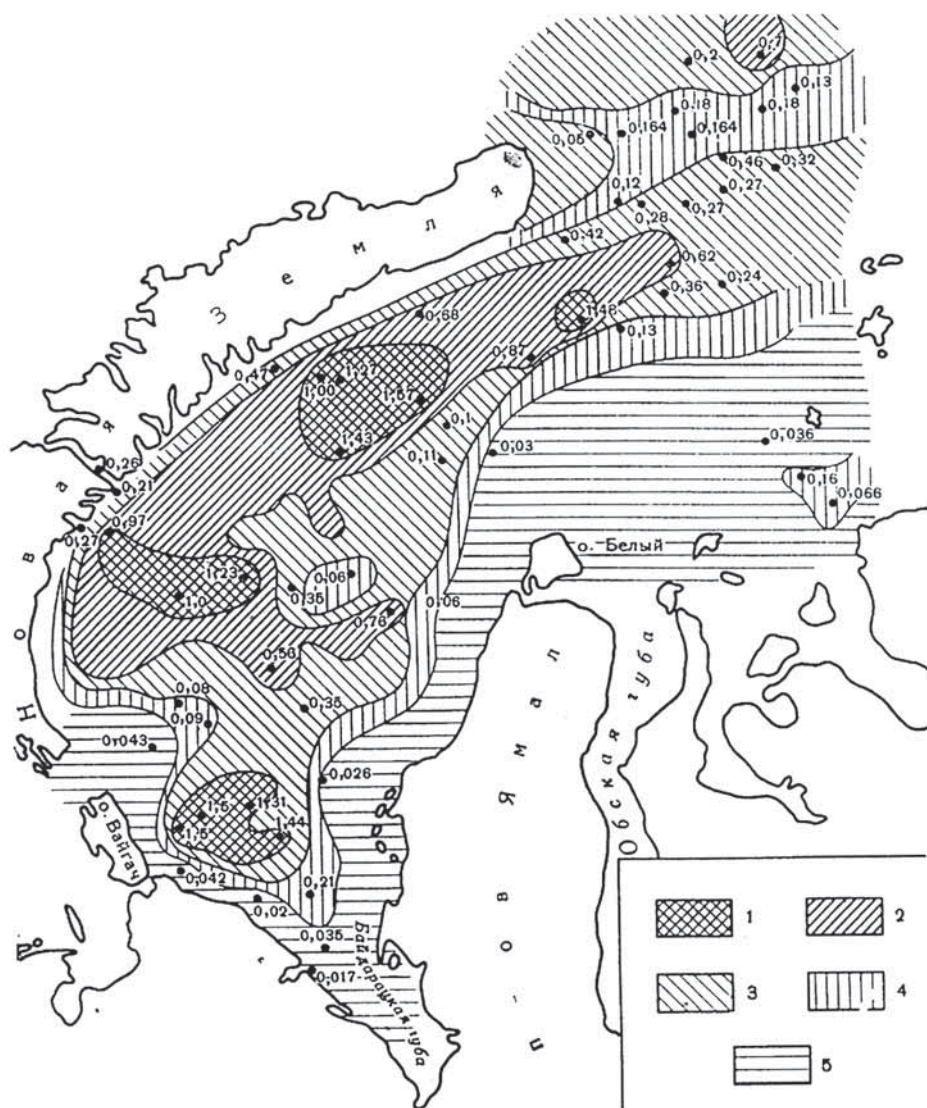


Рис. 4.8. Распределение марганца в осадках Карского моря [Горшкова, 1967]
 1 – >1; 2 – 1,0–0,5; 3 – 0,5–0,2; 4 – 0,2–0,05; 5 – 0,05%

Логичнее, на мой взгляд, предположить, что в затишных обстановках морских вод, находившихся под влиянием кислородсодержащих течений, происходило вначале окисление Mn^{+2} до состояния Mn^{+4} , формировались флоккулы отрицательно заряженных компонентов и после сорбции растворенных химических элементов и окисления Fe^{+2} до Fe^{+3} , образования положительно заряженных коллоидных сгустков и роста сложных $Fe-Mn$ флоккул, опускавшихся на дно, формировались скопления железо-марганцевых конкреций.

Вполне вероятно, что в этом процессе, так же как и в Черном море, принимали участие металлонакапливающие бактерии, хотя конкретных данных в этом отношении в публикациях мною не найдено.

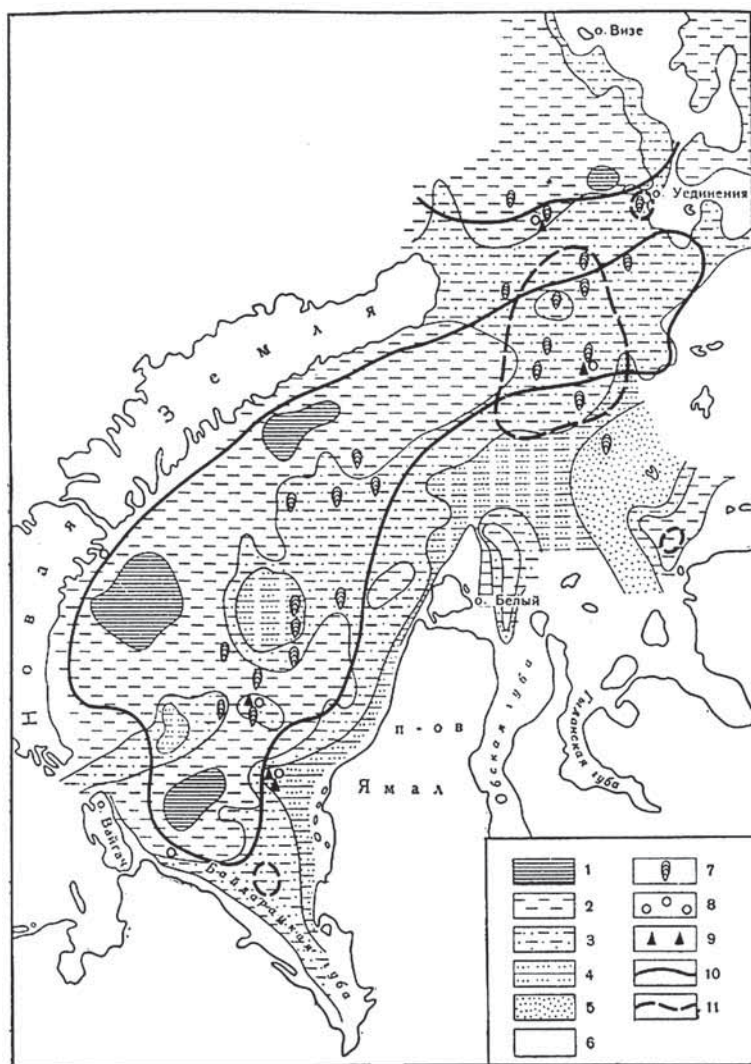


Рис. 4.9. Поля железо-марганцевых конкреций в пределах Карского моря [Горшкова, 1967]

1 – глинистый ил; 2 – ил; 3 – песчаный ил; 4 – илистый песок; 5 – песок; 6 – места не охваченные исследованием; 7 – железо-марганцевые конкреции; 8 – камни; 9 – гравий; 10 – граница распространения коричневых илов; 11 – прослеженная граница распространения подстилающих глин

Избыток марганца в осаждающихся сгустках – онколитах приводил к большому разнообразию форм конкреций: в Карском море наряду с округлыми картофелевидными стяжениями широко развиты формы нарастания

металлов вокруг подводных камней [Куликов, 1970], а также инкрустации раковин и ходов червей. Последние свидетельствуют о некотором перемещении Mn и Fe в илах после образования конкреций.

Избыточное железо, окисленное, но не связанное с Mn^{+4} , образовывало поверхностную окисленную пленку осадка – верхний «ржавый» слой, перекрывающий слой ила, окрашенные в темные тона за счет присутствия восстановленных форм металлов.

Как было показано в предыдущей главе, посвященной Балтийскому морю, области развития процессов окисления верхнего слоя осадков не всегда пространственно совпадают с присутствием конкреций; известны поля осадков с пленкой окисления, лишенные железо-марганцевых конкреций.

Белое море

Белое море является, пожалуй, самым изолированным водоемом среди северных морей Арктики. Среди исследователей этого водоема следует назвать имена И.И. Лепехина, А.А. Иностранцева, В. Рамзая, А.А. Полканова, Н.М. Книповича, К.М. Дерюгина, И.И. Месяцева, Л.А. Зенкевича, В.В. Тимонова, В.С. Медведева, Е.Н. Невесского, Т.И. Горшковой, М.В. Кленовой, В.Н. Калиненко, В.Н. Куликова.

Однако наиболее важные и систематические наблюдения, касающиеся общей геологии, биологии, литологии и геохимии осадков этого водоема, были получены в последние годы в результате исследований, выполненных под руководством академика А.П. Лисицына сотрудниками Института Океанологии им. П.П. Ширшова РАН, а также коллективами ГИН РАН, ИГ РАН, МГУ и другими научными организациями России. Среди многих работ для нас особый интерес представляют исследования биологов А.И. Максимовой и А.И. Наумова, а также литологов-геохимиков Л.Л. Демидова, Д.Ф. Бутько, В.В. Гордеева, А.П. Розанова, Е.М. Емельянова и многих других исследователей.

Водосбор Белого моря детально обсуждался в работах Б.Н. Невесского и др. [1977], а также А.П. Лисицына [2010]; он включает сложный комплекс магматогенно-метаморфических пород Фенноскандинавского щита и осадочные толщи древних пород Русской платформы. Последние представлены отложениями венда и кембрия, карбона, перми и мезозоя.

Главная часть водосбора располагается в зонах северной и средней тайги, и только узкая северная полоса занята тундрой. Водоем располагается в приполярном климате с холодной зимой и коротким дождливым летом.

Для всего этого региона типичен таежный ландшафт с обилием лесных болот.

Питание Белого моря осуществляется через пролив, связывающий его с Баренцевым морем; здесь развита целая система течений, приносящих в бассейн большое количество кислорода (рис. 4.10а). Кроме того, водоем пополняется благодаря деятельности ряда рек – Северной Двины, Онеги, Вычи, Мезени, Кандалакши, и более мелких ручьев, текущих с юга и северо-запада.

В работах Е.Н. Невесского с соавторами [1977] было показано, что кроме речного стока в поступлении осадочного материала в Белое море большую роль играет абразия берегов.

В.В. Гордеев и А.П. Лисицын [2021] детально рассмотрели проблему источников осадочного материала в Белом море и рассчитали относительную роль каждого «поставщика» осадочного материала; результаты этой работы представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9. Основные источники поставки осадочного материала в Белое море

Источник	Сток воды, км ³ /г	Сток взвеси, 10 ⁶ т/г	Сток растворимых веществ, 10 ⁶ т/г
Речной сток	230	2,33	38,2
Абразия берегов	-	12–15	-
Ледовый сток (аэрозоли)	-	0,054	-
Загрязняющие вещества	0,5–0,7	0,005–0,007	-

Очевидно, что основная масса осадочного материала поставляется речным стоком и абразией берегов.

Рассматривая геохимию железа и марганца, В.В. Гордеев и А.П. Лисицын [2021] показали, что концентрация железа в водах Белого моря колеблется от <0,5 до 12,7 мкг/л; это превышает количество железа в водах Баренцева моря и даже океанов (0,28 мкг/л).

Распределение железа показано на рис. 4.10. В. Очевидно, что максимальные содержания этого металла тяготеют к наиболее глубоким частям водоема, протягиваясь от Двинского к Кандалакшскому заливу.

Основная масса железа поступает в водоем из разрушающихся берегов.

В речном стоке Северной Двины содержание растворенного Mn составляет в среднем 29 мкг/л. В течение года оно колеблется от минимальных значений осенью (8,3 мкг/л) до максимальных значений зимой – 5,5 мкг/л.

Если учесть потери этого элемента на рубеже река–море, можно вычислить чистый сток, и тогда количество растворенного Mn в водах Двины составит 5700 т в год, а для всех рек моря – 12000 т в год. Чистый вынос взвешенного марганца в море равен $3,6 \cdot 10^3$ т.

В целом, очевидно, что поступление Mn в Белое море происходит более интенсивно, по сравнению с Fe.

Распределение марганца в осадках Белого моря показано на рис. 4.10в. Очевидно, что этот металл в осадках, так же, как и железо, концентрируется в наиболее глубокой части моря. Любопытно, что его распределение почти полностью совпадает с распространением монтмориллонита. Поведение глинистых минералов в осадках Белого моря исследовали М.А. Ратеев с соавторами (2001). Схема распределения содержаний монтмориллонита во фракции <0,001 мм и результатов расчета содержания этого минерала на весь осадок приведены на рис. 4.11.

Сравнение этих схем с распределением содержаний Mn в осадках (см. рис. 4.10), убеждает нас в тесной пространственной связи марганца с этим глинистым минералом, который является прекрасным сорбентом и обладает высокой способностью к катионному обмену.

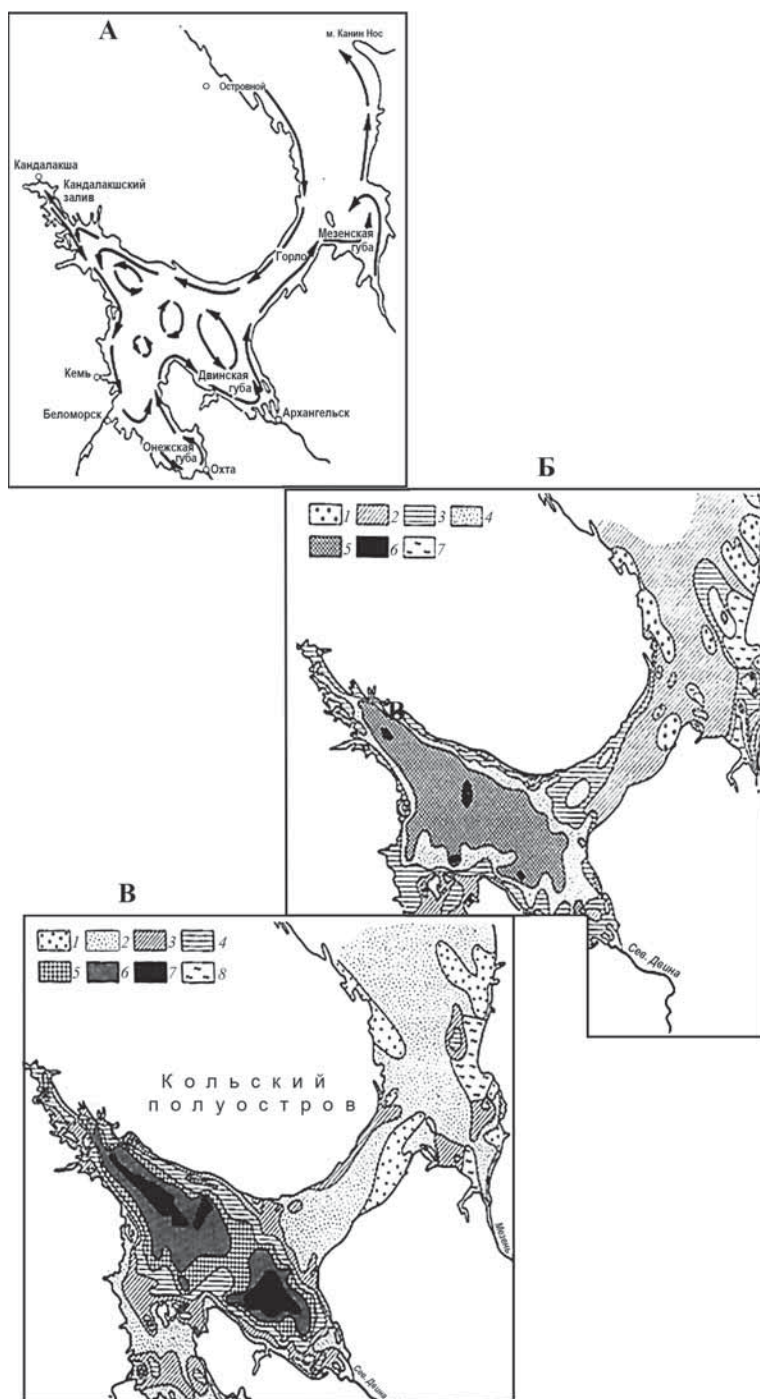


Рис. 4.10. Гидродинамика и условия формирования железо-марганцевых руд в Белом море [Невский и др., 1977]: А – гидродинамика; Б – содержание Fe в осадках моря; В – содержание Mn

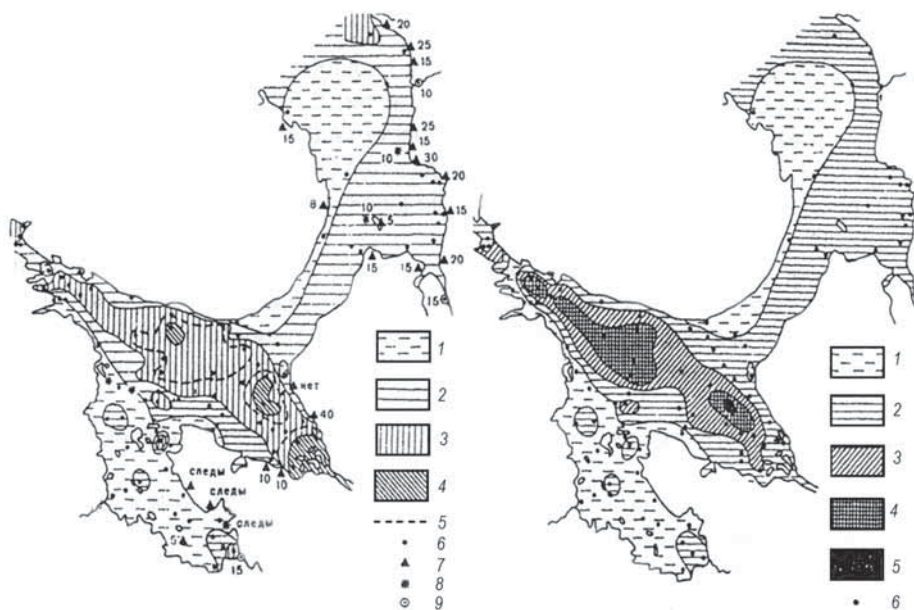


Рис. 4.11. Схематическое распределение монтмориллонита в осадках Белого моря [Ратеев и др., 2001]

А – распределение монтмориллонита во фракции $<0,001\text{ мм}$: 1 – отсутствие следов; 2 – следы; 3 – 25–50; 4 – 50–75; 5 – дополнительные изолинии содержания 40%; точки изучения глинистых минералов: 6 – в морских осадках; 7 – в ледниковых отложениях на берегах; 8 – ледниковых отложениях на дне; 9 – в аллювии
 Б – распределение монтмориллонита в расчете на весь осадок: 1 – отсутствие минерала; 2 – < 10 ; 3 – 10–25; 4 – 25–50; 5 – >50 %; 6 – точки исследования

Исследование распределения элементов группы железа и группы марганца в разных гранулометрических фракциях осадков Белого моря, выполненное В.В. Гордеевым и А.П. Лисицыным [2017], позволило выявить ранее известную закономерность – содержание обеих групп химических элементов растет при переходе от песков и (песчаников) к алевролитам и глинам.

Если взять за основу процентное содержание пелитовой фракции и выделить осадки, содержащие $<10\%$; $10\text{--}20\%$; $20\text{--}30\%$; $30\text{--}50\%$; $50\text{--}70\%$; $70\text{--}90\%$ и $>90\%$ пелитового материала, и затем определить в них содержание элементов группы Fe и элементов группы марганца, то на примере осадков Белого моря можно получить зависимости, показанные на рис. 4.12.

Исследование распределения элементов группы железа и группы марганца в разных гранулометрических фракциях осадков Белого моря, выполненное В.В. Гордеевым и А.П. Лисицыным [2017], позволило выявить ранее известную закономерность – содержание обеих групп химических элементов растет при переходе от песков и (песчаников) к алевролитам и глинам.

Если взять за основу процентное содержание пелитовой фракции и выделить осадки, содержащие $<10\%$; $10\text{--}20\%$; $20\text{--}30\%$; $30\text{--}50\%$; $50\text{--}70\%$; $70\text{--}90\%$ и $>90\%$ пелитового материала, и затем определить в них содержание

элементов группы Fe и элементов группы марганца, то на примере осадков Белого моря можно получить зависимости, показанные на рис. 4.12.

В статье Л.Л. Деминой, Л.Ф. Бутько, Т.Н. Алексеевой и др. [2017] рассмотрены закономерности распределения различных форм железа и марганца в поверхностном слое осадков Белого моря. В отобранных пробах были выделены разные формы нахождения этих двух элементов (адсорбированные глинистыми минералами, свободные гидроксиды, адсорбированные органическим веществом и остаточные формы) и рассматривалось их поведение в поверхностном слое осадков, вблизи границы морская вода-осадок. В результате было установлено, что железо, которое повсеместно сконцентрировано в верхнем слое осадка, в зоне своего максимального накопления присутствует в инертной литогенной форме. В мелководном Онежском заливе содержание Fe почти в два раза ниже, чем в осадках глубоководной зоны, и доля литогенной его формы почти в два раза выше.

В Двинском заливе повышается содержание железа, находящегося в форме аморфных силикатов, что отражает его привнос водами Северной Двины.

Поведение различных форм марганца в Белом море можно назвать противоположным железу, так как среди них преобладают геохимически подвижные формы, а на долю литогенных приходится только около 10% общего марганца изученных проб. В Онежском заливе преобладает аморфные гидроксиды Mn (75% общего количества проб). В верхнем слое осадков центральной части залива содержание марганца повышается.

Как показал В.Н. Кулешов [2013], железо-марганцевые конкреции Белого моря сосредоточены в пределах восточного берега Онежского залива, вблизи д. Лямца. В пределах залива в целом такие конкреции в основном отсутствуют. Опробование площади залива показало, что в осадках здесь иногда встречаются гальки с Fe-Mn пленками [Кулешов, Чистякова, 1989].

Главное поле конкреций сосредоточено в мелководных фациях восточного берега залива. Здесь располагаются поля конкреций, напоминающих булыжные мостовые. Опробование их показало, что конкреции имеют шаровидную, дисковидную, и лепешковидную форму, часто они сливаются друг с другом, разбавлены они микроконкрециями; встречаются инкрустации на гальках различных пород.

Конкреции, как правило объединены в тонкий (около 3 см) железо-марганцевый прослой, прослеживающийся на большие расстояния.

На некоторых участках наблюдается интенсивное вторичное перераспределение рудного железо-марганцевого материала; оно выражается в замещении железо-марганцевыми минералами ходов червей. Это свидетельствует об очень ранних перемещениях рудного вещества, субсинхронных процессам осадкообразования. Часто наблюдаются включения раковин фораминифер, балянусов и других органических остатков в конкрециях.

Внутреннее строение конкреций характеризуется наличием концентров; наряду с концентрическим строением, облекающим ядра конкреций, обнаруживаются следы перерывов в конкрециообразовании.

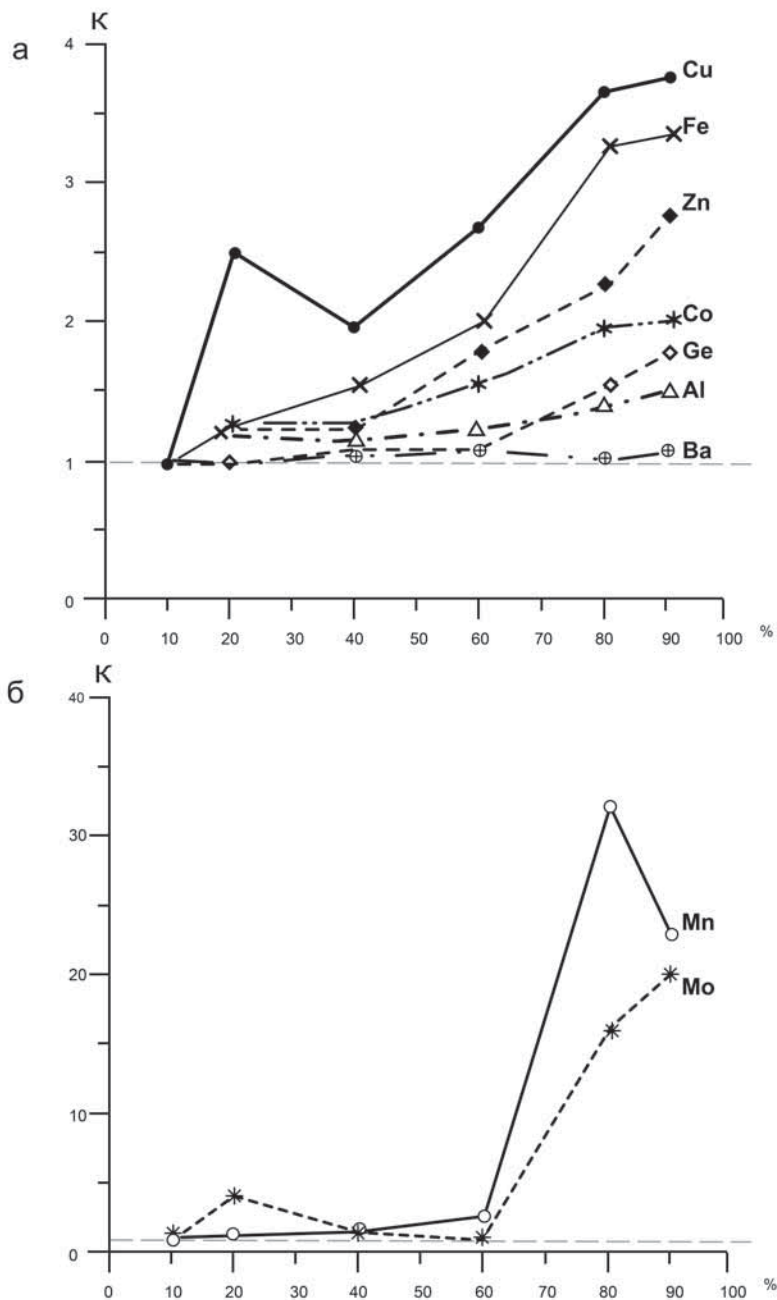


Рис. 4.12. Элементы в донных осадках Белого моря: а – группа железа (1); б – группа марганца [Гордеев, Лисицын, 2017]

Минеральный состав конкреций сложен. В них определены: Mn-бернесит, бузерит, асбалан, бизерит, тодорокит, а также минералы Fe – фер-

роксицит и гизингерит. Основная минеральная фаза, по определению И.А. Чистяковой [Кулешов, Чистякова, 1987], представлена вернадитом и гизингеритом.

В периферической части конкреционного поля распространены железо-марганцевые каемки на гальках, ближе к его центру накапливались шаровидные разновидности. Химический состав конкреций приводится в таблице 4.10.

При анализе данных табл. 4.10 обращает на себя внимание то обстоятельство, что в шаровидных конкрециях концентрируются не только Mn и Fe, но и SiO_2 ; возможно, что отрицательно заряженные коллоиды кремнезема соединяются с положительно заряженными коллоидами железа. Так или иначе, но кремнезем также входит в состав шаровидных скоплений Mn и Fe.

Таблица 4.10. Химический состав железо-марганцевых конкреций Онежского залива (Белое море)

Элементы	Fe-Mn кайма на гальках	Дисковидная конкреция	Шаровидная конкреция
SiO_2	41,44	23,62	30,58
TiO_2	0,24	0,23	0,29
Al_2O_3	6,38	4,72	5,96
Fe_2O_3 общ.	12,68	22,00	15,76
MnO общ.	8,32	14,40	16,97
MgO	1,66	2,14	2,14
CaO	2,14	2,06	2,04
P_2O_5	0,82	1,28	0,72
Na_2O	2,30	2,32	1,36
BaO	0,00	0,12	0,11
SrO	0,02	0,02	0,02
NiO_2	0,12	0,12	0,14
H_2O^+	5,64	2,53	2,08
H_2O^-	2,58	12,50	8,48
CO_2	1,74	1,55	1,54
$\text{C}_{\text{орг}}$	0,19	0,33	нет

Исследование карбонатной составляющей железо-марганцевых конкреций, выполненное В.Н. Кулешовым [2013], показало, что карбонат находился в изотопном равновесии с морской водой; низкие величины $\delta^{13}\text{C}$, колеблющиеся в пределах 2,5–17,9% позволили автору сделать вывод об органическом происхождении углерода карбонатов. В целом, на основании исследования $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ этот исследователь сделал вывод о раннедиагенетическом происхождении железо-марганцевых скоплений Онежского залива.

Любопытно, что в поверхностном слое осадков Онежского залива и именно в пределах полосы конкреционного поля Л.Ф. Бутько [2017] установил высокие содержания SiO_2 , достигающие значений 5–6 %.

Можно сравнить биологическую обстановку конкрециообразования в Онежском заливе с соответствующими обстановками в Черном море. В Онежском заливе, так же как и в Черном море, в непосредственной близости от зоны концентрации конкреций располагается зона скопления наземной и подводной растительности. Как описывает М.А. Сабурова [2017], в литоральной и мелководной зонах Онежского залива широко распространены водоросли *Zostera marina*, наблюдаются скопления багрянок (красных водорослей) и следы илоедов. Обилие растительности в этих зонах обеспечивает значительную концентрацию кислорода.

Весьма интересные данные (табл. 4.11) по распространению бактерий в поверхностных водах разных частей водоема приводят А.Ю. Леин и А.П. Лисицын [2017] по материалам А.С. Савичева и др. [2013];

Таблица 4.11. Микробиологические и геохимические показатели поверхностного горизонта Белого моря [Савичев и др., 2013]

Глубина, м	T в °C	ПП мг С м ² сут ⁻¹	ОЧМ 10кг.мл ⁻¹	П ₁ Б ₁ мкгСг ⁻¹ сут ⁻¹	СН ₄ нМ	МО 10 ⁻³ нМп ⁻¹ сут ⁻¹
Бассейн, Горло и открытая часть Кандалакшского залива						
4–30	0,5–11	<u>45–100</u> 55	<u>150–750</u> 280	<u>0,7–1,5</u> 4,2	<u>1,8–7,1</u> 3,3	<u>1,8–8,5</u> 18
Станции Двинского и Онежского заливов						
8–55	4,5–15	<u>45–270</u> 105	<u>150–950</u> 390	<u>0,5–2,8</u> 7,8	<u>1,8–19</u> 8,1	<u>3,6–240</u> 65
Станции Кандалакшского залива (прибрежные и в кутовой области)						
4–23	5–14	<u>50–360</u> 105	<u>170–520</u> 290	<u>0,5–3,5</u> 11	<u>1,8–2,5</u> 12	<u>3,6–410</u> 110

При рассмотрении становится очевидным, что максимальное количество микроорганизмов зафиксировано на станциях Онежского и Двинского заливов. Именно в этих районах располагаются поля железо-марганцевых конкреций. Представляется, что такое совпадение не случайно и свидетельствует об активном участии бактерий (скорее всего нитчатых форм) в образовании конкреций на границе морская вода-осадок.

В работе В.Н. Кулешова [2013] на основе данных изотопного анализа карбонатного материала конкреций утверждалось их раннедиагенетическое происхождение. Общий анализ биохимической обстановки подтверждает эти выводы. Можно полностью согласиться с выводами А.Ю. Леин и А.П. Лисицына [2017]: «...Образование марганцевых (и железо-марганцевых) микроконкреций в поверхностных осадках Белого моря происходит на первом этапе физико-химического уравнивания обводненных осадков, богатых лабильным ОВ, содержащих наряду с терригенным ОВ планктонное ОВ и микробную биомассу.

На этом этапе в процессах раннего диагенеза почти полностью поглощается свободный кислород иловой воды, и начинается интенсивное растворение седиментогенного Мп⁺⁴ в иловых водах (процесс «марганцевого дыхания», по [Юдович, Кетрис, 2013]) и подъем восстановленной формы Мп к поверхности дна, где часть Мп⁺² могла уходить в наддонные вода, но большая часть фиксировалась в поверхностном слое осадков окисленной

зоны в виде аутигенных образований, придавая осадкам этой зоны черно-коричневый цвет и изменяя гранулометрический состав осадка – от пелитового до псефито-пелитового, с «песком» в виде конкреций» [Леин, Лисицын, 2017, с. 584].

Средний химический состав железо-марганцевых конкреций западных Северного Ледовитого океана по данным анализов Т.И. Горшковой (1981) приводится в таблице 4.12.

При ее рассмотрении становится очевидным, что преобразование обломочных железо-марганцевых руд в железо-марганцевые конкреции Баренцева моря существенно отражается на соотношении Fe/Mn (в конкрециях Баренцева моря железо-марганцевый коэффициент равен 1,22), тогда как в конкрециях Белого и Карского морей он едва достигает 0,58 и 0,88.

Таблица 4.12. Химический состав железо-марганцевых конкреций северо-западных морей России (в %)

Компонент	Баренцево море			Карское море			Белое море		
	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее
Fe _{нал}	31,7	7,30	16,34	14,9	9,60	12,03	17,60	6,60	11,02
Fe ₂ O ₃	25,90	20,96	–	Не опр.			Не опр.		
Mn _{нал}	24,72	3,0	13,35	30,00	14,90	20,6	20,40	8,80	12,52
MnO ₂	34,38	8,06	–	–	–	–	–	–	8,73
Mn ₂ O ₃	14,34	8,56	–	Не опр.			Не опр.		
MnO	Не опр.			–	–	–	–	–	4,21
SiO ₂	18,76	–	–	–	–	–	–	–	51,27
TiO ₂	Не опр.			–	–	–	–	–	0,21
Al ₂ O ₃	3,81	–	–	–	–	–	–	–	3,71
CaO	4,43	–	–	–	–	–	–	–	3,32
MgO	3,74	–	–	–	–	–	–	–	2,21
Na ₂ O	0,30	–	–	–	–	–	–	–	0,48
K ₂ O	0,15	–	–	–	–	–	–	–	0,88
V ₂ O ₅	Не опр.			–	–	–	–	–	0,07
P ₂ O ₅	3,35	–	–	–	–	–	–	–	1,22
CO ₂	5,52	–	–	–	–	–	–	–	3,11
SO ₃	Не опр.			–	–	–	–	–	0,51
C	«	–	–	–	–	–	–	–	0,17
H ₂ O	«	–	–	–	–	–	–	–	4,26
П.п.п.	15,36	–	–	–	–	–	–	–	Не опр.

Гораздо менее исследовано железо-марганцевое конкрециеобразование в море Лаптевых; Восточно-Сибирском и Чукотском морях. Вероятно, это связано с тем, что поступление Mn и Fe в эти водоемы более ограниченное в связи с меньшими объемами речного стока и спецификой геологического развития восточных областей Азии.

Сравнивая процессы осадкообразования в западных морях (Баренцево, Карское, Белое) и восточных (море Лаптевых, Чукотское, Восточно-Си-

бирское), Т.И. Горшкова [1967] подчеркивала, что для первых характерно двухслойное строение современных осадков – на темноокрашенных илах обычно залегает ярко окрашенный ржаво-коричневый слой, обусловленный процессами накопления окисленных форм железа (Fe^{+3}) и марганца (Mn^{+4}).

В восточных морях, напротив, современные осадки лишены зоны окисления и повсеместно представлены серыми и темно-серыми или даже серозелеными пластами илов. С такими условиями и строением осадков связывается слабое развитие процессов конкрециеобразования.

В море Лаптевых железо-марганцевые конкреции были найдены на мелководье. Здесь они представлены лепешковидными формами с ржаво-бурой поверхностью [Кордилов, 1952]; размеры достигают 20 см в поперечнике. При расколе конкреций видно, что ядрами таких образований служат гальки или неокатанные обломки различных пород. Встречены также трубчатые формы, напоминающие псевдоморфозы по норам червей.

В Восточно-Сибирском море такие же псевдоморфозы по норам червей и наросты на гальках наблюдал В.В. Калинин [1994].

В Чукотском море на глубинах 14–194 м Е.Ф. Шнюковым с соавторами [1987] были обнаружены наросты Fe и Mn (инкрустации) на кварцевых гальках и раковинках моллюсков. В Колючинской губе [Калининко, Павлидис, 1982] были найдены дискоидальные конкреции диаметром 4,0 см, трубчатые конкреции замещения нор червей длиной до 4 см и многочисленные наросты минералов Fe и Mn на гальках.

Очевидно, что в восточных морях область конкрециеобразования определенно сдвигается в мелководье.

Заканчивая на этом описание скоплений железо-марганцевых конкреций в краевых морях Северного Ледовитого океана, следует подчеркнуть, что здесь выделяются три фациальных группы.

Первая группа скоплений тяготеет к морскому мелководью и устьям крупных рек. Процесс конкрециеобразования обычно локализуется в заливах, «губах», на отмелях и косах. Характерно участие разнообразных морских организмов в процессах осаждения железа и марганца; обычны скопления раковин моллюсков и остатки нор червей.

Как подчеркивал И.Д. Данилов [1977], в процессах конкрециеобразования здесь кроме двух основных металлов принимают участие карбонаты. Последние образуются при поступлении в водоем органического вещества, его окислении и образовании избытка CO_2 .

Вторую группу образуют железо-марганцевые конкреции, образование которых непосредственно не связано с устьями металлоносных рек и происходит в затишных участках, прилегающих к зонам течений, несущих кислород. Здесь значительно реже встречается донная фауна, а форма конкреций приближается к овальной и дисковидной.

Наконец, третью группу представляют обломки руд, разбросанные по дну неглубоких водоемов, коорые в результате процессов окисления металлов постепенно превращаются в округлые железо-марганцевые конкреции с концентрически-зональным строением.

О МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ РУД В ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕЦИИ

Как это ни странно, объяснение процессов трансформации карбонатных руд Fe и Mn в коллоидно-оксидные железо-марганцевые конкреции следует искать в преобразованиях болотных руд.

Этот исключительно интересный объект был изучен многими литологами и геохимиками. Среди них особенно выделяются работы В.Г. Горского, В.И. Вернадского, Г.И. Бушинского, Н.Х. Белоусова; И.Н. Антипова-Кара-таева, Б.П. Кротова, В.В. Пономаревой, А.В. Македонова, Л.И. Боголюбовой, а также В.А. Ковалева с его сотрудниками (А.Л. Жухавицкой, В.А. Генераловой, К.И. Лукашовым, А.А. Соколовской и др.).

В работе В.А. Ковалева [1985] были исследованы болотные руды Белоруссии. Прежде всего, стало очевидно, что избыток отмирающего растительного материала в этих условиях приводит к восстановлению Fe и Mn, попавших в болотные воды.

Затем окисление органического вещества до CO_2 приводит к образованию карбонатных руд. Хорошо известно, что в низовых болотах часто образуются прослойки и линзы сидерита, которые являются своеобразным индикатором болотных обстановок [Бушинский, 1952].

В некоторых случаях скопления сидерита с примесью карбонатов Mn оказываются в зоне окисления, и в этом случае сидеритовые образования трансформируются в линзы и пласты железо-марганцевых конкреций. Этот процесс преобразования сидеритов в железо-марганцевые конкреции был детально рассмотрен в работах Дж.М. Ван Бемеллена [1900], В.В. Добровольского [1965], В.Ф. Лесняк [1961], Я.Д. Тимчишина [1962], Ю.Н. Лазаренко [1965], К.И. Лукашева и др. [1972]. Особенно подробно он был исследован в работе В.А. Ковалева [1985] на примере болот Белоруссии, где в бассейнах рек Припяти, Березины и Днепра было зарегистрировано около 300 участков концентрации железа (в меньшем количестве – марганца).

Среди всего разнообразия болотных железных руд В.А. Ковалев [1985] предлагает выделять 4 типа этих отложений: торфяно-болотные, дерново-болотные, аллювиально-болотные и озерно-болотные. Для нас наибольший интерес представляют торфяно-болотные руды, а также дерново-болотные и аллювиально-болотные образования. Первая группа генетически связана с низинными болотами и образуется в речных или ледниковых ложбинах у подножия речных или ледниковых террас. Здесь, после понижения уровня вадозных вод и усиления влияния на них кислорода, окисляются железо и органическое вещество, и формируются пласты и линзы сидеритов и вивианитов [Соколов, 1950; Бушинский, 1952].

Дерново-болотные руды отличаются менее активным накоплением торфа и располагаются на более высоком гипсометрическом уровне. Так же, как и аллювиально-болотные руды, они интенсивно промываются атмосферными и почвенными водами и, как правило, представлены железо-марганцевыми коллоидными образованиями и оксидами железа и марганца. По существу, здесь мы имеем дело с «железной шляпой» торфяно-болотных руд. Об этом свидетельствует зеленовато-серая ржавчина, нарастающая на окисленные сидериты в низинных болотах и постоянно ассоциирующаяся с

железо-марганцевыми конкрециями в дерново-болотных или аллювиально-болотных рудах; она является закономерным переходом от сидеритовых руд к железо-марганцевым конкрециям (рис. 4.13).

В целом, по данным В.А. Ковалева [1985], в процессе железо-марганцевого конкрециеобразования в болотах можно выделить три главных этапа:

а) восстановление Fe и окисление $C_{орг}$ в низовых болотах, приводящее к образованию пластов и линз сидеритов;

б) тектонический подъем и выход в зону окисления, завершающийся формированием зеленовато-серой ржавчины на сидеритах и окислах Fe;

в) образование коллоидных гидроксидов Fe, объединяющихся в округлые формы (формирование конкреций).

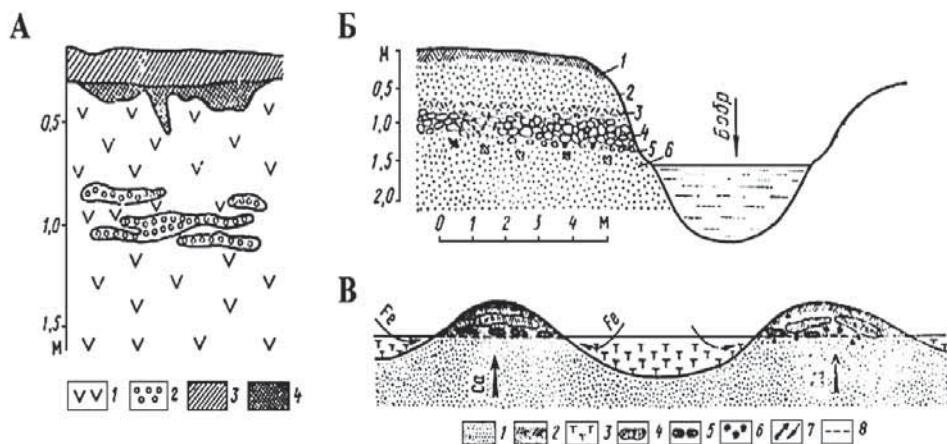


Рис. 4.13. Детали окисления болотных сидеритов и формирование железо-марганцевых конкреций на суше [Ковалев, 1985]

А – окисление сидеритовых залежей в торфяниках: 1 – торф; 2 – сидерит с примесью вивианита; 3 – железистые охры; 4 – выступы переотложенного сидерита в смеси с ферроферригидратом (зеленая ржавчина)

Б – положение железо-марганцевых конкреций в пойме р. Бобер: 1 – дерн; 2 – песок; 3 – супесь со ржавчиной; 4 – крупные плитчатые и глыбовые железо-марганцевые конкреции; 5 – песок с гумусовым материалом; 6 – песок водонасыщенный с торфом

В – болотно-бугристые комплексы Полесья и железо-марганцевые конкреции: 1 – песок; 2 – гумусовый слой; 3 – торф; 4 – песок с гнездами карбоната Ca; 5 – бурожелезистые конкреции; 6 – ортзанд; 7 – направление миграции металлов; 8 – уровень грунтовых вод

Поведение химических элементов в процессах железо-марганцевого болотного конкрециеобразования можно проследить на примере болот Полесья (табл. 4.13). Очевидно, что наиболее подвижными конкрециеобразователями в этом процессе являются FeO_3 и P_2O_5 .

Интересно также, что марганец присутствует в исходных сидеритовых образованиях в ничтожно малых количествах – в виде примеси родохрозита или манганосидерита. В результате окисления его концентрация заметно увеличивается, что, вообще говоря, является характерным при совместном окислении Mn и Fe.

Следует также подчеркнуть, что в песках процесс формирования железистых конкреций осуществляется, главным образом, путем заполнения пор; проявления метасоматоза здесь незначительны.

Весьма любопытна минералогическая характеристика болотного конкрециеобразования. По данным В.А. Ковалева [1985], зеленовато-серая ржавчина, генетически связанная с окислением сидеритов, представляет собой коллоидную фазу ионов закиси железа, которую в общем виде можно представить формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$. При окислении этой смеси возникают, с одной стороны, гидромагнетит $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и магнетит (Fe_3O_4), а с другой – гидрогетит ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Таблица 4.13. Баланс химических компонентов (г/дм³) при формировании железомарганцевых конкреций дерново-болотных руд Полесья Белоруссии [Ковалев, 1985]

Компоненты	Песок	Железистая плита	Привнос– вынос	Песок	Железистые конкреции	Привнос– вынос
SiO ₂	1063	824	–234	1566	–1211	–365
Al ₂ O ₃	41	147	+106	57	+20	+63
Fe ₂ O ₃	35	1438	+1403	8	–814	+806
CaO	9	16	+6	17	–12	–5
MgO	3	не обн.	–3	2	не обн.	–2
Na ₂ O	4	3	–1	4	4	0
K ₂ O	11	6	–5	9	+10	+1
MnO	следы	11	+11	следы	+4	+4
TiO ₂	2	3	+1	1	+4	+3
P ₂ O ₅	6	85	+79	8	+57	+49
П.п.п.	22	255	+233	6	+165	+159
Средняя плотность	1,37	278		1,68	2,40	

Особого внимания на этой стадии окисления заслуживает образование магнетита. Его округлые зерна, вкрапленные в железистые коллоиды, по-видимому, участвуют в образовании конкрециевидных железистых стяжений, приводя к более высокой степени их уплотнения. При дальнейшем развитии окисления возникают гетит (FeOOH), ферроксигит (δFeOOH) и лепидокрокит (FeOOH) – минералы железа, типичные для морских и океанских конкреций.

Н.М. Страхов [1947] и А.А. Ковальчук [1985] рассматривали окисление Fe и Mn, а также связанное с ними коллоидообразование, как типичный физико-химический процесс, полностью исключая из него биологические явления. Между тем, как это было показано еще в трудах С.Н. Виноградского [1896], в процессах окисления и коллоидообразования металлов активное участие принимают бактериальные сообщества.

В работах А.Г. Володина [1963, 1975], С.И. Кузнецова [1970], Г.А. Заварзина и Н.И. Колотиловой [2001] было показано, что целые комплексы металлоокисляющих бактерий принимают участие в этих процессах. Так, например, Г.А. Заварзин [2003] утверждает, что в этом явлении могут участвовать такие окислители Fe как *Galionella*, *Taxothrix*, *Leptothrix*, и *Siderocapsaceae* и, возможно, окислитель Mn – *Metallogenium*. Поскольку микрофауна полярных морей, как это показал Б.Л. Исаченко [1951], мало отличается от

микрофауны обычных океанов, можно думать, что и в болотах, и в полярных морях мелководные конкреции образовывались при участии микробов.

Кстати, здесь стоит упомянуть, что с помощью бактерий в лабораторных условиях были получены не только гидроксиды железа и марганца, но даже магнетит (эксперименты с магнототическими бактериями *Geobacter*. Т.Г. Завариной) был получен экспериментально биогенным путем.

Очень часто, особенно в пределах Карелии, встречается еще одна форма концентрации железа и марганца – корки на валунах и глыбах коренных пород; они были подробно описаны в работах П. Лундгрена [1983] и И.М. Варенцова [1974]. Характерно, что поверхности таких инкрустированных глыб почти всегда покрыты ковром мхов, которые, по мнению П. Лундгрена, способны концентрировать эти металлы.

Мне кажется, что мхи представляют собой типичные автотрофные организмы, извлекающие CO_2 и выделяющие кислород; именно поэтому они являются сами по себе хорошими окислителями Fe^{+2} , в изобилии мигрирующего в атмосферных и почвенных водах.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ОСАДКАХ СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

При рассмотрении общей картины поведения интересующих нас металлов в Северном Ледовитом океане следует несколько вернуться к проблеме общего фракционирования осадочного материала и металлов в осадках морей и океанов, которой мы уже касались в предыдущих главах.

Общая картина поведения железа и марганца в гранулометрических рядах фракционирования осадков морей и океанов представлена в табл. 4.14. Очевидно, как это отмечали и Н.М. Страхов [1976] и А.П. Лисицын [1978], содержание железа и марганца в гранулометрическом спектре осадков всегда растет с увеличением в них доли пелитов.

Эта общая закономерность требует своего объяснения. Прежде всего приходит в голову простое объяснение – увеличение содержания металлов в гранулометрическом спектре осадков определяется механическим фракционированием взвешенных в водах минералов.

Однако, это объяснение приходится отвергнуть. Дело в том, что удельные веса терригенных минералов железа и марганца всегда превышают удельный вес силикатов и карбонатов. Это означает, что обломки минералов Fe и Mn должны накапливаться во фракциях песчаников, а не в тонких глинистых частицах.

Второе объяснение более реально. Можно представить себе, что железо и марганец мигрируют в водах морей и океанов в виде тонкой коллоидной взвеси, которая легко адсорбируется глинистыми минералами. Среди глин особенной способностью извлекать, т. е. сорбировать, растворенные металлы обладают монтмориллониты. В ряде случаев это так и происходит – монтмориллонитовая взвесь оказывается обогащенной Mn и Fe.

Однако этому объяснению противоречит несовпадение пространственного размещения максимальных содержаний монтмориллонита и областей накопления Mn и Fe в современных осадках некоторых морей (например, Черного моря) и океанов. Несовпадение хорошо видно при сравнении карт распределения Fe и Mn в Черном море [Страхов, 1969] и карт распределения монтмориллонита, выполненных М.А. Ратеевым и др. [2001].

Приходится думать, что часть скоплений Fe и Mn находится в морской и океанской воде в виде коллоидных растворов, и в процессе фракционирования занимает место самых тонких фракций, близких к глинистым.

Можно даже предполагать, что часть коллоидов этих металлов осаждается вместе с тонкодисперсным глинистым материалом, а часть остается в составе взвеси в водах морей и океанов. Поскольку процессы окисления усиливаются к центральным частям водоемов, коллоиды Fe и Mn коагулируют, осаждаются на дно и усиливают разницу в концентрациях металлов у берега и в литорали.

Северный Ледовитый океан

Особенности современной седиментации в Северном Ледовитом океане великолепно описал М.А. Левитан в работе «Плейстоценовые отложения Мирового океана» [2021], подчеркнув слабую изученность этого океана (в его пределах пробурена только одна скважина глубокого бурения, а на его площади в течение долгих дней располагаются паковые льды). Автор отметил сезонность осадконакопления, циркумконтинентальную зональность океана и своеобразие баланса осадочного материала на шельфе.

Таблица 4.14. Распределение железа и марганца в гранулометрических типах осадков морей и океанов

Моря и океаны	Элементы	Гранулометрический состав морских и океанических водоемов					Авторы
		Пески	Крупные алевриты	Мелкие алевриты	Алевриты и пелитовые илы	Пелитовые илы	
Белое море	Mn, %	0,02–0,05	0,04	0,08	0,13	0,36	Невеский, Медведев, Калининко, 1977
	Fe, %	1,4–1,51	2,46	3,30	4,29	5,88	
	Mn, %	0,04	0,18	0,06	0,11	0,93	Гордеев, Лисицын, 2017
	Fe, %	1,01	1,97	2,51	3,07	1,28	
Баренцево море	Mn, %	0,00014	0,0017	0,0027	0,0083	0,217	Кленова, 1947
	Fe, %	1,32	2,16	–	3,84	4,87	
Карское море	Mn, %	0,076	–	–	0,429	1,04	Горшкова, 1957
	Fe, %	2,79	1,13	–	–	5,82	
Тихий океан, западная часть	Mn, %	0,08	0,08	–	0,11	0,45	Страхов, 1976
	Fe, %	*	*	*	*	*	
Тихий океан, восточная часть	Mn, %	0,08–0,12	0,08–0,38	–	–	0,05–0,36	Лисицына и др., 1973
	Fe, %	5,54–6,73	5,10	–	–	3,51–5,43	
Атлантический океан	Mn, %	0,10	–	–	0,20	0,40	Chester, 1965
	Fe, %	3,48	–	–	5,08	5,74	

Рассмотрению проблем осадконакопления в Северном Ледовитом океане были посвящены труды Н.М. Страхова, А.П. Лисицына, В.В. Гордеева, М.А. Мейана, Ю.А. Лаврушина, Н.А. Белова и Н.Н. Лапиной, В.Н. Иваненкова, М.А. Ратеева, А.А. Рассказова и многих других исследователей.

Пожалуй, наиболее яркой особенностью осадконакопления в этом океане является его циркумконтинентальная зональность, которая обеспечивается системой круговых течений опоясывающих водоем (см. рис. 4.2). В результате круговых течений на шельфах Восточно-Сибирских морей океанские воды вымывают и выносят в открытый океан значительное количество взвешенного и растворенного материала.

Северный Ледовитый океан с гидродинамической точки зрения представляет собой гигантский циклонический круговорот морских вод, существенно обогащенных кислородом. Он начинается в пределах Восточно-Сибирского и Чукотского морей, перемещается в сторону Гренландии и Канады, заходит в море Бофорта и вновь возвращается к берегам Камчатки.

Его главной питающей провинцией являются хребты Верхоянья, слагающие берега Восточно-Сибирского и Чукотского краевых морей. Здесь главными речными артериями являются рр. Лена, Яна, Оленек, Индигирка, Колыма. Реки Верхоянья несут в своих водах большое количество взвешенного материала.

Большой интерес представляет поведение Fe и Mn в осадках прибрежной зоны. В нее поступает очень большое количество железа. Так, например, в водах Колымы в силу высокой их мутности содержание железа достигает 98% [Гордеев, 2012]. Однако как показал А.П. Лисицын [1978], этот металл находится здесь в основном в форме силикатов. В осадках распространены амфиболы и пироксены – роговая обманка, антофилит, жедрит, актинолит, глаукофан и другие устойчивые минералы. Если к ним добавить магнетит и ильменит, то становится очевидно, что на шельфе консервируется значительное количество этого металла, и восстановление железа до миграционно-способных форм (Fe^{+2}) осуществляется крайне медленно.

Этому процессу не способствует также малое содержание планктона в водах Северного Ледовитого океана. По данным В.Н. Иваненкова [1974], годовая продукция планктона следующим образом распределяется в разных океанах:

Северный Ледовитый океан – 6,8 гС/м²;

Атлантический океан – 8 гС/м²;

Индийский океан – 124,3 гС/м²;

Тихий океан – 151 гС/м².

Очевидно, что процессы восстановления металлов (Fe и Mn) в Северном Ледовитом океане осуществляются более медленно, чем в других случаях, причем марганец переходит в подвижные формы раньше, чем железо.

Присутствие в водах монтмориллонита порождает возможность сорбции растворенного марганца на глинистых частицах.

Все эти особенности осадконакопления приводят к тому, что в наиболее глубоких частях Северного Ледовитого океана марганец в двухвалентной форме накапливается в водах, а железо исключается из этого процесса. Возможно, большую роль в этом процессе играет сорбция марганца монтмориллонитовой взвесью.

Закономерности распределения марганца в осадках Северного Ледовитого океана были исследованы Н.А. Беловым и Н.Н. Лапиной [1961]; они показаны на рис. 4.14. На графике хорошо видно, что полоса осадков с вы-

сокими содержаниями Mn прослеживается вдоль широкого шельфа Чукотского и Западно-Сибирского морей почти до моря Лаптевых, а затем резко поворачивает в меридиональном направлении и распадается на ряд полос, сливающихся с хребтами Северного Ледовитого океана.

Первая чуть заметная полоса совпадает с центральной частью хребта Гаккеля. Затем следует минимум содержания этого металла, соответствующий впадине Амундсена. Далее почти в центре всей системы хребтов располагается полоса высоких содержаний Mn вдоль хребта Ломоносова. Далее, отделенные впадиной Макарова, располагаются пятнистые концентрации хребта Менделеева, уходящие в море Бофорта. В целом очевидно, что область, примыкающая к Гренландии и России, в полном соответствии с расположением течений максимально обогащена тонкодисперсными осадками Mn.

В заключение следует подчеркнуть, что по данным Н.М. Страхова [1965, 1968] и М.А. Левитана [2021], в глубоководных впадинах Северного Ледовитого океана железо-марганцевые конкреции не обнаружены.

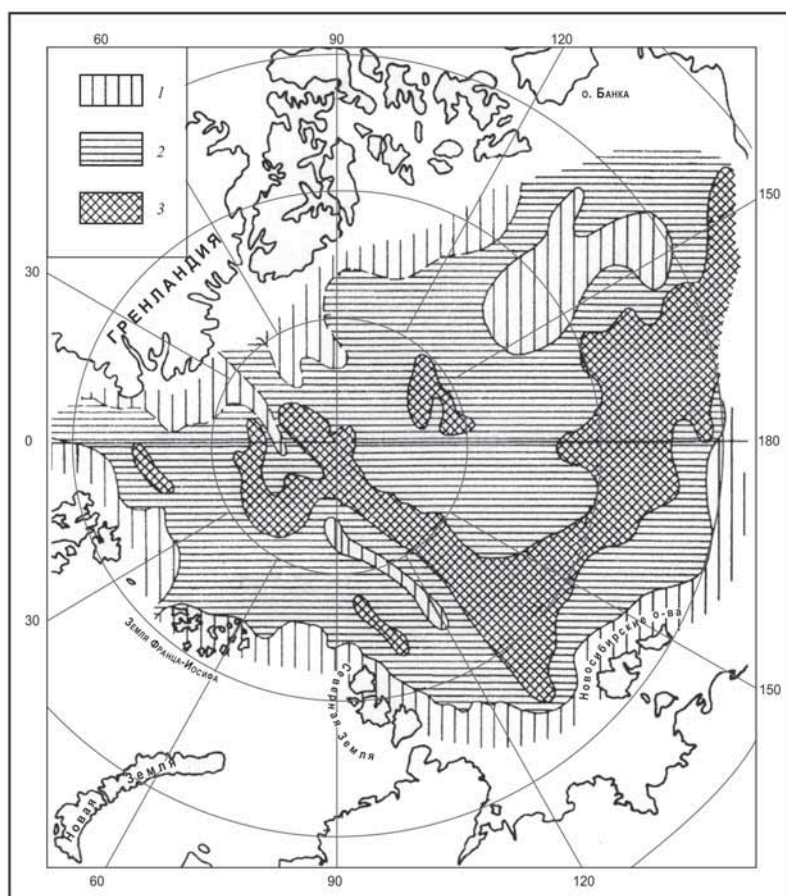


Рис. 4.14. Распределение марганца в осадках Арктического бассейна [Белов, Лапина, 1961]

1 – $<0,2$; 2 – $0,2-0,5$; 3 – $0,5-1,0$

ГЛАВА 5. О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, СОСТАВЕ И ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРОК И МАРГАНЦЕВО- ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ В ОКЕАНАХ

О СОДЕРЖАНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА И ФОРМАХ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В ВОДАХ ОКЕАНОВ

Поведение железа и марганца в водах морей и океанов исследовалось В.М. Гольдшмидтом [1934], К. Ранкама и Т.Г. Сахама [Rankama, Sahama, 1952], А.П. Виноградовым [1967], Э.Д. Гольдбергом [1963]; Э.Д. Гольдбергом и Г. Аррениусом [Goldberg, Arrenius, 1958], В.В. Гордеевым, А.П. Лисицыным [1979], В.В. Гордеевым [2012] и др.

При решении этой задачи возникают определенные сложности. Во-первых, это огромный объем и сложный неоднородный состав водной массы Мирового океана. Действительно, согласно подсчетам Х.У. Свердрупа с соавторами [Svedrup et al. 1963], площадь Земли, занятая водами морей и океанов оценивается в $361,10^6$ км², что почти в 2 раза превышает площади континентов ($149 \cdot 10^6$ км²). Соответственно объем вод океанов составляет $1370 \cdot 10^6$ км³. Естественно, что какие-нибудь 400–500 проб воды, отобранные в очередном рейсе исследователями, при таких огромных размерах объекта не могут быть представительными для всего океана в целом.

Вторая трудность исследования геохимии марганца и железа заключается в разнообразии форм их нахождения. Как это блестяще показал А.П. Виноградов [1947, 1967], а позднее развили К. Краускопф, Н.П. Морозов, Р. Хорн и др., оба элемента находятся в океанической воде в форме истинных растворов, механической взвеси и коллоидных соединений. При опробовании ограниченные объемы океанической воды пропускают через фильтры и таким образом отделяют растворенные формы от взвеси. Диаметр пор в фильтрах колеблется в пределах 0,2–0,4 мкм, и таким образом в пробе разделяются взвесь и раствор.

Поскольку большинство коллоидов марганца и железа относятся к группе коллоидно-дисперсных образований, то их размеры определяются величинами 5–100 ультрамикрон [Чухров, 1955], или 5–100 нм в современных единицах; очевидно, что при фильтровании часть коллоидов уходит в раствор, а часть остается во взвеси.

Более того, вне отобранных проб воды остается часть коллоидов, которые коагулируют и образуют относительно крупные флоккулы, взвешенные в воде, которые также не попадают в пробу воды, оставаясь вместе со взвесью на фильтрах. Процесс флоккуляции особенно усиливается благодаря деятельности металлоосаждающих бактерий.

Все сказанное позволяет считать железо-марганцевые конкреции образованиями, формирующимися при участии коллоидных систем и мира органического вещества, резко отличными от результатов действия химических растворов и механических взвесей. В сущности, они являются близкими *онколитами*.

Биогенно-коллоидная природа конкреций сильно усложняет понимание геохимии марганца и железа в морской и океанской воде.

К сожалению, среди океанологов прочно укрепились представления А.П. Лисицына [1978] о том, что в океанах для подавляющего числа металлов преобладает *растворенная* форма над коллоидной. Именно в этом направлении были разработаны практически все методы исследования, среди которых всегда господствовал точечный способ оценки содержаний металлов и слабо использовался объемный метод. Даже введение в методику исследования химического состава вод объемных ловушек в конце XX столетия слабо продвинуло процесс изучения коллоидных систем в океанских водах. Поэтому, несмотря на большое научное значение самой попытки дать количественную оценку содержаний металлов в водах океанов, цифры, опубликованные недавно В.В. Гордеевым [2012] (марганца в воде – 16 мкг/л, во взвеси – 1,5 мкг/л; железа в воде – 28 мкг/л, во взвеси 64 мкг/л), не могут считаться достоверными.

Прежде всего обращает на себя внимание, что количество железа во взвеси в семь с лишним раз превышает его содержание в растворе. Между тем, содержание растворенного марганца, напротив, необычайно высокое по сравнению с его взвесью. Получается, что Mn не образует или почти не образует коллоидов, что совсем не подтверждается данными химии (А.П. Виноградов, Н.П. Морозов, К.П. Краускопф, В.С. Савенко и др.).

Возможно, подобные цифровые оценки возникли в связи с тем, что пробы Mn отбирались, по словам автора, с поверхности океанов.

Таким образом, определения величин среднего содержания растворенных и взвешенных металлов в морской воде весьма приблизительны; это подтверждается сравнением результатов исследований многих авторов, собранных в табл. 5.1.

Понятно, что содержания металлов в океанской воде чрезвычайно малы; представительность опробования с учетом размеров объекта исследования [Мировой океан, 2014] не достаточна, а сходимость результатов работы различных химических лабораторий проверяется слабо. Поэтому можно отчасти согласиться с заявлением С. Гросе и П.Е. Мюллера [Grose et al., 1969] о том, что задача определения величин среднего содержания Mn и Fe в водах океанов является на современном этапе труднорешаемой.

Таблица 5.1. Среднее содержание металлов, растворенных в морской воде, по данным разных авторов

Железо	Мг/л	Марганец	Мг/л
R. Rankama, Th.H. Sahama [1952]	0,02	R. Rankama, Th.H. Sahama [1952]	0,01
Э.Д. Гольдберг [1963]	0,01	Э.Д. Гольдберг [1963]	0,002
А.П. Виноградов [1967]	0,01	А.П. Виноградов [1967]	0,002
J.M. Bowen [1966]	0,01	J.M. Bowen [1966]	0,0024
Э.Д. Гольдберг [1963]	0,01	Э.Д. Гольдберг [1963]	0,002
R. Chester, J.H. Stoner [1974]	0,015	R. Chester, J.H. Stoner [1974]	–
В.В. Гордеев, А.П. Лисицын [1979]	0,005	В.В. Гордеев, А.П. Лисицын [1979]	0,0004
К. Bruland, M. Lohan [2004]	$2,8 \cdot 10^{-5}$	К. Bruland, M. Lohan [2004]	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Что касается развития методики исследования поведения коллоидов в водах океанов, то здесь, как мне кажется, большую роль могут сыграть объемные ловушки с размерами, изменяющимися в зависимости от глубин опробования, с последующим отфильтровыванием материала.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКЕАНСКИХ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК

В осадках и водах Тихого, Индийского и Атлантического океанов известны три типа распределения марганца и железа – кларковский, эмбрионально-рудный (железо-марганцевые корки) и собственно рудный (глубоководные марганцево-железистые конкреции). Только сложив в единую картину закономерности их поведения, можно попытаться оценить особенности их генезиса.

Кларковое поведение железа и марганца в осадках Тихого океана (самого крупного океана Мира) было исследовано коллективом ученых ГИН РАН и Института океанологии РАН под руководством академика Н.М. Страхова (Н.А. Лисицына, Г.Ю. Бутузова, О.А. Дворецкая, З.В. Пушкина, И.И. Волков, А.Г. Розанов, А.Ю. Леин и др.) методом профилирования современных осадков.

Транстихоокеанский литолого-геохимический профиль общей протяженностью в 12 000 км пересекает все литолого-фациальные зоны северной части Тихого океана – от берегов Японии через Гавайские острова к берегам Калифорнии (США) (рис. 5.1). Его 48 геохимических станций были исследованы в два приема. Западная часть профиля была изучена в 1969 г. в рейсе научно-исследовательского судна «Витязь», а восточная – в 1973 г. в 9-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев».

Отбор проб осадков проводился с помощью трубки большого диаметра, с параллельным отбором верхнего слоя дночерпателем модели «Океан».

В целом профиль распадается на две примерно равные части – западную и восточную; по полученным при его отработке данным опубликовано множество научных работ, из которых важнейшие: коллективная монография «Литология и геохимия осадков Тихого океана» [1980]; статьи Н.М. Страхова, И.И. Волкова, Н.А. Лисицыной «К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане» (Литология и полезные ископаемые, 1973, № 3. С. 3–28); Н.А. Лисицыной и О.А. Дворецкой «Литологический профиль через Северо-Западную котловину Тихого океана» (Литология и полезные ископаемые, 1972, № 4. С. 5–62), ряд статей Н.М. Страхова (в сборнике «Химия океана. Геохимия донных осадков». М.: Наука, 1979. 524 с.), монография Н.М. Страхова («Проблема геохимии современного океанского литогенеза». М.: Наука, 1976. 284 с.) и ряд других работ.

Для сравнения геохимических данных, характеризующих океанские и морские осадки, наибольший интерес представляет западная часть Транстихоокеанского профиля или как его называли авторы – Японский профиль.

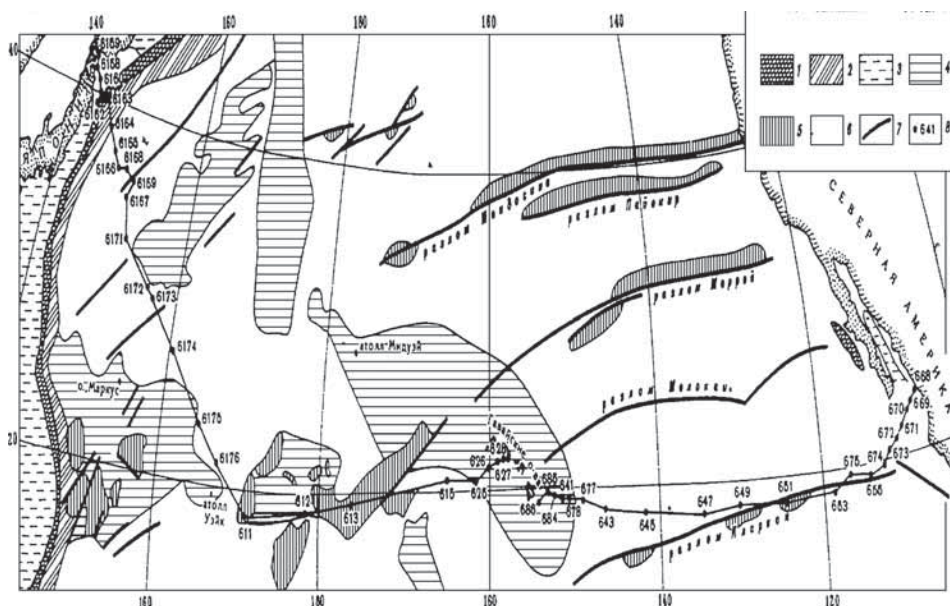


Рис. 5.1. Литолого-геохимический Транстихоокеанский профиль, а также рельеф дна и тектоническое строение региона по данным Ю.М. Пушаровского [1972]
 1 – геосинклинальные желоба; 2 – краевые валы; 3 – подводные поднятия современных геосинклиналей; 4 – сводовые поднятия; 5 – поднятия глыбовой структуры; 6 – глубоководные котловины; 7 – разломы; 8 – станции и их номера в выполненном профиле

В этой части профиль (см. рис. 5.1) пересекает пять фациальных зон: I – прибрежные вулканогенно-терригенные отложения, представленные песчаными разностями, с прослоями песка и крупнопелитовых глинистых осадков (станции 6158–6161); II – гемипелагические карбонатные илы с резко уменьшенным содержанием алевритового материала (станции 6162–6066); III – пелагические илы переходного типа к красной глине, где содержание глинистого материала доходит до 90% (станции 6168–6171); IVa – глубоководная красная глина, содержащая 92–99% глинистой фракции (станции 6172–6174); IVb – глубоководная глина с цеолитами (станции 6175–6177).

Благодаря исследованиям Н.А. Лисицыной и О.А. Дворецкой [1972], особенности строения верхней части осадочных отложений Тихого океана, установленные в разрезах отдельных станций Японского профиля удалось сопоставить. В верхней части был выделен современный горизонт осадков, который у берегов Японии имеет мощность 300 см, тогда как к востоку она уменьшается в пределах зоны IV, достигая 10 см. Изменение мощностей отражает падение скоростей осадконакопления в этом направлении.

Литолого-геохимические исследования были сосредоточены в верхнем горизонте осадков. Были изучены петрографические особенности осадков и дана их полная характеристика в прозрачных шлифах, выделены и описаны слагающие осадок минералы, на основе исследования 100 гранулометрических анализов получено представление о преобладающих размерах слагающих осадки частиц, а с помощью химического и спектрографическо-

го анализов составлено представление о закономерностях распределения в верхнем слое осадков химических элементов. Все эти данные представлены в табл. 5.2 и легли в основу количественной оценки кларковых содержаний Mn и Fe. При расчетах был использован метод абсолютных масс, предложенный и разработанный академиком Н.М. Страховым [1947]; он был модернизирован и приведен к параметрам исследуемого профиля (приведенные абсолютные массы с учетом ширины и длины исследуемой полосы).

Таблица 5.2. Минералогический состав, гранулометрия и распределение химических элементов в западной части Тихоокеанского профиля по [Страхов и др., 1973, Лисицына и др., 1979]

Зоны профиля	I		II		III		IVa		IVб	
Петрографический тип породы	Песчано-алевритовые породы с прослоями глин, турбидиты		Слабо карбонатные и кремнистые глины с раковинами диатомей		Глины с пятнистой окраской, прослои вулканического пепла		Красные глины – плотные илы шоколадного цвета		Красные глины с цеолитами с примесью вулканического пепла и Fe–Mn конкреций	
Минеральный состав	Плагиоклаз – 40–60 Пироксен – 14–20 Магнетит – 1,5–2%		Смектит – 70% Гидрослюда – 30–50%		Состав глинистых минералов изменчив		Гидрослюда – 60%, смектит – 30%, хлорит – до 20%		Гидрослюда – 60%, смектиты – 20%, присутствует филлипсит	
Гранулометрический состав	Преобладает 0,1–0,01мм, реже – 1–0,1 мм		Преобладает 0,1–0,001 мм		Преобладает 0,01–0,001 мм		Преобладает 0,01–0,001 мм		Преобладает <0,001 мм	
Среднее содержание химических элементов	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %	%	10 ⁻⁴ %
	C _{орг} 0,37	V 103	C _{орг} 0,89	V 103	C _{орг} 0,94	V 129	C _{орг} 0,30	V 127	C _{орг} 0,27	V 133
	Fe 4,83	Cu 59	Fe 3,56	Cu 99	Fe 4,43	Cu 166	Fe 4,86	Cu 144	Fe 5,17	Cu 214
	Mn 0,10	Co 11	Mn 0,21	Co 15	Mn 0,49	Co 24	Mn 0,53	Co 53	Mn 0,54	Co 90
		Pb 17		Pb 23		Pb 24		Pb 28		Pb 31
		Mo 1,3		Mo 4,8		Mo 6,0		Mo 5,1		Mo 7,4
		Ni 38		Ni 52		Ni 96		Ni 159		Ni 200

В отношении поведения марганца и железа полученные расчеты представлены на рис. 5.2. Из приведенных графиков следует, что между распределением процентных содержаний железа, марганца и их спутников, и их приведенными абсолютными массами наблюдаются расхождения. Процентные содержания этих элементов увеличиваются в направлении от берега в пелагиаль, а приведенные абсолютные массы в том же направлении падают. Такие соотношения компонентов Н.М. Страхов [1973] истолковывает как доказательство фракционирования металлов с участием терригенной составляющей осадков.

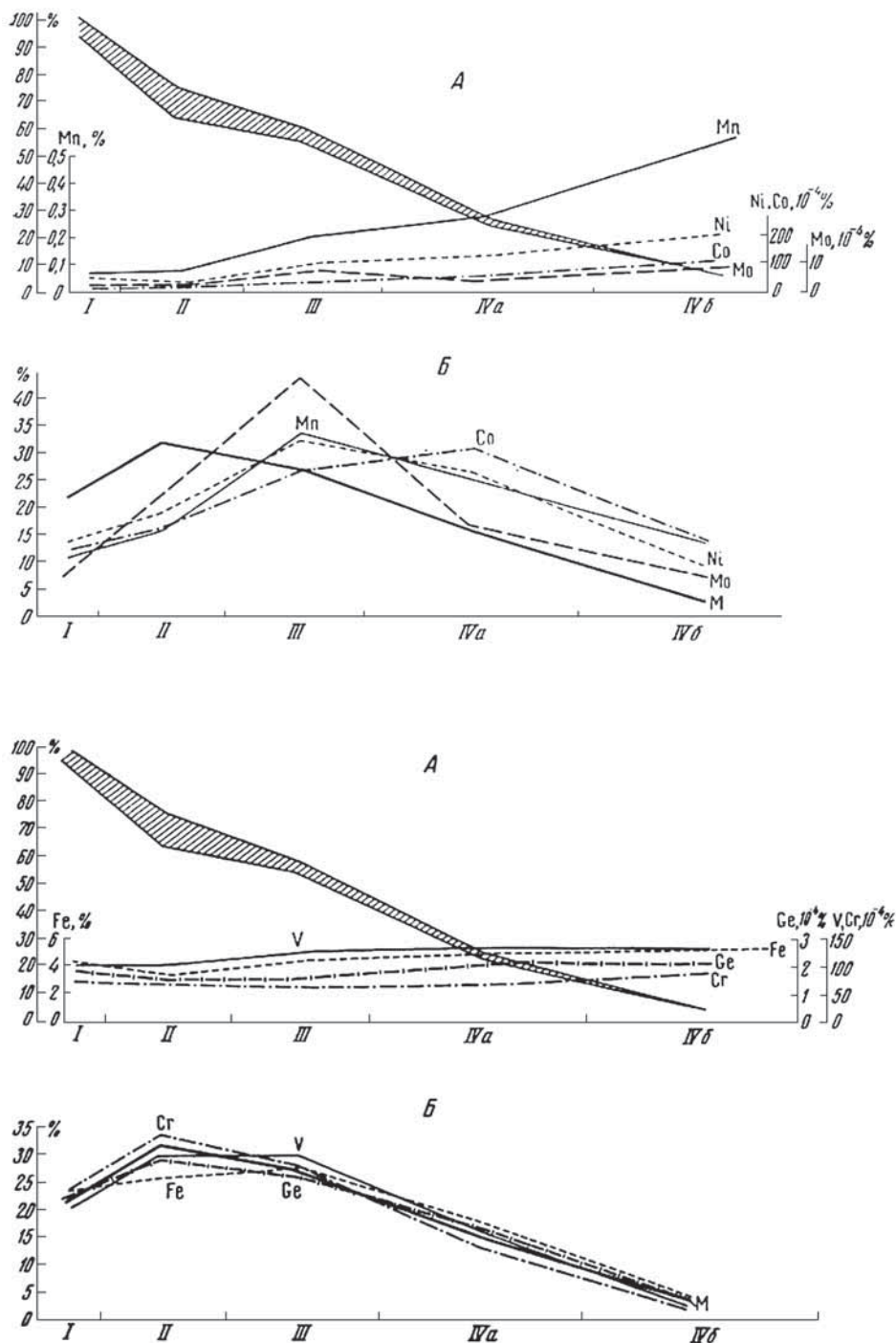


Рис. 5.2. Распределение процентных содержаний элементов (вверху) и их приведенных абсолютных масс (внизу)

А – марганца и его спутников; Б – железа и его спутников; по [Страхов и др., 1973]

Однако это не совсем так. Решение задачи существенно усложняется благодаря присутствию железо-марганцевых конкреций, которые появляются в зоне II и присутствуют во всех станциях, вплоть до станций зоны IVб.

Обстановка конкрециеобразования на профиле по данным Н.М. Страхова [1979] изображена на рис. 5.3. Если вслед за Н.М. Страховым [1968], В.Ф. Севастьяновым и И.И. Волковым [1965] считать все конкреции более поздними чем осадок, то предположение о фракционировании как главном факторе первичного распределения Mn и Fe окажется справедливым.

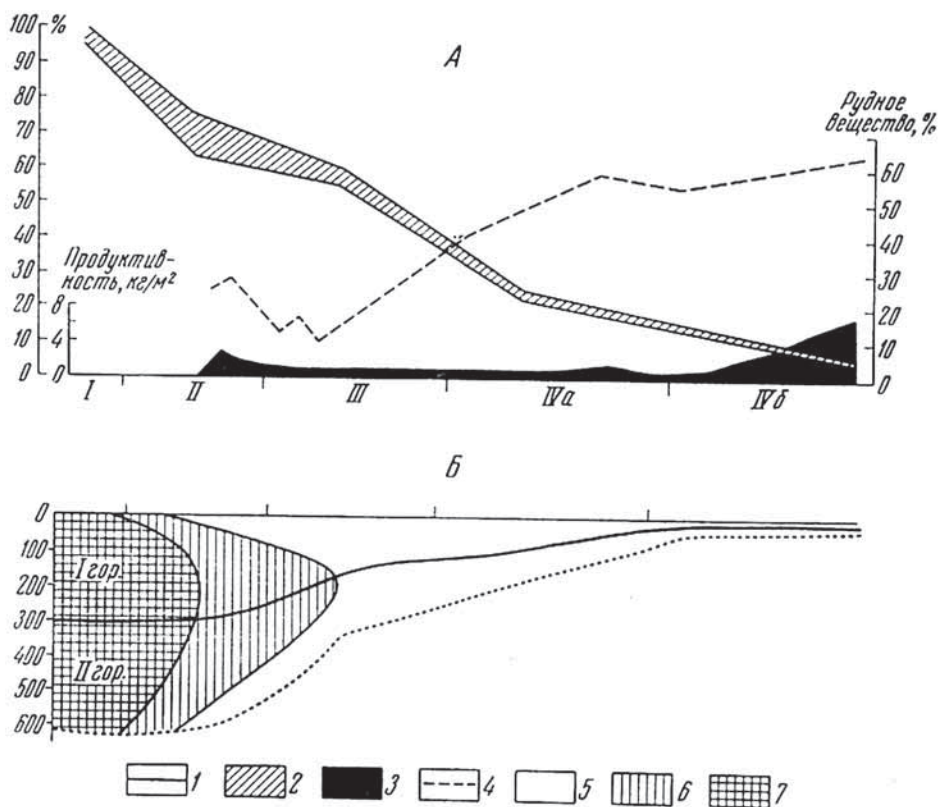


Рис. 5.3. Распределение железо-марганцевых конкреций на Японском профиле (по [Страхов и др., 1973]):

А – продуктивность стяжений и содержание рудного вещества; Б – окислительно-восстановительные условия в верхнем горизонте осадка, 1 – изменение абсолютных масс осадка; 2 – то же для SiO_2 ; 3 – продуктивность стяжений в кг/м^2 ; 4 – концентрация рудных компонентов в стяжениях; 5 – окислительные условия в осадке; 6 – слабо восстановительная обстановка в осадке; 7 – сильно восстановительная обстановка в осадке

Однако, если железо-марганцевые конкреции рассматривать как сингенетичные образования, то массы Mn и Fe, связанные с ними, должны

войти в подсчеты приведенных абсолютных масс, и это в корне изменит доказательства механического фракционирования металлов в океанах.

Между тем поведение марганца и железа в водах океанов заставляет принять именно гипотезу сингенетического происхождения марганцево-железистых конкреций.

Действительно, как показал в своей монументальной работе академик А.П. Виноградов [1967], обобщивший материалы Н. Хашитани и К. Ямамото [Hashitani, Yamamoto, 1959], Б. Фабриканда [Fabricand et al., 1962], Э. Рона с соавторами [Rona et al., 1962] и др. авторов, общее количество растворенных и взвешенных металлов в водах океанов с глубиной возрастает, причем важную роль в их осаждении играют коллоиды.

Последующее изучение поведения марганца и железа в океанских водах в значительной степени связано с расстановкой специальных ловушек; это направление было подробно описано в работе А.П. Лисицына [1983].

Так, в экваториальной части Тихого океана на глубинах 2570 и 2650 м Р. Коблером и И. Даймондом [Cobler, Dymond, 1977] были поставлены седиментационные ловушки, улавливающие потоки опускающегося на дно материала. Поверхность улавливания была равна 1 м² и имела отверстие в 8 см. Для предохранения материала, над прибором устанавливалась сетка. В материале, собранном после 3 суток работы, содержалось: в верхней ловушке – 0,521% Mn и 0,560% Fe; в нижней ловушке – 0,560% Mn и 0,955% Fe. Любопытно, что в осадках, на которых размещалась нижняя ловушка, было найдено 1,26% Fe и 3,23% Mn.

Для рассмотрения геохимических процессов, происходящих на Транстихоокеанском профиле, особенно интересно поведение марганца и железа в северной части Тихого океана. Результаты исследования геохимии вод этого сектора с помощью ловушек, расставленных на глубинах 110–5300 м, были опубликованы в работе С. Тсуногаи, М. Вематсу, С. Норики и др. [Tsunogai et al., 1982]; их результаты с сокращениями приведены в табл. 5.3. Очевидно, что в составе потоков взвеси, которые начинают свою миграцию от поверхности вглубь океана, происходят существенные изменения. Органические пеллеты окисляются, растворяются в водах или уходят в пищевые цепи других организмов. Карбонатные компоненты трансформируются и разлагаются в водах, и только взвеси Fe и Mn увеличивают свой объем и в заметном количестве осаждаются на дно, обогащая осадки.

Действительно, приход Mn на дно водоема оценивается в 23 мг/м² в год, а железа – в 292 мг/м² в год.

Такое поступление сингенетического материала, несомненно, несколько занижено благодаря трудноуловимости коллоидов. Но очевидно, что его вполне достаточно для того, чтобы обеспечить последующее стягивание металлов и образование конкреций, рассеянных в осадках. Очевидно, что наряду с фракционированием осадочного материала на профиле, осуществлялось его генерация и поступление из вод океана.

Таблица 5.3. Содержание Mn и Fe в водах северной части Тихого океана (47°51' с. ш. и 126°20,6' в. д.) по [Tsunogai et al., 1982]

Глубина, м	Формы нахождения марганца	Содержание Mn, мг/кг			Содержание Fe, %	Наблюдаемые потоки, мг/м ² год	
		Частицы 58 мкм	Частицы 58 мкм	Среднее		Mn	Fe
110	Растворимый	3	5	5	0,02	0,7	151
	Нерастворимый	45	8	28	0,73		
	Общий	48	16	33	0,75		
1040	Растворимый	24	24	24	0,01	5,1	213
	Нерастворимый	25	50	43	0,27		
	Общий	50	74	67	0,28		
2160	Растворимый	49	43	45	0,02	11,3	306
	Нерастворимый	55	122	113	0,41		
	Общий	144	165	158	0,43		
4380	Растворимый	50	64	62	0,002	21,5	298
	Нерастворимый	36	392	335	0,53		
	Общий	86	456	397	0,055		
5250	Растворимый	270	1280	920	0,023	23,1	292
	Нерастворимый	1220	770	930	0,211		
	Общий	1490	2050	1850	0,234		

Эмбрионально-рудный процесс целиком связан с формированием железо-марганцевых корок, широко распространенных во всех трех крупных океанах планеты. Чаще всего эти образования представляют собой наросты на обломках осадочных, магматических или метаморфических пород, слагающих подводные поднятия, хребты и другие неровности донного рельефа. Эти наросты имеют текстуру крупных инкрустаций, слоистые и уплощенные по форме, характерны округлые очертания поверхности.

Впервые они были описаны в работах J. Manhaim и A.R. Ronard, E. Goldberg, C.P. Glasby; P.A. Rona, E. Bonatti, П.Л. Безрукова, И.И. Волкова и А.В. Дубинина, Г.Ю. Бутузовой, И.М. Варенцова, С.И. Андреева, Г.Н. Батурина и многих других исследователей.

Закономерности их распределения на площади трех океанов были прекрасно описаны Г.Н. Батуриным [1993] по данным геологической службы США по состоянию на 1986 г., опубликованная им карта представлена на рис. 5.4. Она составлена на основе изучения 600 проб пород и руд.

Тихий океан (средняя глубина 4282 м). В пределах Тихого океана железо-марганцевые корки располагаются в трех районах. На востоке, в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия они концентрируются в зоне развития вулкана и развиты на базальтах и их обломках, реже встречаются корки на гравелитах и известняках. Корки залегают на глубинах 4000–1850 м и имеют мощность от 10 до 15 см. Часть из них представляют собой осадочные образования, но кроме них известны и типичные гидротермальные проявления, контролируемые трещинами (33, 34, 35, 36, 26, 28, 29, 30 и др. см. рис. 5.4).

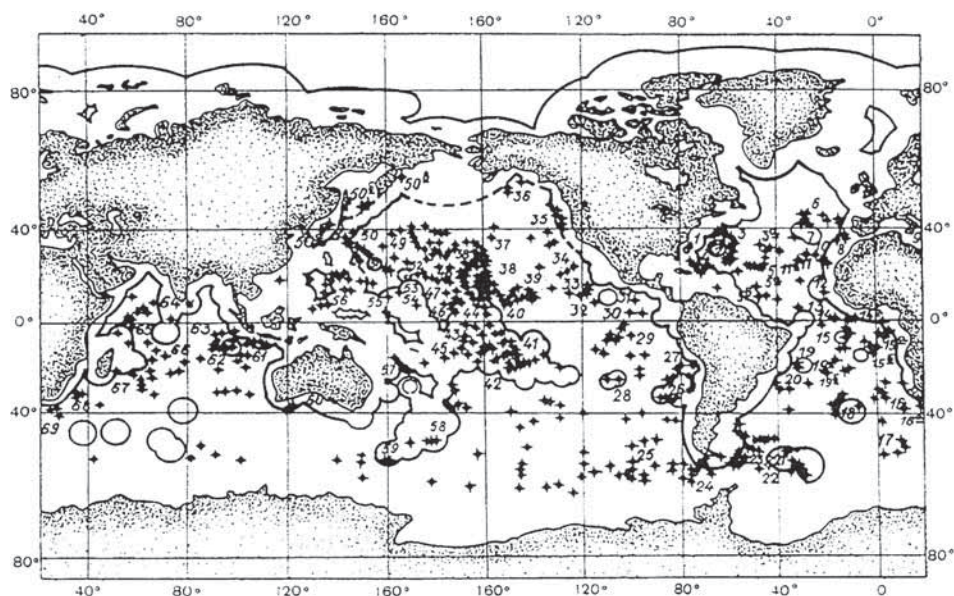


Рис. 5.4. Закономерности распределения железо-марганцевых корок в Мировом океане по [Багурин, 1993]

Атлантический океан: 1 – плато Блейк; 2 – Бермудские о-ва; 3 – горы Новой Англии; 3а – Угловое поднятие; 4 – Багамские о-ва; 5 – поле срединного хребта; 6а – поднятие Келдыш; 6б – горы Гвианской котловины; 6 – район FAMOUS; 7 – Азорский район; 8 – банка Горсинж; 9 – Тирренское море; 10 – западные Сахары; 11 – гора Грант Метеор; 12 – восток Срединного хребта; 13 – Сьерра-Леоне; 14 – желоб Романик; 14а – склон Срединного хребта; 15 – о-в Вознесения; 16 – Гвинейское поднятие; 17 – о-в Елены; 18 – Тристан-да-Кунья; 19 – о-в Тринидад; 20 – поднятие Рио Гранде; 21 – о-в Сан-Джорджия; 22, 23 – море Скоша

Тихий океан: 24 – профиля Дрейка; 25 – горы юго-востока; 26 – о-в Сан-Фердинандос; 27 – хр. Наска; 28 – о-в Пасхи; 29 – Восточно-Тихоокеанское поднятие; 30 – Галапагосские о-ва; 31 – разлом Горман-Сикейрос; 32 – о-в Клиппертон; 33 – о-в Гигедо; 34 – Эскарп Паттон; 35 – зона Хуан-де-Фука; 36 – залив Аляска; 37 – горы Музыкантов; 38 – Гавайский хр.; 39 – Клариян-Клиппертон; 40 – Гора Лайн; 41 – о-в Туамоту; 42 – юго-западная Пацифика; 43 – о-в Джодовис; 44 – о-в Кинтоман-Риф; 45 – о-ва Самоа; 46 – о-ва Хоуланд-Бейкер; 47 – о-в Джонсон; 48 – хр. Неккер; 49 – Императорские горы; 50 – поднятие Шатского; 51 – о-ва Маркус Неккер; 52 – горы Картографов; 53 – о-в Уэйк; 54 – Маршалловы о-ва; 55 – Марианское поднятие; 56 – хр. Палау-Кюсю; 57 – о-в Новая Каледония; 58 – плато Кемпбелл; 59 – хр. Маквейр; 60 – разлом Диамантино

Индийский океан: 61 – о-ва Рождества; 62 – о-в Килинг; 68 – хр. Дуо; 64 – хр. Карлсберг; 65 – Сейшельские о-ва; 66 – плато Маврикий; 67 – Индоокеанский хр.; 68 – Мозамбикское плато; 69 – плато Агульяс

Вторая группа проявлений железо-марганцевых корок тяготеет к подводным горам Гавайского и Императорского хребтов, а также к гайтам поднятия Дарвина, расположенным в средней части океана, чуть восточнее Центральной котловины (38, 39, 40, 41, 49, 54, 58 и др., см. рис. 5.4). Так же, как и в предыдущей группе, в ней четко выделяются типичные осадочные и гидротермальные образования, хотя и преобладают именно осадочные скопления; характерно, что и те, и другие локализируются на глубинах 750–2000 м.

Обилие железо-марганцевых корок и налетов-инкрустаций встречено в западной части океана, между Японией, Каролинскими островами, Микронезией и островами Самоа, а также Новой Каледонией и Новой Зеландией. Здесь располагается ряд крупных впадин (Марианская, Южно-Фиджийская и Новокаледонская котловины), окруженных мощными подводными хребтами. Именно с этими поднятиями и связаны многочисленные, преимущественно осадочные железо-марганцевые корки (50, 56, 57, 58, 60 и др., см. рис. 5.4).

Любопытно, что подавляющее большинство железо-марганцевых корок Тихого океана располагается на глубинах от первых сотен метров до 3600 м. В этом отношении большой интерес представляют работы С.И. Андреева с соавторами [1989], который специально исследовал глубины залегания корок и их мощности в районе подводного хребта Неккер (северо-западная часть океана) и обнаружил, что наиболее мощные корки формируются в интервале глубин 1000–2000 м (см. рис. 5.5).

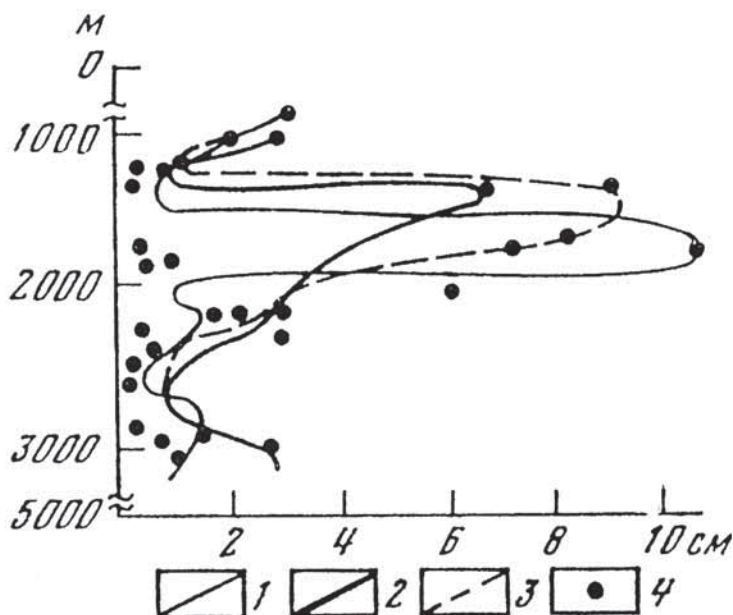


Рис. 5.5. Взаимосвязь мощных железо-марганцевых корок с глубинами океана и подстилающим субстратом в районах хребта Неккер [Андреев и др., 1984]
1–3 субстрат: 1 – базальты, 2 – гравелиты, 3 – известняки; 4 – геологические станции

Индийский океан (средняя глубина 3963 м). В этом океане железо-марганцевые корки концентрируются на поднятиях, окружающих центральную котловину, расположенных относительно нее к востоку и западу. Восточнее о-вов Рождества и Килинг полоса корок прослеживается до Восточно-Индийского хребта, который тоже местами содержит эти образования (60, 61, 64, 65 и др., см. рис. 5.4).

На западе выделяются районы Сейшельских островов и хребтов Макаренского, Чагос-Мальдивского и Мадагаскарского, а также Мозамбикского

плато и банки Агульяс (65, 67, 68 и др.); в этих районах корки тяготеют к глубинам 1850–3000 м.

Атлантический океан (средняя глубина 3940 м) отличается крайней разбросанностью скоплений рудных корок, тяготеющих то к северной, то к южной частям Срединно-Атлантического хребта. Характерно обилие именно «корковых» форм концентрации Fe и Mn и их тесная пространственная связь с глубоководными конкрециями.

По мнению В. Кронена [Cronan, 1975], в Атлантическом океане господствует терригенная взвесь, а уровень карбонатной компенсации лежит ниже глубины накопления осадков. В работе Н.М. Страхова [1976] было подчеркнуто, что критический уровень карбоната накопления в Атлантическом океане превышает аналогичные показатели всех других океанов на 1000–1600 м и более. Эти обстоятельства делают Атлантический океан благоприятным для образования железо-марганцевых корок и, наоборот, крайне ограниченным в отношении глубоководного конкрециообразования.

В северной части океана, в пределах плато Блейк, Бермудских о-вов, Срединного хребта, Азорского района, вплоть до Гвианской впадины и о-вов Зеленого мыса, рудные корки залегают на базальтах, диабазах, гиалокластитах и на литифицированных известняках подводных гор. Здесь среди осадочных образований встречаются также и гидротермальные проявления. Мощность корок изменяется от 1 до 50 мм. Преобладающие глубины залегания корок 834–3350 м; на более значительных глубинах обнаружены скопления Fe и Mn явно во вторичном залегании (1, 2, 3, 4, 14 и др., см. рис. 5.4).

На юге распространение рудных корок доходит до моря Скоша и Фолклендских островов (16, 17, 18, 20, 22 и др., см. рис. 5.4).

Из изложенного выше материала можно сделать следующие выводы:

1. Подавляющая масса железо-марганцевых корок в океанах приурочена к подводным поднятиям и локализуется на сравнительно небольших глубинах, не превышающих 2000–3000 м.

2. Мощность железо-марганцевых наслоений часто отражает однородность водной среды и связана с глубиной их залегания.

3. Следует четко различать осадочные и гидротермальные наслоения, схожие по форме, но различные по механизму образования.

4. Среди железо-марганцевых корок часто находятся недоразвитые железо-марганцевые конкреции, что свидетельствует об общности их генезиса.

Химический состав Fe–Mn корок довольно своеобразен. По данным Г.Н. Батурина [1993], средний состав железо-марганцевых корок в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах достаточно близкий (табл. 5.4); любопытно, что в осадочных корках процентное содержание Fe и Mn практически одинаковое, что существенно отличает их от среднего состава гидротермальных корковых образований.

Для корок Тихого океана характерно накопление Co и Ni помимо рудных элементов в материале железо-марганцевых корок, в ассоциацию с металлами входят Si, Al, щелочные и щелочно-земельные металлы, а также S, CO₂ и C_{орг} в сумме составляющие почти 16%. Преобладающими нерудными элементами являются Si и Ca (в среднем – по 3,8%), за ними следует Ni (1,7%),

Al, Mg и CO_2 (в среднем около 10% каждый), фосфор (0,7%) и $\text{C}_{\text{орг}}$ (0,18%); по содержанию серы получены противоречивые данные.

Таблица 5.4. Средний элементный состав (%) железо-марганцевых корок океанов (%) по [Батурин, 1993]

Элементы	Тихий океан	Индийский океан	Атлантический океан	Гидротермальные корки Тихого океана
Fe	25,5	18,5	16,5	0,03–28,2
Mn	22,5	20,1	18,0	0,06–51,0
Co	0,63	0,53	0,38	0,001–0,100
Ni	0,45	0,40	0,39	0,001–0,77
Cu	0,12	0,41	0,13	0,001–0,32
Zn	0,066	0,080	0,056	0,069–0,107
Pb	0,16	0,16	0,15	0,001–0,067
V	0,06	0,06	–	0,005–0,0470
Mo	0,04	0,04	–	0,004–0,0085
Ti	1,0	0,68	0,91	0,01–0,2

Присутствие нерудных компонентов в составе корок свидетельствует об активном участии океанской взвеси в образовании накоплений металлов на дне водоемов.

Минералогический состав корок представлен гидроксидами марганца и железа, обломочными минералами терригенного и вулканогенного происхождения, а также биогенными образованиями. Преобладающим минералом почти всегда является вернадит (60–100% рудного вещества). Как известно, этот коллоидный минерал имеет формулу $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m(\text{R}_2\text{O}, \text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3)$, где $\text{R} = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$, встречается в сплошных массах как продукт изменения карбонатов марганца (родохрозита, манганокальцита) и трудно отличим от манганита (MnOOH или $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Кроме ведущего минерала вернадита в составе корок присутствуют бернессит ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Mg}, \text{Mn}) \text{Mn}_6\text{O}_{14}$ и тодорокит ($\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mg}, \text{Mn}^{2-}) \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), а также аморфные гидроксиды Fe – ферроксигит (δFeOOH), гетит ($\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Наряду с рудными минералами очень часто встречаются апатит ($\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaF}_2$) содержание которого достигает 2,5%, и плагиоклазы (явно происходящие из обломочной взвеси), содержание колеблется от 0,68 до 1,50%.

В составе корок зафиксировано много органических остатков – раковинки фораминифер, кокколиты и их реликты. Присутствие большого количества взвешенного материала в океанских водах чисто механически тормозит рост сложных коллоидных флоккул, заполняя собой пространство и ограничивая перемещение соединений четырехвалентного марганца и трехвалентного железа.

В сравнительно недавно опубликованных работах В.В. Авдонина [2003, 2019] описаны железо-марганцевые корки Магеллановых гор Тихого океана. Общеизвестно, что гайоты представляют собой подводные горы с плоскими вершинами. Плоскости этих вершин располагаются на глубинах 200–1500 м. Именно на этих приподнятых участках дна были собраны исследованные образцы металлоносных корок.

Согласно результатам исследований [Авдонин и др., 2019], под электронным микроскопом отчетливо видно, что основную массу этих образований составляют реликты бактерий; т. е., в сущности, корки представляют собой остатки марганцево-железистых матов.

Согласно данным Г.А. Заварзина [2003], бактериальный мат представляет собой сообщество бактерий, объединенных слизью (гликокаликсом) как формообразующим средством, превращающим сообщество в морфологически единое образование («донную корку»).

Для матов типична слоистость и столбчатая отдельность, причем все столбики растут снизу-вверх. Полости между столбиками заполнены глинистыми осадками, фекалиями или неопределимыми органическими остатками. Местами столбики приобретают отдельность, иногда ветвисто-столбчатую или даже радиальную.

В целом в строматолитовой постройке чередуются слои различной мощности, напоминая своим строением «слоеный пирог».

Следует отметить, что остатки нитчатых и, реже, кокковых бактерий в матах тесно ассоциируются с минералами Mn^{+4} и Fe^{+3} . Особенности строения фоссилезированных бактерий показаны на рис. 5.6.

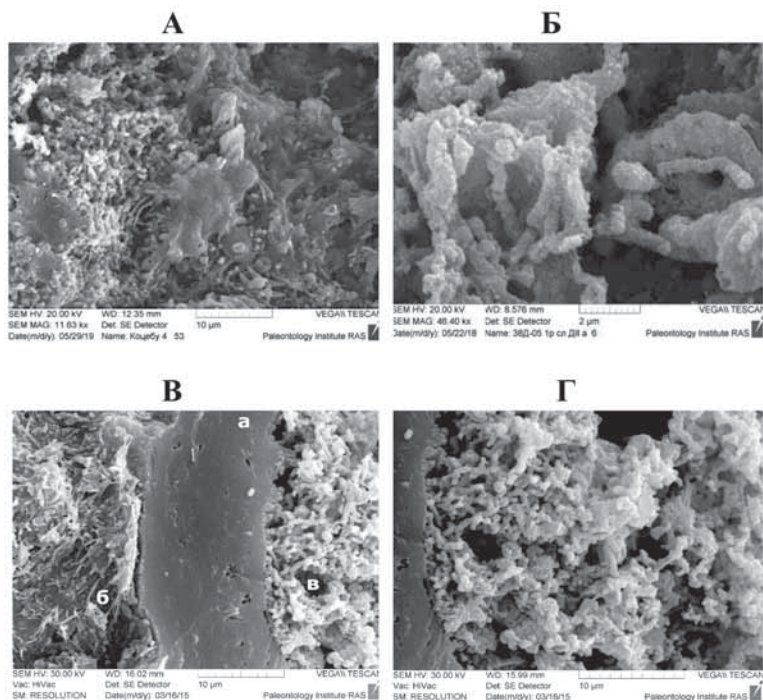


Рис. 5.6. Микротекстуры железомарганцевых строматолитов гайотов Тихого океана в электронном микроскопе [Авдонин и др., 2019]

А – отдельные нити железобактерий; Б – фрагменты из нитчатых бактерий (с гликокаликсом). Гликокаликс в правой части снимка; В – фрагмент строматолита; видны, плотные, массивные и рыхлые слои с нитчатыми бактериями; Г – фоссилезированные нити железобактерий

Очевидно, что на мелководье вершин гайотов Тихого океана мы имеем дело с типичными цианобактериальными матами. Можно ли выводы, сделанные В.В. Авдониным и др. [2019], распространять на все железо-марганцевые корки океанов, распределение которых показано на рис. 5.4.

Представляется, что это возможно, но только после осуществления более широких исследований в разных районах океанов, на разных глубинах и в различных фашиальных обстановках.

Действительно, общие закономерности локализации корок в морях и океанах только начинают вырисовываться, и они выступают в качестве «антиподов» железо-марганцевым конкрециям. И если распространённость конкреций возрастает от мелководья к глубоким впадинам океанов, то для железо-марганцевых корок закономерность обратная: количество проявлений растёт по направлению к мелководью. Отчетливо видно, что корки локализуются на океанических поднятиях и хребтах, тогда как конкреции обычно распространены в подводных долинах и депрессиях.

Интересно, что в пределах подводных гор железо-марганцевые корки обычно отсутствуют на крутых склонах, но явно тяготеют к пологим поверхностям склонов.

Следует также отметить, что железо-марганцевые корки чаще всего встречаются на глубинах до 2500–3000 м. При этом в их развитии наблюдается отчетливая периодичность; они локализуются на определенных уровнях, что связано, по-видимому, с различной плотностью слоев воды и разным содержанием в ней кислорода.

Все это заставляет думать, что в образовании слагающих корки слоев большую роль играют металлосаждающие бактерии и тонкая коллоидная взвесь. При этом в присутствии кислорода бактерии окисляют Fe^{+2} и Mn^{+2} с образованием коллоидных форм, обладающих положительными или отрицательными зарядами и осаждающихся под действием электрических сил на поверхности обнаженных коренных пород подводных массивов.

Здесь необходимо подчеркнуть большое разнообразие компонентов океанской взвеси. В нее входят продукты жизнедеятельности фито- и зоопланктона, различные по составу терригенные частицы, продукты коагуляции редких металлов (Co, Ni, Cr, Mo, V и др.), сгустки кремнезема и т. п.

Значительная часть океанской взвеси представлена коллоидами, которые несут в себе электрические заряды.

Так, например, по данным Ф.В. Чухрова [1955], использовавшего эксперименты П.А. Яцюка [1940], некоторые силикатные взвеси, диспергированные в щелочной среде, обнаруживают отрицательный электрический заряд. Это означает, что силикатная взвесь, состоящая из глинистых минералов, может стать энергетическим антагонистом четырехвалентных Mn-содержащих коллоидов. Эти данные как будто подтверждаются экспериментами S. Balistreri и J.W. Murray [1983], которые экспериментально установили, что именно алюмосиликаты являются наиболее эффективными осадителями Mn^{+4} , растворенного в морской воде, т. е. обнаруживают отрицательный заряд.

Не менее впечатляющими являются эксперименты В.Н. Тихомирова [1982], который установил, что красная глина океанов, состоящая, как

известно, из минералов группы монтмориллонита с примесью цеолитов [Мурдмаа, 1979] адсорбирует 95–100% растворенного в морской воде двухвалентного марганца.

В то же время силикатные минералы взвеси должны удалять Mn^{+4} , и тем самым замедлять процесс образования флоккул – основных компонентов процесса коллоидного осаждения металлов при формировании железных корок.

Следует также отметить, что результат жизнедеятельности планктона – это в том числе и сложно построенные пеллеты, также входящие в состав океанских взвесей, и в сущности, также представляющие собой коллоидные сгустки, несущие, по мнению Ф.В. Чухрова [1955] отрицательные заряды; вследствие этого они могут соединяться с коллоидами Fe^{+3} , конкурируя с Mn^{+4} .

Если к сказанному добавить активность отрицательно заряженного кремнезема (SiO_2) и терригенных карбонатов, то станет очевидной огромная роль компонентов взвеси в формировании коллоидных сгустков марганца и железа.

Пространственное распределение взвеси полностью объясняет обратную связь между гранулометрией и накоплением Mn и Fe в пределах нормального профиля от берега к пелагиали.

Известно, что максимальная концентрация взвеси тяготеет к прибрежным зонам, где накапливается терригенная взвесь, доставляемая с суши, и биогенный материал, возникающий благодаря деятельности фито- и зоопланктона. Мористее появляются карбонаты, уменьшается содержание механической взвеси в водах и усиливается значение кремневых организмов – радиолярий и диатомей.

Характерно, что терригенная взвесь, как это хорошо показал А.П. Лисицын [1988], полностью оседает на дно, и даже многократно переотлагается в результате лавинной седиментации, простирающейся от шельфов до самых глубоких впадин океанов. Биогенные карбонаты не достигают дна, поскольку ограничены уровнем глубины карбонатной компенсации, индивидуально выраженной в каждом океане, а органическое вещество, по данным Д. Минаева [1974], сохраняет только 3% своей первичной продукции на глубинах 3000 м, а по данным К. Smith [1974], Ю.А. Богданова с соавторами [1979] – не более 2–7% исходного органического вещества достигает глубин, превосходящих 2000 м.

В сущности, процесс образования коллоидных сгустков в океанах является процессом *региональным*, но его интенсивность целиком зависит от механизмов распределения взвеси и поведения кислорода. Последний, как мы увидим далее, распределяется в водах океанов довольно неравномерно, обогащая воды пелагиали на поверхности и проникая до самых глубин в его центральных и глубоких частях.

Железо-марганцевые осадочные корки, особенно залегающие на подводных горах, часто соседствуют с гидротермальными образованиями.

Следует отметить, что в составе осадочных и гидротермальных корок наблюдаются существенные различия. Их исследовали Р.А. Rona, J.K. Cann, E. Vonatti, И.М. Варенцов, Л.Е. Штеренберг с соавторами и другие исследователи; все эти наблюдения свела воедино Г.Ю. Бутузова [1998] (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Основные различия между гидротермальными и гидrogenными корками [Бутузова, 1998]

Параметры	Типы корок		Литературный источник
	Гидротермальные	Гидrogenные	
Скорость роста, мм в 10 ⁶ лет	100–1000	1–10	Rona, 1986; Cann et al., 1977; Scott et al., 1974
Содержание микроэлементов	Низкие	Высокие	Bonatti, 1978; Rona, 1973; Toth, 1980
Mn/Fe	>5 (до 50 и выше)	~1	Bonatti, 1978
Fe/Mn	12–237 в железистых 0,002–0,14 в марганцевых	~1	Rona, 1973
Co/Zn	<0,15	~2,5	Toth, 1980
U/Th	>1	<1	Rona, 1973
Ce/La	<2	>2	Волков, Дубинин, 1987
SiO ₂ (абсолют.)	Много	Мало	
Основные минералы рудного вещества	Тодорокит, бернессит, гетит, гидрогетит	Широкий комплекс минералов Fe и Mn (вернадит, бернессит, тодорокит, аморфные гидроксиды Fe и Mn, фероксигит, гетит, гидрогетит)	Варенцов и др., 1989; Кронен, 1982; Штеренберг, 1984; Cann et al., 1977; и др.

Анализ приведенных данных позволяет сделать несколько очень важных выводов:

1. Первоначально Fe и Mn в гидротермальных растворах пребывали в других формах; их окисление и образование гидроксидов произошло после поступления в океанскую воду и взаимодействия металлов с растворенным в воде кислородом.

2. Этот процесс происходил относительно быстро, в результате гидроксиды металлов не успевали сорбировать из вод океанов те элементы-спутники, которые постоянно сопровождают их во всех процессах окисления и гидратации.

3. Формирование железо-марганцевых гидротермальных пленок сопровождалось воздействием растворов на подстилающие породы. Во многих случаях эти породы несут в себе следы воздействия гидротерм.

4. Главный минерал гидротермальных корок – бернессит часто находится в закономерных соотношениях с монтмориллонитом и другими глубинными минералами, заимствованными из подстилающих пород.

Главный механизм образования осадочных и гидротермальных корок скорее всего связан с образованием активных поверхностей на пологих скальных склонах. Он был подробно описан в монументальной монографии Р. Хорна «Морская химия» [1972]. Автор подробно рассматривает условия образования активных поверхностей на границе твердой и жидкой фаз. Протообразом этого процесса Р. Хорн считает переориентировку молекул воды на границе металла и жидкости с образованием двойного электрического слоя Гельмгольца.

Действительно, как правило, на поверхности металлической пластинки концентрируются отрицательно заряженные части молекул воды, тогда как

положительно заряженные – оказываются обращены в противоположную сторону, в направлении распространения водного раствора.

Сходные явления протекают на границе вода–порода в том случае, когда твердым субстратом является не металл, а любая твердая порода – силикатная, алюмосиликатная или даже карбонатная, обнажающаяся на подводных поднятиях.

По Р. Хорну, в молекулах воды отчетливо различаются гидрофобная и гидрофильная составляющие. Вблизи твердой поверхности дна, как правило, оказываются гидрофобные их части, а вдали – гидрофильные. Формируется двойной, а иногда даже тройной слой ориентированных молекул воды, обрамляющий твердую поверхность и обладающий электронным зарядом.

Возможно, что заряд пограничного слоя воды на границе твердая поверхность – вода усиливается за счет процессов хемосорбции и вмешательства капиллярно воды, формирующейся внутри твердых пород (Б.В. Дерягин, А.М. Блох и др.). Как бы то ни было, но активные поверхности различных пород притягивают к себе заряженные сгустки гидроксидов Fe и Mn, а также их элементов-спутников, в результате осаждающихся из толщи океанских воды. Поскольку периоды с активным окислением Fe и Mn и довольно быстрым осаждением коллоидных флоккул (т.н. «дождевые» явления) сменяются этапами затишья в седиментации (пелитонакопление), формирующиеся корки имеют слоистое строение, которое отражает историю хемогенной океанской седиментации в глубоководных и абиссальных их частях.

Рудные скопления океанов представлены марганцево-железными, в т. ч. редкометалльными, конкрециями, формирующимися в глубоководных зонах. Не вызывает сомнения, что глубоководные конкреции генетически тесно связаны с железо-марганцевыми корками океанского мелководья.

Глубоководные марганцево-железистые конкреции были известны океанологам с конца XIX столетия (С.В. Tomson, J. Mergay, A. Renard и др.). Однако наиболее полные представления о закономерностях их размещения и количественные значения стали устанавливаться только начиная с 1960-х годов, благодаря глубоководному бурению (DSDP) и многочисленным океанографическими исследованиями (D. Mero, D.S. Kronan, E.T. Manheim, X.B. Меннард, Н.М. Страхов, Н.С. Скорнякова, П.Л. Безруков, Г.Н. Багурин, И.О. Мурдмаа, И.И. Волков, А.П. Лисицын и др.).

Закономерности распределения глубоководных марганцево-железистых конкреций в Мировом океане показаны на карте (рис. 5.7). Главным концентратором марганцево-железистых конкреций бесспорно является Тихий океан. В его пределах выделяются три пояса глубоководного конкрециеобразования.

Северный пояс расположен между 28° и 25–30° с. ш. В его центральной части залегает огромное и весьма продуктивное поле между разломами Кларифон и Клиппертон (1), которое прослежено в широтном направлении более чем на 3500 км. Западным его продолжением является Центрально-Тихоокеанское поле (4). Рудные залежи здесь располагаются на глубине 4500–5000 м.

С севера к этой полосе конкреций прилегают поля Гавайского поднятия (4) и гор Маркус-Неккер (3). Здесь глубины залегания уменьшаются и проявляется влияние гидротермальной деятельности и железо-марганцевые конкреции чередуются с корками того же состава.

Вблизи Североамериканского континента располагается Калифорнийское поле конкреций (6). Здесь плотность конкреций достигает 10 кг/м^2 , а глубины залегания колеблются от 3700 до 4000 м.

Вторая область развития глубоководных конкреций располагается между $6-8^\circ$ и $40-45^\circ$ ю. ш. Она охватывает южную часть Центрально-Тихоокеанской котловины (4) поля Менарда (7); последнее простирается почти на 2000 м, а плотность конкреций в южной части достигает 60%. К востоку от Восточно-Тихоокеанского поднятия выделяются самостоятельное поле конкреций в Чилийской котловине.

Третья область массового развития марганцево-железистых конкреций располагается вдоль берегов Антарктиды и протягивается от пролива Дрейка (8) до моря Скоша (9), здесь выявлено огромное количество небольших рудопроявлений, к сожалению, не нанесенных на карту Д. Кронена [1982].

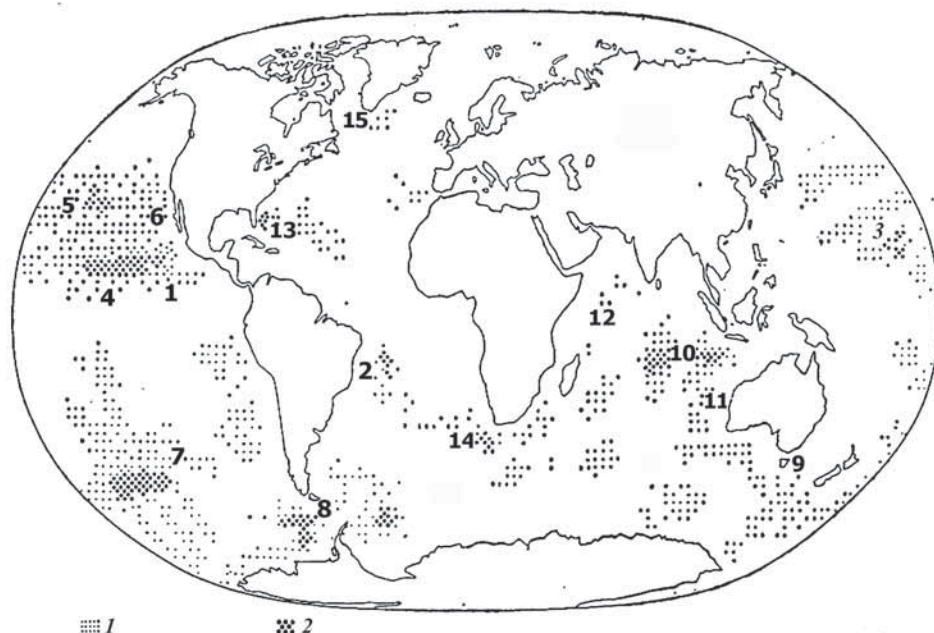


Рис. 5.7. Распространение глубоководных железо-марганцевых конкреций в Мировом океане (Кронен, 1982)

Поля конкреций (Андреев и др., 1984): 1 – Кларион-Клиппертон; 2 – Южно-Тихоокеанское; 3 – Уэйк-Неккер; 4 – Центрально-Тихоокеанское; 5 – Гавайское; 6 – Калифорнийское; 7 – Менарда; 8 – пролив Дрейка – море Скоша; 9 – Диамантина; 10 – Центрально-Индийское; 11 – Западно-Австралийское; 12 – Сомалийское; 13 – Северо-Американское – Гвианское; 14 – Капское-Агульяс; 15 – плато Блейк
1 – участки распространения конкреций; 2 – участки, где конкреции особенно многочисленны по концентрации

В Индийском океане полоса конкрециеобразования сосредоточена преимущественно в его восточной части. Как отмечают О.И. Андреев с соавторами [1984] и Г.Н. Батуриным [1986], общие закономерности распределения этих образований в океанах подчиняются широтной и вертикальной

зональности океана. Глубина их залегания колеблется от 2100 до 6780 м, явно тяготея к большим глубинам.

Сомалийское поле (12) расположено между Индией и Йеменом, в пределах Аравийской котловины, конкреции залегают среди известковых фораминиферовых илов, часто чередуются с железо-марганцевыми корками и содержат много Со.

Центрально-Индийское поле (10) – расположено в южной части одноименной котловины на глубине 3700–4800 м. Вмещающими породами являются красные глины с примесью вулканогенного материала; реже встречаются карбонатные осадки. В южной части глубины залегания конкреций возрастают (5100–5500 м), а качество и плотность конкреций улучшаются.

Западно-Австралийское (Кокосовое) поле (11) залегает в условиях сложного рельефа, на глубинах <5000 м. Содержание конкреций достигает 50 кг/м², характерны биогенные илы.

Поле Диамантина (9) расположено к юго-западу от Австралии. В центральной части глубина колеблется от 3800 до 5000 м, в юго-восточной части – от 4000 до 5000 м.

Атлантический океан

Выше мы уже касались проблемы распределения железо-марганцевых корок и конкреций в Атлантическом океане. Напомним, что в этом океане процесс накопления подводных залежей этих ископаемых несколько замедлен. Обычно выделяют три региона распространения марганцево-железистых конкреций – плато Блейк, Северо-Американское поле и Капское поле – поле банки Агульяс.

Плато Блейк (15) – занимает площадь в 5000 км² к северо-востоку от п-ова Флорида, расположено на континентальном склоне в районе сильного берегового течения. Здесь конкреции Fe и Mn вымываются из осадков сильным береговым течением. Глубина залежи – 2600–2700 м.

Северо-Американское поле (13) располагается в очень сложной геологической обстановке. Там, где разломы Срединного Атлантического хребта рассекают склон Бермудского поднятия, конкреции в концентрации не более 5 кг/м² связаны с красными глинами.

Поле Капское-Агульяс (14) расположено у юго-западного края Африки на площади Китового подводного хребта. Конкреции приурочены к карбонатным породам с примесью вулканогенного материала.

Химический состав глубоководных марганцево-железистых конкреций исследовался огромным количеством геохимиков и океанологов. Среди них обращают на себя внимание работы J. Merray, A.F. Renard, K. Wedepohl, G.A. Arrenius, G.P. Glasby, D.R. Hornetal, П.Л. Безрукова, Н.С. Скорняковой, П.Ф. Андрущенко, Н.W. Mennard, J.L. Mero, А.П. Виноградова, Н.М. Страхова, А.П. Лисицына, Л.Е. Штеренберга, Г.Н. Батурина и многих других исследователей.

Распределение главных и отчасти редких металлов в марганцево-железистых конкрециях трех океанов представлено в табл. 5.6, заимствованной из работы П.Л. Безрукова [1989], с небольшими дополнениями.

Таблица 5.6. Содержание некоторых металлов в марганцево-железистых конкрециях и рудных корках различных океанов Земли (вес, %)

Элементы	Тихий океан [Скорнякова, 1976]					Индийский океан [Безруков, Андрущенко, 1973, с дополнениями]					Атлантический океан [Стоман, 1975]				
	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее	Среднее в конкрециях	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее	Среднее в конкрециях	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее	Среднее в конкрециях
Mn	573	42,3	0,47	17,8	21,5	163	37,0	2,20	16,4	15,25	140	37,09	1,32	15,97	43,25
Fe	573	33,7	0,60	11,83	10,4	163	31,0	1,40	14,2	14,20	140	41,79	4,76	21,55	17,0
Co	565	2,53	0,007	0,38	0,26	163	1,00	0,04	0,21	0,21	140	1,01	0,022	0,318	0,27
Ni	571	2,48	0,025	0,59	0,90	163	1,55	0,04	0,48	0,43	140	1,43	0,017	0,312	0,322
Cu	565	1,90	0,01	0,38	0,60	163	1,37	0,03	0,25	0,25	140	0,81	0,38	0,115	0,13
Zn	173	0,82	0,019	0,084	1,00	30	0,23	0,017	–	–	140	0,806	0,038	0,086	

Примечание: * – среднее содержание в конкрециях по Г.Н. Батурину [1990].

При ее рассмотрении прежде всего обращает на себя внимание инверсия в отношениях марганца и железа. Если в воде океанов железо почти на порядок превышает содержание Mn, то в конкрециях между этими элементами наблюдается *равенство*.

Приведенный выше материал позволяет однозначно утверждать, что главным рудообразующим регионом бесспорно является Тихий океан.

Марганцево-железистые поля конкреций Тихого океана тесно связаны с самыми глубоководными осадками. Н.С. Скорнякова и Н.Л. Зенкевич [1976] приводят подтверждение этого положения (табл. 5.7). Очевидно, что область накопления глубоководных глин и диатомово-радиоляриевых глубоководных илов является главным фактором, контролирующим размещение марганцево-железистых конкреций на площади Тихого океана.

По данным И.О. Мурдмаа [1969], пелагические глины ассоциируются с кремнисто-глинистыми илами, залегают ниже глубины карбонатной компенсации, формируются со скоростями менее 1 мм в 1000 лет, содержат много рассеянных гидроксидов Fe и Mn, и фациально связаны с радиоляриево-диатомовыми глубоководными осадками. Глинистые минералы в них в основном представлены гидрослюдами. Характерно присутствие остатков донной фауны и следов неглубокого размыва придонными течениями.

Таблица 5.7. Частота встречаемости Mn-Fe конкреций в различных типах осадков Тихого океана

Тип осадка	Общее количество проб (дочерпатели, трубки)	Количество дочерпательных проб	Содержание конкреций			
			Всего		По дочерпателям	
			Количество	%	Количество	%
Пелагические глины	692	163	326	47	105	65
Диатомово-радиоляриевые илы	754	30	42	27	17	56
Карбонатные осадки	698	168	15	15	28	17
Диатомовые илы	75	48	7	10	7	15
Терригенные илы	401	222	13	362	9	4
Вулканогенные осадки	49	29	0	0	0	0

Общеизвестно, что фациальные обстановки в Тихом океане определяются особенностями гидродинамики и геохимической зональностью, обусловленными климатическими факторами, циркумконтинентальными течениями и вертикальными изменениями состава вод. Общая схема гидродинамики этого региона представлена на рис. 5.8; здесь изображена (см. рис. 5.8. А) схема, предложенная Н.М. Страховым [1960], а также ее уточненный вариант (см. рис. 5.8. Б), построенный В.Н. Степановым [1965] и дополненный А.П. Лисицыным [1974].

В центре океана действуют экваториальные течения и противотечения, разделяющие его на северную и южную половины. От них берут начало северное антициклональное и южное циклональное круговые течения, ограничивающие северную (II) и южную (III) халистазы.

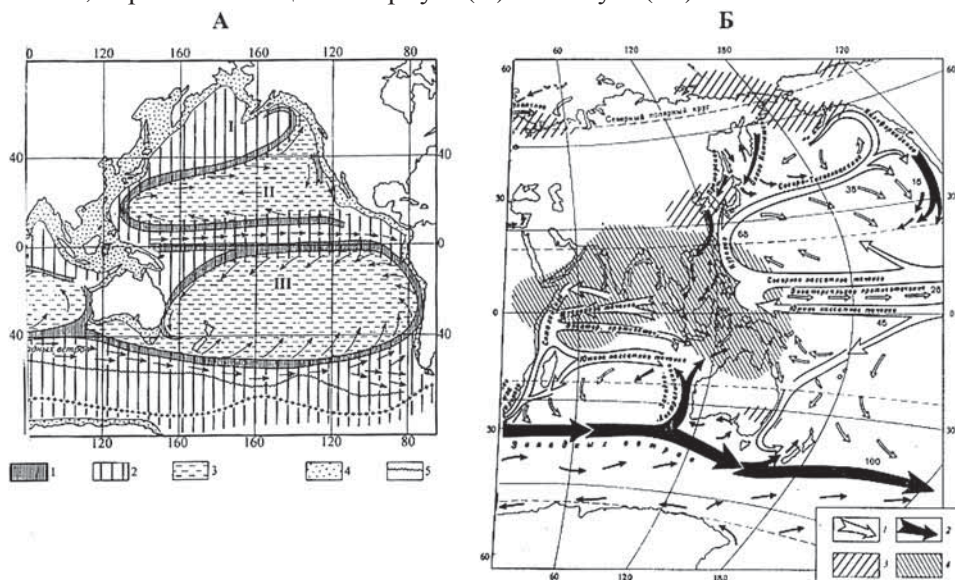


Рис. 5.8. Динамика вод Тихого океана
 А – по материалам Н.М. Страхова (1960); Б – по данным В.Н. Степанова (1960, 1969) и А.П. Лисицына (1974)
 А – 1 – поверхностные течения; 2 – зона конвергенции вод; 3 – абиссали; 4 – шельфовые побережья; 5, 6 – границы зоны конвергенции вод
 Б – поверхностные течения (зима северного полушария: 1 – теплые; 2 – холодные; 3 – область развития тропических муссонов; 4 – преобладание тропических муссонов

У берегов Антарктиды отчетливо проявлена широтная дивергенция. Гидродинамика поверхностных вод, показанная на рис. 5.8, отражается и на поведении глубинных вод и определяет важные стороны осадкообразования.

Особенно любопытно распределение взвеси. Идеализированную схему ее распространения в Тихом океане изобразил А.П. Лисицын [1974]; она показана на рис. 5.9. Конечно, приведенная схема весьма условна и касается только взвеси в поверхностных водах, но опубликованные детализированные фрагменты распределения взвеси в разных районах Тихого океана, как будто, подтверждают ее [Jerlov, 1951; Лисицын, 1961, 1966, 1971].

Однако важно то, что взвесь концентрируется у берегов и рассеивается в халистазах, где, по-видимому, преобладает ее кремнево-карбонатная разновидность, и образуются «окна» и вертикальные тоннели, свободные от избытка взвеси. Именно такие обстановки в водах благоприятны для марганцево-железистого коллоидообразования и роста флоккул.

Вторая очень важная сторона Fe–Mn конкрециеобразования – кислородное «дыхание» океана.

По данным В.Н. Иваненкова и О.К. Бордовского [1979], в Мировой океан ежегодно поступает 154·10⁹ т кислорода при фотосинтезе планктона; 58,8 т – из атмосферы; 3,4 т – с атмосферными осадками, и 0,2 т – с речными водами. Очевидно, что фитопланктон и атмосфера являются главными поставщиками этого активного компонента океанских вод.

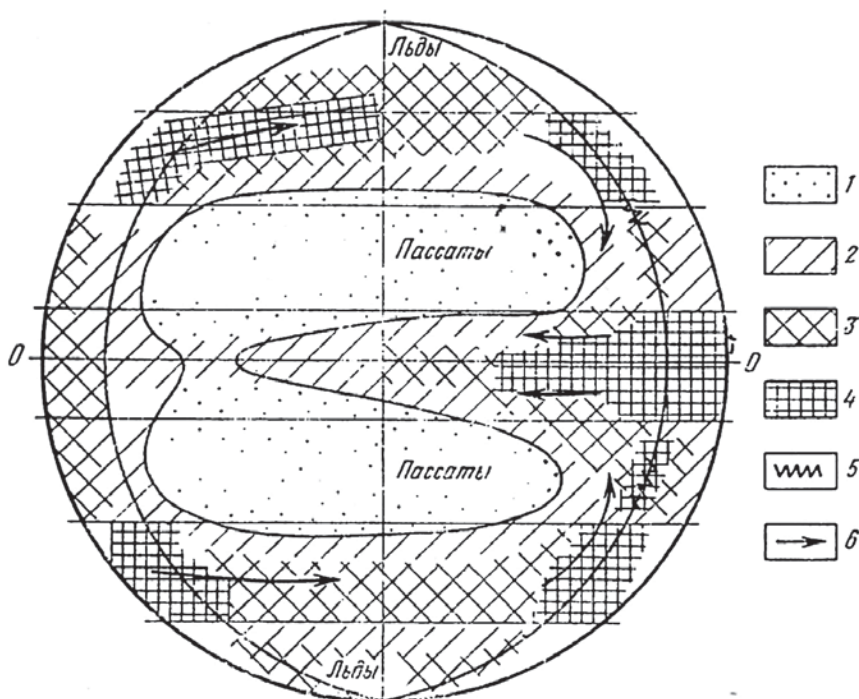


Рис. 5.9. Предполагаемое распределение взвеси осадочного материала в поверхностных водах Тихого океана [Лисицын, 1978]
1 – мало; 2 – среднее; 3 – много; 4 – очень много; 5 – апвеллинги; 6 – направление основного переноса

Сложность исследования поведения кислорода в водах заключается в его подвижности. Как отмечает В.Н. Иваненков [1977, 1979], перемещение кислорода в водах океанов по горизонтали происходит 4–7 раз быстрее, чем по вертикали.

В вертикальном сечении водной колонны океанов принято выделять несколько зон. Первая, верхняя зона, охватывающая глубины 0–300–500 м, наиболее активная. Здесь обитают выделяющий массы кислорода фитопланктон и зоопланктон, жизнедеятельность которого основана на потреблении фитопланктона и выделяющий CO₂; зона обитания планктона в целом располагается у берегов. Здесь очень сильно проявляются климатические изменения: охлаждение вызывает поглощение кислорода из атмосферы, нагревание – его отдачу.

Огромную роль в распределении кислорода в водах играет гидродинамика: волнения, апвеллинги, конвективные движения и особенно течения являются очень важным фактором распределения кислорода в верхней зоне толщи вод океана.

Ниже верхней зоны на глубинах 500–2000 м располагается зона кислородного минимума; в ней на фоне общего понижения уровня содержания кислорода встречаются довольно высокие его концентрации, унаследованные от гидродинамического плана вышележащего слоя активной зоны.

В глубоких частях океанов, в третьей зоне, содержание кислорода довольно стабильно увеличивается. Особенно значительны его величины в глубоких впадинах. В.Н. Иваненков считает, что некоторые впадины Тихого океана заполняет богатая кислородом вода, пришедшая сюда из областей конвергенции полярных арктических вод.

Картирование распределения кислорода в Тихом океане на глубине 500 м, выполненное сотрудниками Института океанологии [Чернякова, 1972; 1974], представлено на рис. 5.10. На схеме четко вырисовываются максимальные содержания кислорода в северной (0,40 мг/л) и южной (0,55 мг/л) халистазах; эти максимумы хорошо совпадают с областями развития минимальных содержаний взвеси, показанными на схеме А.П. Лисицына (см. рис. 5.9), а также с общей гидродинамикой региона (см. рис. 5.8).

Вывод из рассмотренного материала единственный: в Тихом океане, в халистазах, включенных в круговороты циклонального и антициклонального течений, образовывались «окна», существенно обедненные взвесью и резко обогащенные кислородом. Эти окна пространственно совпадают с крупнейшими залежами марганцево-железистых конкреций на дне Тихого океана (см. рис. 5.5). Отсюда легко прийти к заключению, что по крайней мере первый этап образования конкреционных тел протекает в водах океана, как это было намечено в работах А.П. Виноградова [1967], Н.М. Страхова [1969], А.А. Морозова [1986] и многих зарубежных исследователей. В пределах верхней, кислородной зоны Тихого океана избыток растворенного в воде кислорода способствовал окислению растворенного в водах Mn^{+2} и переходу его в $MnO_2 \cdot H_2O$ и другие соли четырехвалентного марганца; растворенные формы превращались в коллоидные сгустки, несущие отрицательный электрический заряд.

Ниже верхней зоны окислялось двухвалентное железо, которое в окисленном, трехвалентном состоянии тоже формировало коллоидные сгустки, но с противоположным – положительным зарядом.

Таким образом начинались рост и осаждение коллоидных флоккул Mn и Fe в центральных частях циклональных и антициклональных круговоротов, где образовывались вертикальные «трубки» или «коридоры», свободные от большого количества взвеси, с водой, обогащенной кислородом. По имеющимся данным океанологов, в таких вертикальных «проходах» присутствует только рассеянная взвесь кремневых организмов (диатомей и радиолярий) и биогенная карбонатная взвесь, что благоприятствует формированию, росту и осаждению на дно Fe – Mn флоккул.

Следует, однако, заметить, что путь перемещения коллоидной взвеси из толщи воды ко дну Тихого океана составлял более 5000 км, и на его протяжении происходило много эпизодов воздействия на нее самых различных факторов.

Прежде всего очевидно, что избыток растворенного в водах кислорода в пределах этого пути способствовал окислению растворимых двухвалентных форм многих металлов – Ni, Cu, Co, Sb, Sn, Cв и др., а также некоторых поливалентных металлов – Ti, V, Mn; окисленные формы этих металлов также могли формировать коллоидные сгустки, которые присоединялись к растущим флокуллам Mn и Fe в полном соответствии со своими электрическими зарядами.

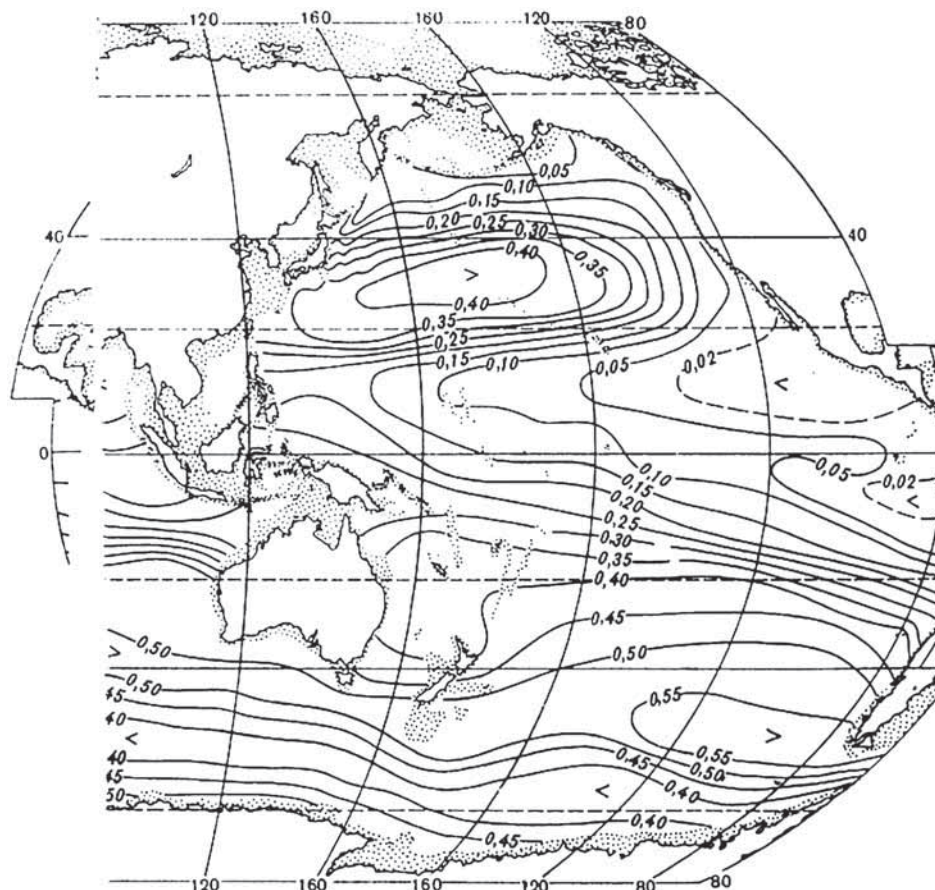


Рис. 5.10. Распределение кислорода в приповерхностной зоне Тихого океана (до 500 м) по данным [Чернякова, 1972, 1974]

В этом процессе растущие вблизи поверхности осадка конкреции захватывали не только вновь образованные коллоидные сгустки, но и множество других взвешенных в воде частиц. В результате формировался очень сложный минеральный состав конкреций. По данным Г.Н. Батурина [1993] в них

обнаружены: 1) основные минералы Fe и Mn – 16 видов; 2) акцессорные минералы – 66; среди них оксиды Fe – 7 минеральных разновидностей; оксиды Mn – 9; сульфиды – 11; самородные металлы – 8; кремнистые минералы – 17; минералы глин – 5.

На более детальном обсуждении процессов, определивших такой сложный минеральный состав марганцево-железистых конкреций мы остановимся в следующей главе, но здесь следует отметить крупный вклад вод Тихого океана в конкреционное минералообразование.

Прямых доказательств существования первой, водной стадии формирования марганцево-железистых конкреций в Тихом океане немного. К ним следует отнести оценки поведения марганца и железа в водах центральной части этого океана, опубликованные в книге А.П. Виноградова [1967]; они представлены в табл. 5.8, которая была составлена по материалам японских и английских исследователей. Как видно из нее, общее содержание и железа, и марганца при заметных колебаниях все-таки заметно возрастает с глубиной.

Таблица 5.8. Содержание марганца и железа в водах центральной части Тихого океана

Содержание марганца в 10 ⁻⁴ %			Содержание железа в 10 ⁻⁶ %		
Глубина, м	Общее содержание	Автор, год	Глубина, м	Общее содержание	Автор, год
33	3,8	Fabricand et al., 1962	Поверхность	1,0	Hashitani, Yamamoto, 1959
			0	0,58	
18	0,85	—«—	10	0,56	—«—
159	0,85	—«—	50	0,68	—«—
2300	4,40	—«—	100	0,68	—«—
4100	5,80	—«—	154		—«—
5440	8,60	—«—	200	0,76	—«—
5440	14,80	—«—	396	1,08	—«—
750	4,4	Tompson, Bremner, 1935	422	1,88	—«—
			521	0,56	—«—
			621	0,72	—«—
			300–1060	4,0	Mac Allister et al., 1960

В более поздних работах [Baker et al., 1985; Tsunogai et al., 1982] было установлено, что в придонных водах Тихого океана содержания взвешенного марганца и железа увеличиваются в 2–3 раза. Более того, в придонных

водах обнаружена коллоидная форма марганца, составляющая 23–37% от общего содержания Mn в океанской воде [Тихомиров, 1986].

Таким образом, закономерности распределения марганцево-железистых конкреций не оставляют сомнения в том, что геохимические процессы, происходящие в абиссали океанов, играют важную, а возможно и определяющую роль в их образовании. Более поздние процессы «созревания» скоплений металлов мы рассмотрим на очень важных в промышленном отношении конкреционных полях Тихого океана в следующей главе.

Выводы

1. Отсутствие достоверных аналитических данных, характеризующих поведение коллоидов в океанской воде, обуславливает слабую разработку методов количественной оценки содержания коллоидных частиц во взвеси океанов; это тормозит развитие коллоидной гидрохимии океанов.

2. Повсеместное присутствие растворенного кислорода в приповерхностных океанских водах приводит к зарождению коллоидов, однако их рост ограничен при высоком содержании тонкой минеральной взвеси. Именно благодаря уменьшению количества терригенной и биогенной взвеси в направлении от берегов океана к пелагиали, на литологическом профиле наблюдается обратная зависимость между гранулометрией осадков и уровнем содержания в них Mn, Fe и элементов-спутников.

3. Широкое распространение железо-марганцевых корок в океанах обусловлено массовым осаждением коллоидных сгустков Mn и Fe и/или поступлением их в океанскую воду в связи с разгрузкой подводных гидротерм и последующими процессами окисления двухвалентных форм этих элементов. Фиксация коллоидов в виде корок и инкрустаций осуществляется благодаря механизмам электростатического их удержания на активных поверхностях компонентов субстрата.

4. Пространственное совпадение центров гидродинамических круговоротов в Тихом океане, участков дефицита взвеси в водах и зон повышенной концентрации растворенного кислорода, а также крупнейших полей глубоководных марганцево-железистых конкреций позволяет прийти к выводу о том, что рост и формирование этих образований в значительной мере протекает в водной среде океана.

ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРОЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ И ГЕНЕЗИС ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО- ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ ОКЕАНА

О ВЕРОЯТНОЙ РОЛИ БАКТЕРИЙ В ОСАЖДЕНИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА И ФОРМИРОВАНИИ КОЛЛОИДНЫХ ФЛОККУЛ В ЭТОМ ПРОЦЕССЕ

В предыдущих главах было показано, что в Тихом океане деятельность поверхностных течений, распределение терригенной и биогенной взвеси и зон с высоким содержанием кислорода совпадают таким образом, что в халистазах круговых течений образуются своеобразные «окна», в которых реализуется окисление марганца и железа, формируются коллоидные флоккулы, которые растут, погружаются сверху вниз, сталкиваясь друг с другом и притягивая к себе коллоидные частицы более редких металлов. Вполне вероятно, что этот процесс роста стяжений реализуется не только физико-химическим путем, но и с участием микроорганизмов.

Роль микроорганизмов в процессах осадкообразования и формирования руд была открыта Х.Т. Эренбергом (Ch.G. Ehrenberg) в начале XIX в. Дальнейшее развитие биологического направления в геологии связано с именами В.И. Вернадского, С.Н. Виноградского, Н.И. Андрусова, Б.П. Исаченко, С.И. Кузнецова, Н.Г. Холодного, Б.П. Порфирьева, Г.А. Заварзина, В.В. Авдонона, Л.М. Герасименко, а также W. Bavendamm, E. Bonatti, H. Seky, C.E. ZoBell и др.

Большой интерес вызывает распространение микробиальной жизни в океанах; оно исследовалось в работах многих авторов, но наиболее полное впечатление о ней дает табл. 6.1, составленная Ю.И. Сорокиным [Sорокин, 1999]. На ней хорошо видно, что распространение микроорганизмов в океане практически совпадает с областями развития планктона и опускающихся на дно органических остатков, в т. ч. пеллет. Максимальное скопление микробов приурочено к верхней зоне водной толщи. минимальные содержания тяготеют к большим глубинам океанов. Любопытно, что в толще океанических осадков также обнаруживаются бактерии различных видов. Так, например, в разных типах глубоководных осадков Тихого океана, по данным Ю.И. Сорокина [1970, 1971], количество микроорганизмов исчисляется первыми десятками миллионов бактериальных клеток в 1 см^3 , причем значительная их часть представлена вегетативными клетками и спорами. При приближении к островам, численность микроорганизмов в осадках возрастает до первых сотен миллионов особей в 1 см^3 , а в мелководных осадках достигает 2 млрд клеток на 1 см^3 .

Следует отметить, что, с позиций современной микробиологии, совокупность микроорганизмов образует микробные сообщества. Эти сообщества подчиняются общим системным закономерностям. Органи-

ческие сообщества служат обеспечению максимальной устойчивости в процессах естественного отбора. Устойчивость обеспечивается заменой одних видов другими в зависимости от условий существования всего сообщества.

Таблица 6.1. Распределение микробной биомассы в океане [Sorokin, 1999a]

Область океана	Глубина 10 ⁸	Площадь в 10 ⁸ км ²	Объем 10 ⁶ км ³	Масса 12 ¹² т С	%
Неретическая (над континентальным шельфом)	0–100	0,36	3,6	135–404	21,2
	100–200	0,36	3,6	36–108	5,7
Провинции океана					
Эпипелагическая	0–100	3,26	3,26	204–611	32,0
Мезопелагическая	200–1000	3,26	326	158–474	14,8
Батипелагическая	1000–4000	3,19	805	20–60	3,4
Апипелагическая	>4000	2,1	183	23–69	0,4
Океан в целом					
Эуфотическая	0–100	3,62	36	339–1916	53,0
	100–200			118–353	19,0
Афотическая	>200	3,26	1 304	180–541	28,0
Всего		362	1376	637–1910	100

Как неоднократно подчеркивал академик Г.А. Заварзин [2003], микробные сообщества «...можно рассматривать как коллоидные системы с важными для них электростатическими закономерностями. При обсуждении условий существования микроорганизмов в природе обычно ограничиваются вопросами химических реакций, определяющих, в первую очередь, катаболизм. Между тем, на самом деле микроорганизмы представляют собой дисперсные системы, находящиеся в воде как в дисперсной среде» [Заварзин, 2003, с. 61].

И далее «...Бактерии, имеющие размеры 0,3–10 мкм, представляют собой размерный класс твердых частиц на границе между высокодисперсными системами с размерами 1–100 мкм и грубодисперсными (>10 мкм). И ещё «...Высокодисперсные системы седиментационно-устойчивы и образуют коллоидные растворы – золи, часто представленные органическими высокомолекулярными соединениями, в том числе и слизями, образуемыми микроорганизмами»... , а также: «Образующиеся агрегаты могут быть сопоставлены с коагулировавшими коллагенами и достигают размерности грубодисперсных частиц» [Заварзин, 2003, с. 62].

Как показал Д.Г. Звягинцев [1973], адгезия, или прилипание, обусловлена гидрофобным взаимодействием микроорганизмов с твердой фазой осадочных пород.

Очевидно, что описанные нами в предыдущей главе процессы формирования железо-марганцевых корок, и даже взвешенных в воде коллоидных марганцево-железистых флоккул в морях и океанах, происходят с активным участием бактериальных сообществ.

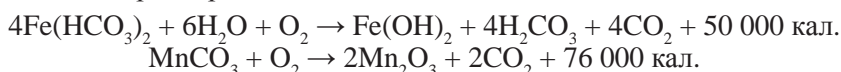
Важно подчеркнуть, что процесс сорбции бактериальных сгустков не является пассивным процессом разрастания металлосодержащих отложений; существует большая группа бактерий, активно участвующих в процессах

окисления и гидролиза марганца и железа, и дополнительного осаждения этих металлов.

Активные концентраторы железа и марганца в мире бактерий были исследованы в работах С.И. Виноградского, Н.Г. Холодного, Б.В. Порфирьева, В.О. Калиненко, Г.В. Тихоновой с соавторами, Г.А. Соколовой, С.И. Кузнецова, Ю.И. Сорокина, Г.А. Заварзина, И.Н. Колотиловой, а также С.В. Baier, J.E. Hutschinson, Э. Эйдельберг, Р. Стенер, Г. Шлегер и др.

Выделяются группы микроорганизмов, осаждающие металлы или ассимилирующие их.

К первой группе относятся железомарганцевые бактерии, способные использовать энергию реакций окисления:



По всей вероятности, к этой группе можно отнести: *Leptothrix*, *Ochracea*, *Gallionella*, *Metallogenium*, *Siderococcus*, *Caulococcus*, *Ochrobium tectum* и др.

Типичным представителем этой группы является *Gallionella* – своеобразный микроорганизм, по форме напоминающий боб, на вогнутой стороне которого располагаются нити, сложенные оксидами железа (ферригидрит). В карбонатной среде этот организм легко окисляет железо.

Вторую группу представляют разновидности рода *Leptospirillum ferrooxidans*. Эти организмы являются антиподами групп бактерий-восстановителей и окисляют железо (Fe^{+2}), и даже пирит в симбиозе с тионовыми бактериями.

В третью группу входят микроорганизмы, способные окислять железо (и, возможно, марганец), входящие в гуматные соединения. Выделенные металлы обычно отлагаются на поверхности этих организмов, формируя своеобразные «чехлы». К этой группе принадлежит *Siderocapsa treubii*.

Четвертую группу составляют органотрофные магнитотоксические бактерии рода *Geobacter*. Как экспериментально показала Т.Г. Заварзина [1982], эти образования способны окислять ферригидрит $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до магнетита (Fe_3O_4), что, как было показано ранее, играет очень большую роль в образовании болотных железо-марганцевых руд [Ковалев, 1985].

Особый интерес среди железобактерий представляет род *Metallogenium*, открытый Б.В. Перфильевым и Д.Р. Габе [1964] в озерах Карелии. Было показано, что свободноплавающая стадия *Metallogenium personatum* представляет собой кокковидную клетку размером 0,5 мкм. Осаждаясь на дно, она начинает обрастать тонкими нитями диаметром 10–20 мкм; на них нарастают новые кокки, а от них вновь распространяются нити, образующие колонии, покрытые оксидами Mn. По данным Г.А. Дубининой [1969], рост клеток *Metallogenium* происходит только в культуре с плесневым грибом и/или с бактериальными спутниками, в микрофильных условиях. В лабораторных условиях Г.А. Дубинина [1969] с помощью культуры *Metallogenium* получила железо-марганцевые конкреции диаметром 1 мм.

Таким образом, можно считать доказанным, что микробактерии принимают активное участие в образовании конкреций Fe и Mn в озерных ландшафтах. Это подтверждается многочисленными микрофотографиями био-

генных текстур в железо-марганцевых корках океанов и в марганцево-железистых конкрециях.

На рис. 6.1 приводятся микрофотографии органических остатков микроорганизмов обнаруженных под микроскопом при больших увеличениях; часть из них характеризует рудные корки (см. рис. 6.1, А), тогда как остальные фотоснимки характеризуют микроорганизмы в конкрециях Тихого океана (см. рис. 6.1, Б, В).

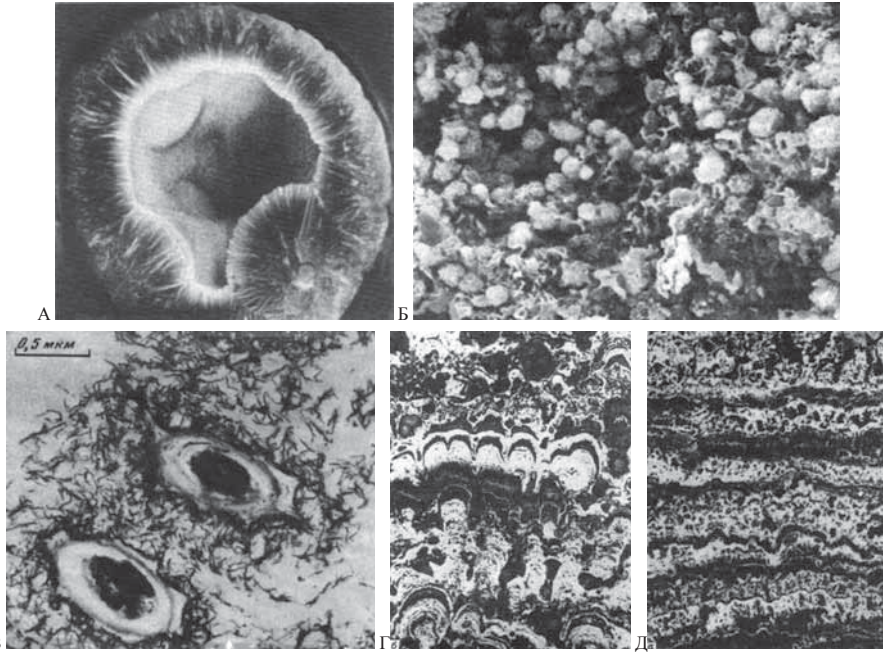


Рис. 6.1. Органогенные текстуры в глубоководных марганцево-железистых конкрециях

А – спора бактерии при ув. 1600 в электронном микроскопе [Батурин, 1986]; Б – споры морских бактерий, покрытые оболочкой диоксида марганца [Rosson, Nelson, 1982]; В – строение рудного вещества под сканирующим микроскопом [Батурин, 1986]; Г, Д – текстуры бактериальных матов в конкрециях радиоляриевого пояса (ув. 90) [Скорнякова, 1976]

Чрезвычайно любопытны сложные полосчатые и радиально-лучистые текстуры, давно описанные в марганцево-железистых конкрециях глубоких зон океанов и вызвавшие множественные споры (см. рис. 6.1, Г, Д). По мнению некоторых исследователей подобные текстуры могли иметь абиогенное, катагенетическое происхождение и формироваться физико-химическим путем.

Однако многие работы показали, что это типичные строматолитовые структуры и тесно связаны с биологическими явлениями.

В этом случае обращает на себя внимание удивительное морфологическое сходство этих текстур с бактериальными матами, довольно полно исследованными в работах Г.А. Заварзина, А.М. Герасименко и др. микробио-

логов. В целом очевидно, что микробиологические процессы начинаются в самых верхних зонах океана, где окисляются марганец и железо, и формируются коллоидные флоккулы. На эти чисто физико-химические процессы накладываются результаты микробиологической деятельности, железо- и марганец-окисляющие бактерии образуют коллоидные сгустки, соединяющиеся с коллоидами Mn и Fe.

При взаимодействии коллоидных и биохимических процессов формируются Mn и Fe онколиты – образования, способные самопроизвольно увеличивать свои размеры.

Колонии микроорганизмов совершают огромную работу окисляя двухвалентные металлы, растворенные в морской воде, и наращивая объемы марганцево-железистых конкреций на всем пути их медленного движения с поверхности до донных осадков.

ЛИТОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ, ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОСТАВ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ СЕВЕРНОЙ ХАЛИСТАЗЫ ТИХОГО ОКЕАНА

Пожалуй, самым крупным и перспективным для промышленной разработки является поле глубоководных железо-марганцевых конкреций, залегающих между двумя субширотными разломами – Кларион и Клиппертон. Это поле было детально исследовано группой морских геологов разных специальностей под общим руководством чл.-корр. АН СССР П.Л. Безрукова. В этой работе принимали участие сотрудники Института океанологии АН СССР Н.С. Скорнякова, И.В. Мурдмаа, а также В.В. Гордеев, В.Н. Свальнов, Г.Н. Батурин, Н.Л. Зенкевич, Г.В. Агапова и др., а также сотрудница ИГЕМ АН СССР П.Ф. Андрушенко. Фактическим материалом исследования послужили рейсы 43 и 48 НИС «Витязь», выполненные в 1968–1970 гг.

Итогом этих исследований явились две коллективные монографии («Железо-марганцевые конкреции Тихого океана», М.: Наука, 1976. 200 с. и «Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана», М.: Наука, 1986. 244 с.) и множество журнальных статей.

Общее строение района исследований показывает меридиональный профиль на рис. 6.2, который был опубликован И.О. Мурдмаа [1986]. На графике видно, что в районе разломов Кларион-Клиппертон, севернее экватора, отчетливо выделяются две впадины, разделенные поднятием. Центральное поднятие возвышается над уровнем карбонатной компенсации (УКК) и сложено преимущественно карбонатными фораминиферово-кокколитовыми осадками. Севернее впадина заполнена глинисто-кремнистыми диатомово-радиоляриевыми отложениями. С ними связаны главные проявления глубоководных железо-марганцевых конкреций. В подчиненном количестве в Северной впадине встречены пелагические красные глины.

Вторая впадина, расположенная южнее, сложена эвпелагическими красными глинами, которые тоже содержат марганцево-железные конкреции, но

в менее значительных количествах. Эта вторая продуктивная зона по многим параметрам осадконакопления существенно уступает северной впадине (см. табл. 6.2).

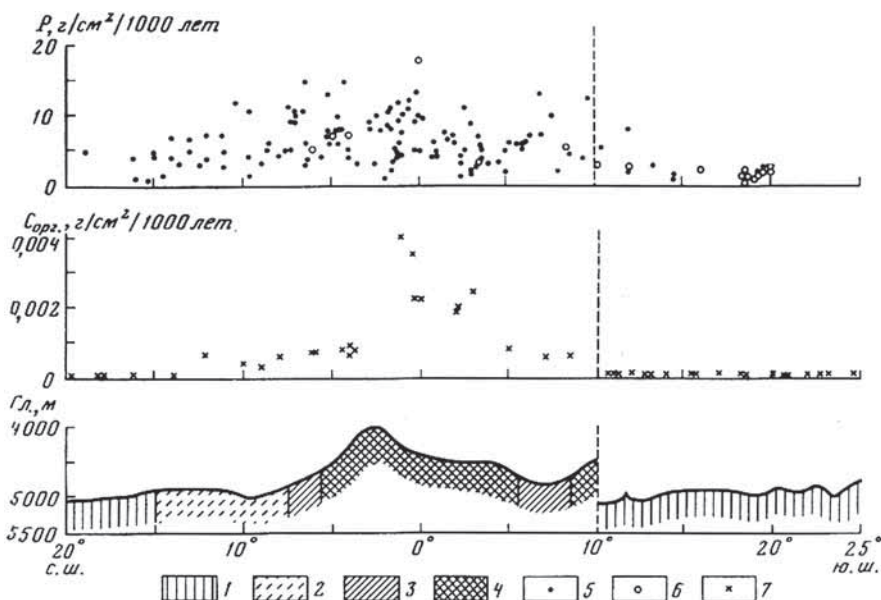


Рис. 6.2. Литолого-фациальное строение северной и южной впадин [Мурдмаа, 1986]
1 – пелагические глины; 2 – кремнисто-глинистые радиоляриевые илы; 3 – кремнисто-известковые (кремнисто-мергелистые) илы; 4 – известковые (фораминиферово-диатомовые) илы (до 70% CaCO_3)

Вверху – диаграммы скоростей осадконакопления $C_{\text{орг}}$ и P

Таблица 6.2. Сравнительная характеристика продуктивных и непродуктивных зон экваториальной части Тихого океана, по [Мурдмаа, 1983] с сокращениями

Характеристика показателей в водах и осадках	Северная продуктивная зона	Южная аридная, непродуктивная зона
Водная масса океана		
Первичная продукция $C_{\text{орг}}$ (мг/м ²)	100–500	< 100
Продукция SiO_2 биогенного (г/см ² в год)	100–500	< 100
Число клеток планктона (2 в 1 литре воды)	10^3 – 10^4	<104
Масса зоопланктона (мг/м ³ в верхнем слое воды (до 100 м))	50–500	<25
Биомасса бентоса (г/м ²)	0,1–1,0	<0,05
Скорость оседания (мм в 1000 лет)		
Бескарбонатные осадки	1–5	< 1
Известковые осадки	5–20	2–10
Концентрация в осадках (%)		
SiO_2 аморф.	3–30	< 1
$C_{\text{орг}}$	0,2–0,5	0,1–0,2
Fe (в пересчете на бескарбонатное)	2–4	5–7

Совместное рассмотрение профиля (см. рис. 6.2) и табл. 6.3 позволяет прийти к заключению, что в северной впадине, находящейся в зоне влияния поверхностных экваториальных течений, в большей степени реализовались биогенно-осадочные и геохимические потоки, в результате реализации которых формировались диатомово-радиоляриевые и кремнисто-глинистые отложения, тогда как в южной впадине формировались глинистые осадки, обедненные органическим веществом, с повышенным содержанием Fe и частым присутствием цеолита филлипсита и феррисмектита. Характерна примесь вулканогенного материала и редукция рудообразующего процесса.

Таблица 6.3. Морфогенетическая классификация Mn-Fe конкреций района Клариян-Клиппертон, по [Скорнякова, 1984] с упрощением

Индекс	Морфология конкреций	Стадии конкрециеобразования		
		Седиментация	Диогенез	Седиментация-диогенез
S	Сферическая	Ss	Sr	–
D	Дискоидальная	Ds	Dr	Dsr
E	Эллипсоидальная	Es	Er	Esr
T	Лепешковидная (уплощенная овальная)	Ts	–	–
F	Плитчатая	Fs	–	Fsr
V	Повторяющая форму ядра	Vs	–	–
P	Многоядерная или сростковая	PSs, PDs, PTs, PEs, PEDs, Pfs	PSr, PDr (редко)	–
B	Биоморфная (по зубам, костям, экскрементам, ходам илоедов)	–	Br	Bsr
I	Неправильная, нарушенная позднее	ISs, Ids и др.	–	–
f	Фрагменты разрушенных конкреций	fSs, fSf и др.	–	–

Примечание. Обозначение характера поверхности конкреций: s – гладкая или микрошероховатая; r – крупноглобулярная; sr – симметричная.

Детально исследованные Н.С. Скорняковой, В.Н. Свальновым и В.В. Гордеевым отложения северной впадины по возрасту принадлежат к кайнозою, охватывая интервал времени от олигоцен-миоцена до квартера. В этой толще пород чередуются интервалы, представленные красной глубоководной глиной, мергелистыми глинами с прослоями карбонатных диатомовых осадков и кремнистые биогенные осадки, в составе которых преобладают радиолярии и диатомеи разной степени сохранности. Кремнистые породы уплотнены, имеют творожистую консистенцию и содержат до 41% кремнезема. Породы окрашены в красноватые тона.

Тектонические движения и сильные подводные течения существенно изменили условия первоначального залегания олигоцен-плиоценовой толщи; на ее размытой поверхности с угловым несогласием залегают пачка полужидких плейстоцен-голоценовых илов. Эта толща тесно связана с перекрывающими ее прослоями глубоководных железо-марганцевых конкреций и поэтому представляет особый интерес.

Голоцен-плейстоценовая пачка сложена слоями радиоляриевых кремнисто-глинистых илов и местами имеет комковатую отдельность; породы пятнисто окрашены в красноватые и зеленоватые тона. По направлению к кровле в илах пачки появляются кремнистые диатомовые водоросли и возрастает количество биогенного опала. Мощность толщи илов изменяется от 5,6 м до полного выклинивания. Подстилающая их поверхность волнистая, что связано с пликативными деформациями кайнозойских слоев вблизи глубинных разломов Кларион и Клиппертон и размываемых сильными подводными течениями. И наддонные океанические воды, и поровые воды радиоляриевых илов насыщены кислородом; более того, как известно из работ О.В. Шишкиной [1979], глубоководные илы на больших глубинах показывают высокую степень окисления и характеризуются однородным составом иловых вод.

По данным В.Н. Свальнова и В.В. Гордеева [1986], химический состав плиоцен-голоценовых осадков экваториальной зоны Тихого океана определяется средними содержаниями SiO_2 в 52,8–58,8% при среднем содержании Al_2O_3 – 12–18%, Mg – 3,5–4,3%, CaO – 0,83–2,74%, K_2O – 1,8%, TiO_2 – 0,54–0,74%, Fe_2O_3 – 6,68–7,44%, Mn – 0,42–0,90%, $\text{C}_{\text{орг}}$ – 0,25–0,37%; встречены повышенные содержания Cu , Ni , Cr , Li .

Большой интерес вызывает распределение органического вещества в осадках. Как показала Н.С. Скорнякова [1986], оно концентрируется в кровле толщи, в самом тонком слое вблизи от контакта дно–вода. Здесь содержание OB достигает 0,25–0,35% $\text{C}_{\text{орг}}$. Ниже, на глубине 10–20 см от поверхности осадков, его количество резко падает. Следы былого присутствия органики в радиоляриевых илах выступают в виде зеленоватых пятен и массового скопления остатков илоедов. Следы деятельности илоедов сохранились в виде биотурбированных участков радиоляриевого ила; пятен зеленовато-коричневого цвета; извилистых ходов, отороченных окислами Fe и Mn . На поверхности осадков встречаются окременные остатки полихет (40%), танаид (19,5%), изопод (11,7%) и двустворчатых моллюсков (8,4%) [Турпаева, 1979], известно также распространение червей и голотурий [Беляев, 1974, Berger, 1982]. Очевидно, что такое изобилие илоедов возможно благодаря поступлению в осадок большого количества раковинок радиолярий, несущих в себе остатки органического вещества.

Марганцево-железистые конкреции северной впадины района Кларион-Клиппертон чаще всего залегают на рассмотренных выше плиоцен-голоценовых отложениях в виде участков, напоминающих булыжную мостовую. Однако на севере, где рельеф усложняется за счет тектонических движений, преобладают расплюснутые линзы и небольшие участки, сложенные конкреционными рудами. Такое неравномерное залегание сильно затрудняет подсчеты запасов, а местами делает их совершенно нереальными.

Размеры конкреций колеблются от нескольких мм до 15–20 см в поперечнике. Чаще всего встречаются эллипсоидальные формы, несколько уплощенные и с бугорчатой поверхностью. Любопытны оолитоподобные, очень мелкие формы, а также конкреции, имеющие форму облом-

ков. Различные варианты морфологических форм конкреций интересующего нас района изображены на рис. 6.3 [Скорнякова, 1984].

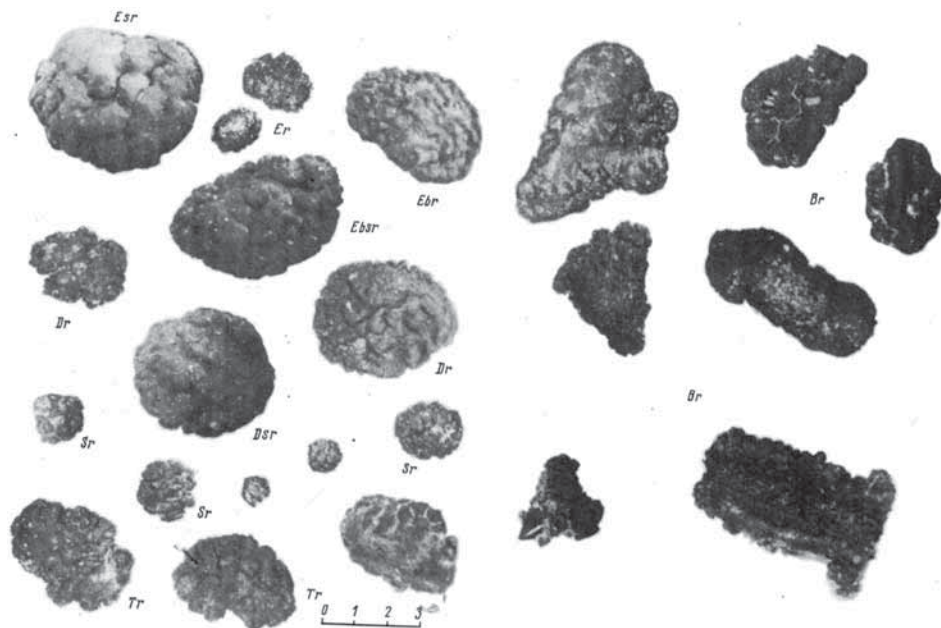


Рис. 6.3. Морфогенетические типы конкреций равнинной части поля Клиппертон [Скорнякова, 1984]. Индексы около конкреций (морфогенетический тип) см. табл. 6.3

Наблюдение за формой, взаимоотношениями оболочек, количеством и составом ядер в конкрециях региона Кларион-Клиппертон привело Н.С. Скорнякову [1969] к выводу о многостадийности формирования этих образований. Об этом свидетельствует разработанная ею морфологическая классификация конкреций; с некоторыми упрощениями она представлена в табл. 6.3. Любопытно, что одни особенности строения конкреций свидетельствуют об их седиментационном генезисе (например – мелкие оолитовые конкреции), тогда как другие (включения в ядрах конкреций остатков захороненных организмов) могут указывать на диагенетический этап конкрециеобразования.

Большой интерес представляет минеральный состав глубоководных конкреций Тихого океана; он исследовался в работах [Buser, Griitter, 1962], Levinson [1972], Sorem [1967], П.Ф. Андрущенко [1976], П.Ф. Андрущенко и И.С. Скорняковой [1968, 1969], Ф.В. Чухрова с соавторами [1983], Г.Н. Батурина, О.В. Чудаева [1983] и др.

Полная картина минерального состава конкреций показана в табл. 6.4. Главными компонентами, безусловно, являются оксиды и гидроксиды Mn и Fe; кроме них в конкрециях присутствует большое количество акцессорных и малых компонентов; они отражают целый калейдоскоп обстановок минералообразования и подчеркивают многостадийность формирования конкреций.

Особое внимание привлекает разнообразие акцессорных минералов и, в первую очередь, акцессорных минералов глин (монтмориллонита, каолинита, хлорита и нонтронита). Их присутствие так же, как присутствие реликтовых минералов (плагиоклазы, полевые шпаты, амфиболы и др.), отражает особенности состава взвеси в водах Тихого океана и подтверждают роль седиментационной стадии образования конкреций.

Забегая вперед, следует подчеркнуть, что все эти мелкие обломки минералов датированы по радиоактивному возрасту и, следовательно, определение абсолютного возраста таких составных проб является не вполне корректным.

В целом, седиментационные стадии конкрециеобразования оставляют в минеральном составе конкреций неизгладимый след, разбавляя скопления металлов примесью, соответствующей среднему составу океанической взвеси в данной части океана.

Особо следует отметить присутствие сульфидов, которые в марганцево-железистых конкрециях отличаются большим разнообразием. Скопления сульфидов в глубоководных конкрециях отражают некогда существовавшую в среде их образования восстановительную обстановку вполне естественную для ассоциации коллоидных сгустков и бактериальных сообществ.

На первый взгляд, этому противоречит очень малое содержание, а иногда и полное отсутствие органического вещества – среды существования микробов.

Однако, как показал F.T. Manheim [1961], дело обстоит не так просто. Оказалось, что в более мелководных морях и прибрежных районах океанов, в конкрециях содержание $C_{орг}$ колеблется в пределах 1,61–2,60%, тогда как в глубоководных условиях уменьшается до 0,03–0,37%. Следует напомнить, что в прибрежных и мелководно-морских илах, как правило, господствуют восстановительные обстановки, тогда как в глубоководных водах и осадках океанов преобладает окислительная среда. Естественно, что в пелагических зонах бактериальные остатки не могут сохраняться и окисляются до CO_2 , который диффундирует в океанскую воду.

Таким образом, усиливая рост марганцево-железистых конкреций, бактериальные сообщества готовят максимально выгодные обстановки для своего захоронения в осадки.

Химический состав тихоокеанских конкреций зоны Клариион-Клиппертон был детально исследован в работах Н.С. Скорняковой, В.В. Гордеева, П.Ф. Андрущенко, И.И. Волкова, Д. Кронена и ряда других исследователей. В результате тысяч химических анализов были подтверждены данные Н.С. Скорняковой и др. [1964], представленные в табл. 6.5. Из нее видно, что в глубоководных марганцево-железистых конкрециях района Клариион-Клиппертон, помимо основных металлов (Mn и Fe), концентрируются Co, Ni, Ti, Cu, Zn, Mo и TR.

Следует подчеркнуть некоторую избирательность химических анализов; можно предполагать, что, помимо исследованных элементов, в пробах ЖМК содержится большое количество других элементов-примесей.

Таблица 6.4. Минералогический состав глубоководных марганцево-железистых конкреций по данным Ф.В. Чухрова, А.И. Горшкова, Б.Б. Звягина, [1976–1978], обобщенных Г.Н. Батуриным [1993]

Главные минералы марганца и железа	Акцессорные минералы		
Тодорокит (Ca, Na, K) $MgMn^{+2}Mn_5O_{12} \cdot 4H_2O$	Оксиды Mn Голландит (примесь W)	Сульфиды	Филлипит
Бернессит (Ca, Na, K)(Mg, Mn) $Mn_6O_{14} \cdot 5H_2O$	Манганит	Пирит	Бёмит, диопсид
Бузерит (сходен с бернесситом)	Неутит	Марказит, Пирротин	Амфиболы
Асболан ($MnO_{2x}(OH^{x+1})$ $[R(OH_{2y+x})_x]nH_2O$, где R= Co, Ni, Ca и др. катионы; x, y < 1	Манганозит Криптомелан	Грейгит Халькопирит	Пренит Анагаз
Вернадит ($MnO_2 \cdot H_2O - m(R_2O, RO, R_2O_3)$, где R=Na, Ka, Fe, Mn	Гаусманит	Ковеллин	Рутил
Пирролизит (MnO_2)	Ахтенскит	Борнит, виоларит	Сфен, кальцит
Рамделлит (MnO_2)	Браунит Вудрафит	Никелин	Апатит Карбонат-апатит
Неутит ($Mn^{+2}, Mn^{+3}, Mn^{+4}(O, OH)$)		Сера самородная	Барит, гипс
Псиломелан (Ba, K, Mn^{+2}, Mn^{+4}) (O, OH) ₂ (романшит)	Оксиды Fe	Самородные металлы	
Халькофонит ($Zn_3Mn_6O_{16} \cdot 6H_2O$)	Гидрогетит	Железо	
Рансьеит (Ca, Mn) $M_4O_7 \cdot H_2O$	Гематит	Алюминий, Хром	
Гетит $\alpha - Fe OOH$	Гидрогематит Магнетит	Золото	
Феррооксигит – $\alpha Fe OOH$	Ильменит Маггемит	Серебро, платина	
Лепидокрокит $Fe OOH$	Бунзенин	Кобальт, танит	
Акагенин (Ca, OH, H_2O) ₁₋₂ · $Fe_8(O,OH)_{16}$	Глинистые минералы	Акцессорные реликтовые минералы	
Ферригидрит $6 Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$	Монтмориллонит Каолинит Иллит Хлорит Нонтронит	Кварц Плагиоклаз Полевые шпаты Фуксит	

Напомним также, что сравнение величин среднего содержания химических элементов в конкрециях Fe и Mn, сформировавшихся в водах мелко-водных озер, относительно более глубоководных морей и, наконец, в самых глубоководных марганцево-железистых конкрециях океанов, выполненное Н.М. Страховым [1968], привело его к выводу о прямой зависимости состава микроэлементов в конкрециях от глубины их погружения.

Весьма любопытны также оценки скорости роста и определения возраста конкреций океанов. Эти задачи решали А.С. Николаев, Е.И. Ефимов, Д. Кронен, Е. Goldberg, S.S. Barnes, J.R. Daymond, M. Shima et al., С. Lalou et al., Г.Н. Батурин [1986, 1993] и др.

Таблица 6.5. Химический состав марганцево-железистых конкреций Тихого океана
[Скорнякова и др., 1964]

Элементы	Содержание, вес. %				Элементы	Содержание, вес. %			
	Минимальное	Максимальное	Среднее	Кларковое содержание в осадочных породах*		Минимальное	Максимальное	Среднее	Кларковое содержание в осадочных породах*
B	0,007	0,06	0,029	0,0012	Ni	0,16	2,0	0,99	0,0095
Na	1,5	4,7	2,6	0,65	Cu	0,028	1,6	0,53	0,0057
Mg	1,0	2,4	1,7	1,34	Zn	0,04	0,08	0,047	0,008
Al	0,8	6,9	2,9	10,45	Ga	0,002	0,003	0,001	0,003
Si	1,3	20,1	9,4	23,8	Sr	0,24	0,016	0,081	0,045
K	0,3	3,1	0,8	2,28	Y	0,033	0,045	0,0016	0,001
Ca	0,8	4,4	1,9	2,53	Sr	0,009	0,12	0,063	0,02
Ti	0,11	1,7	0,67	0,001	Mo	0,001	0,15	0,052	0,02
V	0,021	0,11	0,094	0,0013	Ag	-	0,0006	0,0003	0,00001
Mn	8,2	52,2	24,2	6,7	Ba	0,08	0,04	0,18	0,08
Fe	2,4	26,6	14,0	3,33	La	0,009	0,024	0,016	0,004
Co	0,014	2,3	0,35	0,002	Yb	0,0013	0,0066	0,0031	0,0003
Sc	0,001	0,003	0,001	0,01	Pb	0,02	0,36	0,09	0,002
Cr	0,001	0,007	0,001						

Примечание: * – кларковое содержание приведено по А.П. Виноградову [1962]

Было установлено, что возраст конкреций можно определить тремя способами. Первый способ – биологический. В ядрах конкреций часто присутствуют остатки морской фауны – слуховые косточки китов, зубы акул, раковинки фораминифер и диатомей. Этот метод позволяет определить интервал времени между отложениями слоев, но он не всегда дает представление об абсолютном возрасте конкреций.

Палеомагнитный метод дает возможность определить возрастные интервалы конкрециеобразования и связать его с магнитными инверсиями.

Однако, чаще всего используются методы исследования радиоактивного распада изотопов – Ra, Pa, Th, U, и даже Al и Ba. Исследования многих авторов позволили установить, что скорость образования глубоководных конкреций в океанах колеблется в пределах от 1 до 100 млн лет; чаще всего – от 1 до 10 млн лет.

Это означает, что скорость накопления глубоководных осадков в океанах в тысячу раз превышает скорость роста конкреций. Более того, это значит, что на плиоцен-четвертичных сравнительно молодых осадках (2–3 млн лет) залегают конкреции, возраст которых определяется в 20–30 млн лет (!). Мне представляется, что радиоактивный распад изотопов не отражает истинный возраст отложения основных минеральных компонентов конкреций. В табл. 6.5 хорошо видно, что марганцево-железистые конкреции глубинных зон Тихого океана, с точки зрения акцессорных минералов и минералов-примесей представляют собой концентраторы этих компонентов. Естественно думать, что анализы отражают средний возраст тех взвесей, которые сконцентрированы в конкрециях, но не отражают истинного возраста образования собственно металлических стяжений.

ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЙ РОСТ КОНКРЕЦИЙ И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИЛАХ РЕГИОНА КЛАРИОН-КЛИППЕРТОН

Иловая стадия (диагенез) существования марганцево-железистых конкреций района Кларион-Клиппертон также несколько необычна. Прежде всего следует отметить, что она протекает в резко окислительной среде. Как было показано выше со ссылкой на работы О.В. Шишкиной [1972, 1979], иловые воды центральных частей океана, в связи с малым количеством реакционноспособного органического вещества, на значительную мощность осадков характеризуются высокой степенью окисленности (+500–600 мвт) и нейтральной реакцией среды.

Казалось бы, в этих условиях рост марганцево-железистых конкреций должен был завершиться, однако, это не совсем так. Как показывают наблюдения Н.С. Скорняковой над морфологией стяжений, концентрация металлов продолжает нарастать, и объем стяжений прерывистым образом, но увеличивается и на иловой стадии. Как это происходит? Чтобы разобраться в этом, следует вернуться к явлениям седиментации в глу-

боких частях Тихого океана. Отдельные стороны этого процесса в районе разломов Кларион-Клиппертон были охарактеризованы в табл. 6.2. Как показано в ней, ежегодно в осадки северной продуктивной впадины поступает 100–500 г/см² биогенного кремнезема, который представлен преимущественно раковинками радиолярий с небольшой примесью диатомовых водорослей.

Так как источником радиолярий в океане является зона развития планктона, поступление материала из нее в осадки осуществляется неравномерно: весной и летом оно максимальное, тогда как в другое время года падает до минимума.

По данным палеонтологов (А.В. Кабаков, А.А. Стрелков, Р.Х. Литман, М.Г. Петрушевская и др.), класс радиолярий делится на два отряда – *Spumellaria* (спумеллярии) и *Nassellaria* (насселлярии). Первый отряд, благодаря ажурному характеру раковин, пользуется более широкой известностью. Эти радиолярии обладают решетчатым наружным кремневым скелетом, осложненным многочисленными радиальными кремневыми иглами. Такой тип радиолярий после своей гибели оказывается очень слабо защищенным от воздействия растворенного в воде кислорода и микроорганизмов, поэтому на дно водоема поступают уже пустые, лишённые органического вещества раковинки.

Существенно отличаются от них группа насселлярий. Раковинки их представляют собой округлые или шлемовидные образования с многочисленными кремневыми концентриками. Органическое вещество этих радиолярий после их отмирания довольно долго сохраняется внутри раковины, оказываясь в своеобразном «склепе».

Сравнение строения раковин двух описанных выше групп радиолярий дано на рис. 6.4; различные формы насселлярий, развитых в Тихом океане, взяты нами из работы С.Б. Кругликовой [2013]. Сравнение двух групп радиолярий на рис. 6.4 показывает, что спумеллярии существенно уступают насселляриям в прочности раковины и ее способности к сохранности органического вещества.

Распространение радиолярий в океанских водах детально исследовала М.Г. Петрушевская [1966]. Ее количественные оценки потоков «живых» радиолярий на разных глубинах и процесс захоронения «пустых» раковин изображен на графике рис. 6.5. Очевидно, что главная область жизнедеятельности радиолярий в морских и океанических водах связана с приповерхностной зоной развития планктона. Дальнейшая судьба раковинок – отмирание радиолярий и погружение остатков на большие глубины были связаны с формированием потоков пеллет, карбонатного и кремнистого материала. При этом скорость движения этих потоков ко дну колеблется в пределах 1–5 мм в тыс. лет, а интенсивность осаждения часто связана с сезонными колебаниями климата и периодичностью океанских процессов. Это скорости погружения тонких частиц взвеси карбонатного и кремнистого материала, однако пеллеты осаждаются на порядки с более высокой скоростью.

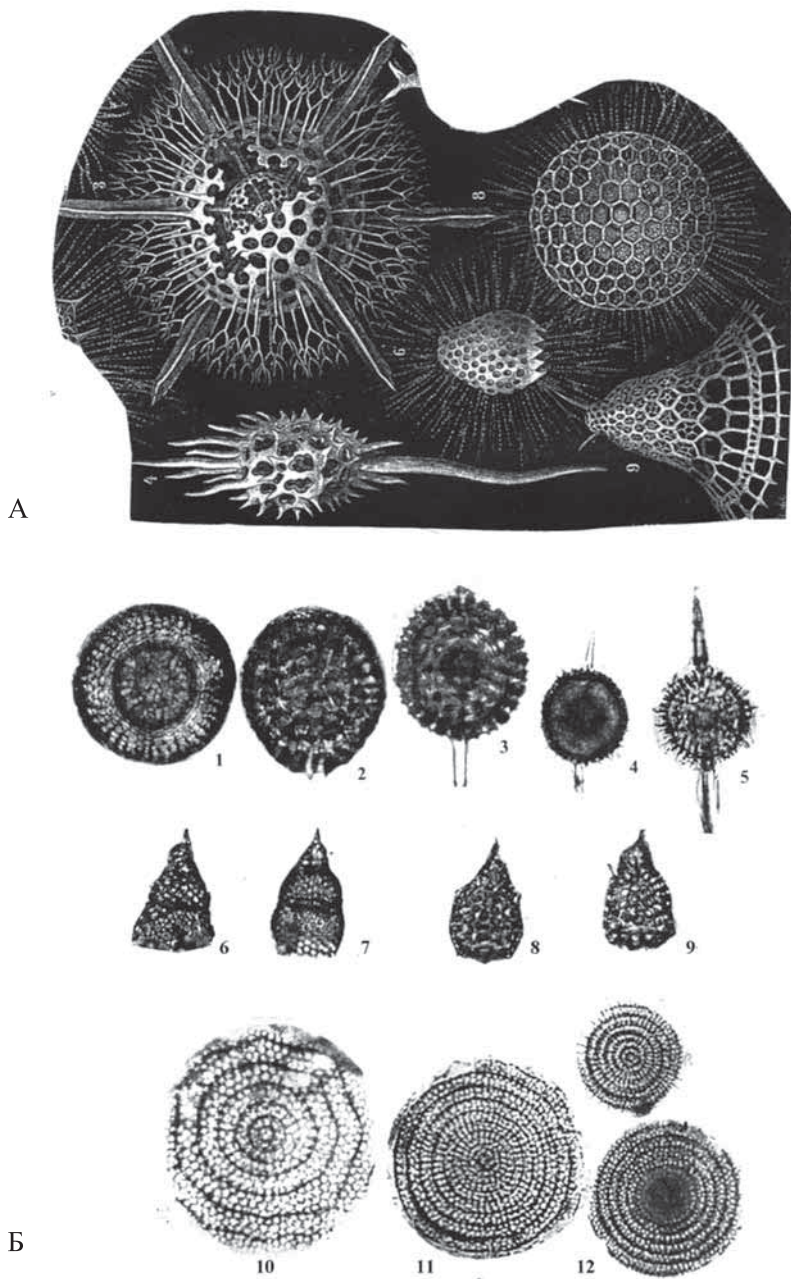


Рис. 6.4. Типичные раковинки радиоларий

А – резные и узорчатые раковинки отряда Spumellaria; Б – различные формы раковинок отряда Nassellaria; 1 – *Thecosphaera* sp.; 2 – *Sphaeropyle robusta* (Kling); 3 – *Stylocendarim bi spiculum* Profishu; 4, 5 – *Axoprinum pierinae* (Campbell et Clark); 6 – *Pterocanium zaneleys* (Müller); 7 – *Pterocanium scrinoides* (Haeckel); 8, 9 – *Lamprocy lassp.*; 10 – *Stylodictya micromma*; 11 – *Stylodictya* sp.; 12 – *Stylodictya micromma* (Haeckel) *Sphaeropyle robusta* Kling

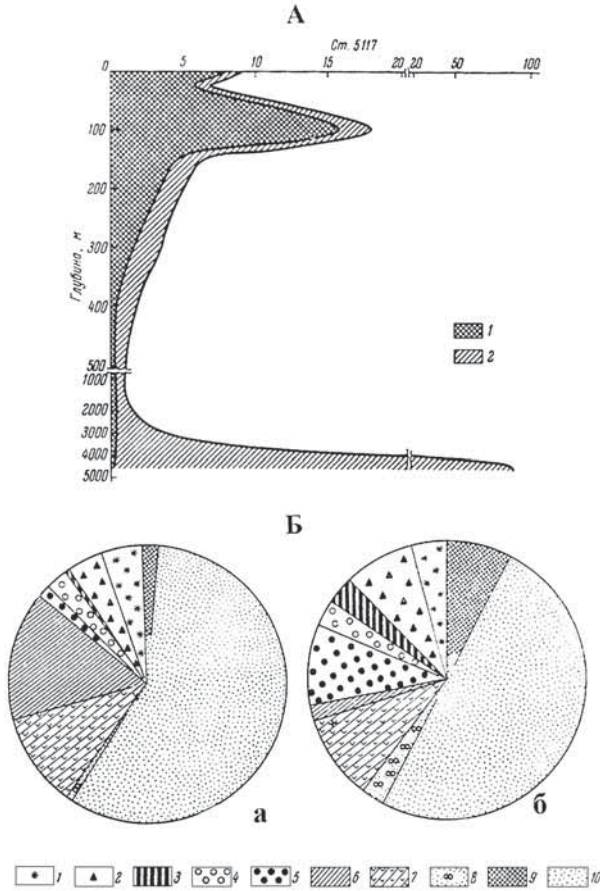


Рис. 6.5. Распределение радиоларий в водах (А) и донных отложениях Тихого океана (Б) [Петрушевская, 1966]

А – распределение радиоларий на разных глубинах вод Тихого океана
Б – соотношение разных групп населярий и спумеллярий в планктоне верхних слоев воды (а) и в осадках (б)

1 – Sphaeroudea; 2 – Larcoidea; 3 – Prunoidea; 4 – Porodiscidae; 6 – Plecioidae; 7 – Stephoidae; 8 – Spyroidae; 9 – Botryoidae; 10 – Cyrtoidae

Как результат всех этих явлений, в водах океана у дна скапливается огромное количество раковинок отмерших радиоларий (см. рис. 6.5), содержащих ОВ. Сохранность органического вещества радиоларий обеспечивается прочными стенками раковинок. Как видно на диаграммах рис. 6.5 Б самым широким распространением и в водах, и в осадках экваториальной части Тихого океана пользуются населярии (родов *Spyroidea*, *Botryoidae*, *Cyrtoidae* и др.).

Таким образом, в осадках металлоносного региона периодически возрастает количество законсервированного в раковинах органического вещества.

Следует отметить, что подобная «консервация» планктоногенного органического материала, по-видимому, типична также и для диатомовых водорослей. По данным Л.Ш. Давиташвили [1958], они формируют кремневые

коробочки, способные на некоторое время защищать органическую субстанцию от кислорода и организмов-хищников. Любопытны также находки раковинок радиолярий, «вплетенных» в клетки диатомей.

С этим обстоятельством хорошо согласуется поведение червей-илоедов, моллюсков и других зарывающихся организмов. На поверхности и в глубине иловых осадков формируются пятнистые скопления питательных компонентов, отражающие неравномерное их поступление в иловую среду. Деятельность илоедов по утилизации остатков биомассы, сохранившихся внутри отмерших раковинок и перераспределению ОВ в верхнем слое осадков весьма значительна. Взламывая раковинки населярий, они извлекают ОВ и пропускают его через свои пищевые цепи. В результате их жизнедеятельности и гибели происходит прирост биохимически активной биомассы, и следовательно, усиливается восстановительная реакционная способность органического вещества. Разложение остатков ОВ продолжают сапрофитные бактерии, населяющие поровые воды радиоляриевых илов. Их присутствие в глубоководных осадках Тихого океана было отмечено в работах С.С. Беляева и др. [1976].

Таким образом, тонкая пленка скоплений органического вещества, состоящая из нескольких сантиметров и расположенная на границе морская вода-осадок, описанная Н.С. Скорняковой [1986], живет сезонной жизнью. Она периодически расширяется и дает толчок восстановительным процессам в илах.

Нетрудно понять, что благодаря сезонности распространения планктонных радиолярий, возможностям «консервации» органических остатков в их раковинках и деятельности зарывающихся организмов и бактерий в илах, реализуются не вполне обычные, но периодически возникающие диагенетические процессы перемещения марганца и железа в иловых водах, и осуществляется прерывистый рост концентров конкреций. Для этих явлений в илах глубоководных районов Тихого океана существовали весьма благоприятные геохимические обстановки.

Следует, однако, подчеркнуть, что неравномерное поступление органического вещества в глубоководные осадки – главного фактора диагенетических преобразований осадка, накладывается на сложную картину осадконакопления в северной впадине района Кларион-Клиппертон.

По данным В.Н. Свальнова и Н.С. Скорняковой [1986], в районе развития марганцево-железистых конкреций развит холмистый рельеф, в котором впадины чередуются с поднятиями; холмистость возрастает по направлению к разломам. Сложность строения подводного рельефа усугубляется действием придонных течений, переносящих осадочный материал. Подобная обстановка, безусловно, определяет нестабильность условий, необходимых для протекания тех или иных диагенетических процессов не только во времени, но и на площади.

В целом, в иловых водах глубоководных областей океана существенно меняется геохимическая и биохимическая обстановка. Прежде всего следует учитывать, что в иловых водах господствуют свои ассоциации бактерий, тогда как на рубеже морская вода-осадок происходит полное изменение бактериальных сообществ.

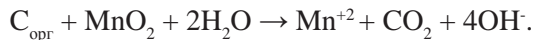
По мнению Г.А. Заварзина [2003], разложение ОВ на дне океана осуществляет цепь микроорганизмов, среди которых первыми являются цитофаги – флавобактерии, за ними следуют анаэробные гидролитики – сульфатредукторы *Desulfotribrio*, *Desulfococcus*, *Desulfosarcina*.

По-видимому, в иловую стадию сменяются также ассоциации бактерий, окисляющих Fe^{+2} и Mn^{+2} и наращивающих концентры и увеличивающих объем марганцево-железистых стяжений, хотя точных сведений в этом отношении нет.

По мнению большинства исследователей, именно в иловую стадию продолжается рост марганцево-железистых конкреций [Скорнякова, Мурдмаа, 1986; Страхов, 1960, 1976; Волков, 1979 и др.].

Характерно, что в иловых водах возникают физико-химическая и биологическая обстановки, резко отличные от наддонной океанской воды. Прежде всего, в иловых водах поля Кларион-Клиппертон резко повышено содержание растворенных форм марганца и железа. Действительно, среднее содержание марганца в водах океанов – 0,02 мкг/л [Гордеев, Лисицын, 1969], а в поровых водах содержится от 0,04 до 50 мкг/л; содержание Fe в водах океанов 0,05 мкг/л, тогда как в поровых водах оно достигает 1–100 мкг/л [Батурин и др., 1986]. Такой избыток растворенных металлов, несомненно, отражает диагенетический рост марганцево-железистых конкреций, который продолжается на более поздней стадии диагенеза [Страхов, 1969; Волков, 1979; Скорнякова, Мурдмаа, 1986] и др.

Любопытно, что марганец в поровых водах кремнистых отложений присутствует в основном в форме Mn^{+4} , причем между содержанием $C_{орг}$ и Mn устанавливается прямая зависимость. Как утверждает Г.Н. Батурин и др. [1986], эта зависимость отвечает реакции



Характерно также, что повышенное содержание четырехвалентного марганца является стимулом для роста конкреций и, скорее всего, обусловлено способностью этого металла в четырехвалентной форме образовывать гидроокисные соединения типа $Me(OH)_4$, $Me(OH)_3^+$, $MeO(OH)_2^0$, $Me(OH)^+$ и др.; все они обладают повышенной растворимостью в морских водах. Можно предполагать, что именно эти особенности Mn^{+4} делают его основным участником образования коллоидных форм и конкрециеобразовательных процессов в целом, протекающих в океане.

Рост конкреций в радиоляриевых илах представляет собой результат взаимодействия временно возникавших скоплений органического вещества отмерших населлярий, восстановления марганца и железа до двухвалентного состояния и их диффузионного перемещения в направлении формирующихся конкреционных стяжений. Окружавшие Mn-Fe стяжения бактериальные сообщества окисляли растворенные формы этих металлов, а образующаяся при этом коллоидная муть достраивала внешние оболочки стяжений.

Любопытно, что по радиологическим данным Г.Н. Батурина [1986], верхние оболочки конкреций росли быстрее нижних. И здесь следует подчеркнуть, что рост конкреций в илах полностью зависел от жизнедеятельности бактериальных сообществ. Если колонии бактерий погибали, прекращался

рост марганцево-железистых концентров, стяжения погружались все глубже в толщу разновозрастных осадков и образовывали так называемые «погребения» конкреций, разбросанные на разных стратиграфических уровнях океанских осадков. Эти «мертвые» образования являются индикаторами тех участков илов, куда в свое время прекратилась поставка Fe^{+2} и Mn^{+2} , что и вызвало гибель сообществ железобактерий.

Завершение «жизни» глубоководных марганцево-железистых конкреций оказывается таким же необычным, как и история их формирования. Большая их часть оказывается выведенной на поверхность радиоляриевых илов и располагается на поверхности раздела осадок-вода. Это явление впервые описал Г.У. Менард [1966]. Позднее проблема «выхода» диагенетических конкреций на поверхность осадка обсуждалось в статьях G.P. Glasby, S. Krishnawani, J.K. Rochan, J. Halnqvist, K. Hristansan и др. Одни исследователи связывали это явление с биогенной деятельностью зарывающихся организмов, другие – с концентрацией и выходом газов.

Представляется, что сам по себе биогенно-хемогенный процесс роста конкреций в полужидких илах был способен вытеснить конкреции из осадка – к поверхности.

Аналогом подобного процесса является рост грибов. Общеизвестно, что грибницы, появившиеся под асфальтом, несмотря на свою мягкую консистенцию, в процессе роста способны оказывать на твердую почву и покрывающий ее асфальт огромное давление. В результате этого воздействия покрывающий почву асфальт вспучивается, раскалывается радиальными трещинами и в конце концов полностью разрушается, давая дорогу мягкому телу гриба, который выходит из своей «темницы» и оказывается «на свободе».

Примерно то же осуществляют и растущие марганцево-железистые конкреции, «выбираясь» из полужидкого ила на его поверхность.

Следует подчеркнуть, что этот процесс завершается гибелью колоний железо-бактерий. Потеряв богатый источник Mn^{+2} и Fe^{+2} (поровые воды), они отмирают, их органические остатки окисляются кислородом океанской воды с образованием CO_2 , который диффундирует в наддонную воду. Таким образом конкреции полностью «освобождаются» от своих «создателей».

ОБЩАЯ СХЕМА ФОРМИРОВАНИЯ МЕЛКОВОДНЫХ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОРОК И ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ

Обобщая весь материал, изложенный в предыдущих главах и характеризующий кларковый, «корковый» и рудный процессы, протекающие в океанах, следует подчеркнуть, что в основе их лежит процесс окисления Mn^{+2} до Mn^{+4} , что сопровождается формированием дисперсных коллоидных частиц и более крупных отрицательно заряженных флоккул, а также увеличением содержания растворенных в океанической воде гидратов оксидов Mn и более сложных его солей.

Ниже поверхности океана осуществляется окисление Fe^{+2} с образованием положительно заряженных коллоидных частиц $Fe(OH)_3$, которые легко соединяются с марганцевыми флокулами. Здесь же, в верхних слоях водной толщи, наряду с фито- и зоопланктоном большую роль играют бактериальные сообщества. Находящиеся среди них колонии железобактерий также способствуют формированию коллоидных флокул, располагаясь на поверхности железо-марганцевых коллоидных сгустков.

Дальнейшая судьба образовавшихся сложных частиц полностью зависит от особенностей окружающей водной среды. В прибрежных районах в водах содержится огромное количество взвешенного терригенного, биогенного и хемогенного материала, это тормозит образование флокул из дисперсных коллоидных частиц Fe и Mn и рост железо-марганцевых стяжений. При этом интенсивность подобного торможения падает в направлении от берегов бассейна к пелагиали, и соответственно возрастает размерность взвешенных железо-марганцевых частиц. Этот процесс отражается на осадках. В результате можно наблюдать два явления. С одной стороны, постепенное увеличение размеров коллоидных стяжений и их захоронение в фашиально-различных осадках, варьирующих от грубых песков и до пелагических глин, порождает несоответствие между размерностью терригенного материала в осадках и уровнем содержания Mn, Fe и сопутствующих им элементов.

С другой стороны, множество мелких коллоидных сгустков активно перемещается в водах более мелководной части водоемов, образует «сгущения» на отдельных участках, приводящие к осаждению сгустков на дно, или «коллоидным дождям», действие которых напоминает «морской снег» описанный А.П. Лисицыным [1983]. В результате на пологих склонах, площадках, глыбах коренных пород дна накапливаются Mn-Fe корки. Их образованию способствуют электростатическая активность выступающих поверхностей коренных пород; физико-химические особенности коллоидных сгустков Mn и Fe, активная деятельность микроорганизмов, окисляющих Fe и Mn.

Нельзя не отметить, что деятельность микробов при образовании железо-марганцевых корок отражается во внутренней структуре последних, состоящей из чередующихся органногенно-подобных слоев и напоминающей типичную структуру бактериальных матов. J. Grenslate [1973], Д. Кронен [1982] и др. исследователи связывали ее с деятельностью микроорганизмов.

Весьма сходные процессы формирования железо-марганцевых корок протекали в областях развития подводных гидротерм. Как показали сравнительные исследования Г.Ю. Бутузовой [1998], состав таких корок весьма близок к составу их осадочных аналогов. Весьма близки и их структурные особенности. Очевидно, что и в этом случае высачивание растворенных форм железа и марганца в океанические воды приводило к их окислению, формированию коллоидных форм и биогенно-хемогенному накоплению этих металлов на активных поверхностях.

В центральных (абиссальных) частях океанов протекали другие, значительно более сложные процессы конкрециеобразования. Здесь, вблизи поверхности океана, внутри круговоротов приповерхностных течений, несущих избыток растворенного кислорода, формировались особые физико-

химические и биологические условия, крайне благоприятные для роста и развития Mn-Fe стяжений.

Прежде всего следует напомнить, что в верхней, наиболее активной зоне океанских вод сконцентрирована огромная масса фито- и зоопланктона. В процессах его жизненных циклов и отмирания изменяется баланс форм нахождения Fe и Mn: в результате восстановительной биохимической деятельности в водах распространяются растворенные редуцированные формы Fe и Mn, а также миграционноспособные органоминеральные соединения этих элементов.

Так как течения и деятельность фитопланктона вносят в баланс верхней зоны значительное количество кислорода, вблизи поверхности вод происходит окисление Mn^{+2} до Mn^{+4} , образуются разнообразные соли марганца и возникают отрицательно заряженные коллоидные сгустки.

Ниже, в водной массе океана процессы окисления превращают растворенное Fe^{+2} в $Fe(OH)_3$; этот коллоид несет положительный заряд. При встрече коллоидные частицы слипаются и образуют металлогенные и биогенные сгустки.

Здесь следует напомнить, что скопления планктона всегда сопровождается скоплениями бактерий. Функциональное разнообразие бактерий океана одним из первых исследовал Б.Л. Исаченко [1954]; он пришел к выводу, что в океанах присутствуют все физиологические группы бактерий, и это позволяет «замкнуть все геохимические циклы», в том числе циклы Mn и Fe. Как показал Г.А. Заварзин [2003], в прибрежных водах океанов преобладают бактерии группы *Proteobacteria* и в первую очередь рода *Alteromonas*. Также характерны группы бактерий *Rosebacter* и *Erytrobacter*. Именно к ним относятся бактерии генома *Arthrobacter*, с помощью которых Н.Л. Ehrlich [1983] провел окисление Mn^{+2} до MnO_2 в своих лабораторных экспериментах.

Как бы то ни было, но в областях развития планктона вполне могли существовать коллоидные сгустки железобактерий, стремящихся заполучить питание и опору – в виде коллоидных частиц окисленных металлов. Соединяясь с железо-марганцевыми коллоидными стяжениями, они образовывали симбиоз, способный развиваться и увеличиваться в объеме.

На первых порах развитие симбиозов и рост стяжений осуществлялся довольно успешно. Помимо коллоидных сгустков, сформировавшихся в результате окисления растворенных в воде Fe^{+2} и Mn^{+} , к растущим конкрециям присоединялись обломки аксессуарных и глинистых минералов, выпадающие из терригенной взвеси, а также коллоидные образования Ni, Co, Ti, Zr, Cu, Mo, Pb и др. элементов-примесей.

Все это возрастающее минерально-геохимическое разнообразие постепенно погружалось на разные глубины в конце своего долгого пути от водной поверхности ко дну.

Здесь следует отметить, что именно в абиссальной части океанов устанавливались условия, весьма благоприятные для роста конкреций. Действительно от поверхности океана и вплоть до его донных осадков в водах этих областей повсеместно присутствует растворенный кислород, и даже в донных осадках, как показала О.В. Шишкина [1972], иловые воды обогащены кислородом. Следует, однако, подчеркнуть, что, согласно данным В.Н. Ива-

ненкова и А.М. Черняковой [1979], по вертикали содержание кислорода меняется довольно резко; максимальные его концентрации сменяются минимальными, и благодаря подобной вертикальной неоднородности распределения кислорода в океанических водах абиссальных зон, рост коллоидных сгустков здесь также происходил довольно неравномерно.

Другим благоприятным фактором для роста марганцево-железистых конкреций являлось минимальное содержание взвеси в водах абиссальных зон. Как было показано в работах А.П. Лисицына [1974, 1978], а также А.П. Лисицына и Ю.А. Богданова [1970] количество взвешенного материала в Тихом океане растет по направлению к берегам; в области пелагиали рассеянная взвесь состоит в основном из карбонатных и кремневых частиц.

Зоны, благоприятные для роста опускающихся сверху вниз сгустков коллоидов прослеживаются в виде вертикальных туннелей от поверхности океана и вплоть до поверхности глубоководных осадков. На этом длинном 5-километровом пути сформировавшиеся отдельные Mn-Fe-сгустки служат ядрами, на которые со всех сторон «нарастают» коллоидные частицы Fe и Mn, и элементов-примесей; кусочки кремнистых и карбонатных пеллет; обломки акцессорных и глинистых минералов.

Так завершается седиментационный этап формирования глубоководных океанических марганцево-железистых конкреций.

Второй, диагенетический, этап великолепно описан в работах Н.С. Скорняковой и И.О. Мурдмаа [1976, 1986], которые широко использовали труды Н.М. Страхова, И.И. Волкова, Г.Н. Батурина, И.И. Волкова, Ф.В. Чухрова, Д. Кронена, Ф.Т. Manheim, Н.В. Mennard, W. Golberg и многих других исследователей.

Кратко изложить рост марганцево-железистых конкреций в насыщенном водой осадке довольно сложно. Проблема упирается в насыщенную кислородом иловую среду, которая почти не оставляет места для восстановительной обстановки, обусловленной захоронением органического вещества.

Такая периодически развивающаяся среда сезонно возникает на участках распространения радиоляриевых ила вследствие массовой гибели и привноса большого количества раковинок населлярий, консервирующих органическое вещество. Всегда за эпизодами поступления ОВ, «запечатанного» в раковинках отмерших радиолярий, в осадках появляется значительная популяция моллюсков и илоедов. Черви, полихеты и другие зарывающиеся детритоеды разрушают кремниевые оболочки раковинок и поглощают органическое вещество.

Деятельность илоедов, их органические остатки и продукты жизнедеятельности, попадая в осадок, способствуют распространению восстановительных обстановок в илах, что, в свою очередь, рождает многочисленные сообщества органотрофных бактерий. Их деятельность способствует восстановлению Mn и Fe до двухвалентных форм. Обретая геохимическую подвижность, эти формы металлов растворяются в иловых водах и диффундируют внутри осадка, перемещаясь на значительные расстояния.

В пределах слоев, где залегают захороненные в илах конкреции, растворенные формы Mn и Fe попадают в области жизнедеятельности металлоконцентрирующих бактериальных сообществ, где восстанавливаются и

образуют коллоидные сгустки. В конце концов эти сгустки соединяются с телом растущей конкреции, тем самым увеличивая ее объем.

Таким образом, на иловой стадии роста конкреций в кремнисто-радиоляриевых илах реализуется не совсем обычный, *периодический* диагенез, результаты которого отражены в слоистой текстуре глубоководных марганцево-железистых конкреций.

Дальнейший рост конкреций в уплотняющихся кремнистых илах завершает историю их формирования. Увеличиваясь в объеме, марганцево-железистые тела оказывают все большее давление на вмещающие их осадки. В результате возникает тот же эффект, что проявляется под слоем асфальта, когда под ним располагается грибница. Мягкая масса растущего гриба оказывают давление на препятствующий его росту асфальт. На поверхности асфальта возникают бугры и неровности, образуются трещины и, наконец, разверзается отверстие, через которое тело гриба выходит на поверхность. Совершенно аналогичное явление происходит при диагенетическом росте марганцево-железистых конкреций в уплотняющемся осадке; они «взмывают» покрывающий слой кремневого ила, препятствующий их росту, и выходят на донную поверхность. Этот процесс завершает рост и историю развития конкреционных тел. В связи с изменившейся физико-химической обстановкой, их «строители и защитники» – микробиологические сообщества железобактерий погибают, органическое вещество окисляется с образованием CO_2 , который диффундирует в океанскую воду.

Формирование глубоководных марганцево-железистых конкреций оканчивается завершением.

Весьма любопытны данные о возрасте и скорости образования марганцево-железистых глубоководных стяжений океанов. Этой проблеме были посвящены многие научные исследования, представленные в целом ряде публикаций.

Для решения этой проблемы довольно долго использовались рутинные методы; возраст марганцево-железистых конкреций пытались определить *относительно* тех реликтов, вокруг которых накапливались металлоносные слои – обнаруженных в центре стяжений слуховых косточек китов, зубов акул, раковин радиолярий или остатков диатомей, обломков базальтов.

В 1959 г. Н. Peterson [1959] предложил определять возраст этих образований радиоактивным методом и оценил скорость их формирования в 0,7–65 мм в 1000 лет и обосновал реальность этих цифр. Однако позднее метод был отвергнут в связи с большой подвижностью радия на стадии диагенеза [Goldberg, Arrenius, 1958]. Вместо радиевого метода стали применяться методы оценки возраста по скорости распада изотопов Ra^{226} , Pa^{231} , Th^{230} , U^{234} , Al^{26} , Be^{10} , в последнее время чаще других стали применяться изотопный и протактиниевый методы.

Методы исследования скорости образования глубоководных конкреций в итоге дали удивительные результаты. Оказалось, что рост этих образований охватывает интервал от 1 мм в 1 000 000 лет до 40 мм в 1 000 000 лет, в среднем составляя 10 мм/млн лет.

Если вспомнить, что скорость накопления глубоководных осадков определяется в 1–2 мм/1000 лет, то приведенные данные относительно скорости

конкрециообразования вызывают удивление. Действительно, оказывается, что конкреции растут в 1000 раз медленнее накопления осадков. Более того, по возрасту (40 000 000 лет) они совершенно не сопоставимы с вмещающими их породами (плиоцен-четвертичные осадки, возраст 1–10 млн лет); они скорее соответствуют олигоцен-миоценовым или меловым отложениям нашей планеты.

Сомнения в достоверности радиоактивных методов высказывали многие исследователи. Так, например, Д. Кронен [1982] писал: «...Несмотря на впечатляющие радиометрические доказательства медленного роста конкреций, накапливаются данные указывающие на то, что упомянутые выше скорости роста могут быть ошибочными...» [Кронен, 1982, с. 139].

Любопытно, что радиометрические данные не совпадают и с построениями геохимиков, определивших время пребывания железа и марганца в водах океанов. Соответствующие цифры приведены нами в табл. 6.6. Очевидно, что железо проходит сквозь толщу вод океанов за 17–27 лет, а марганец – за 2–39 лет.

Таблица 6.6. Оценки времени пребывания элементов в океане

Элементы	Пребывание химических элементов в водах океана (лет)			
	А.П. Виноградов, 1967	Grose et al., 1969	Bowen, 1966	В.В. Гордеев, 2021
Fe	58	200	27	17
Mn	7800	10000	39	2

При сравнении этих цифр с возрастом конкреций возникает уверенность в неправильных результатах имеющихся радиометрических определений.

Как было показано ранее, глубоководные марганцево-железистые конкреции не являются гомогенными образованиями; их минералогический и химический составы чрезвычайно сложны. Как было показано в табл. 6.4, помимо окислов Mn и Fe, в них обнаруживается около 40 аксессуарных минералов. Среди них глинистые минералы, кварц, плагиоклазы, бемит, диаспор, амфиболы и др. терригенные минералы – вполне могли содержать радиоактивные изотопы, поступившие в океан с суши.

Таким образом, измеряя периоды полураспада изотопов в нашем случае, мы получаем данные не о времени формирования марганцево-железистых сгустков, а, скорее всего, о возрасте аксессуарной взвеси, принесенной с суши.

Дальнейшее развитие радиоактивных методов определения скорости образования конкреций и их возраста, как мне кажется, должно быть связано с освоением детального минералогического анализа и методов разделения общей массы исследуемого объекта на отдельные фракции; определениями возраста не для усредненной массы объекта, а для генетически различных ее составляющих.

Сложнее обстоит дело с возрастом железо-марганцевых корок. Имеющиеся их датировки тоже требуют существенной проверки; возраст осадочных железо-марганцевых образований необходимо более тщательно увязать с общей картиной океанического горообразования, формированием впадин и хронологией развития рельефа.

ГЛАВА 7. О РОЛИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО ПРОЦЕССОВ В ОБРАЗОВАНИИ ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО- ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ

ИЗ ИСТОРИИ ПРОБЛЕМЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНО- ВУЛКАНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ГЛУБОКОВОДНЫХ МАРГАНЦЕВО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ

Вулканическая деятельность представляет собой очень сложное явление. На континентах вулканы были известны с незапамятных времен. В Италии (Везувий, Флегрейские поля) их деятельность, которая оказала катастрофическое влияние на жизнь римлян, впервые была описана Плинием Старшим и Плутархом.

Первое систематическое описание строения, деятельности и распространения вулканов на Земле можно найти во втором томе книги Ч. Лайеля «Геология и новейшие изменения Земли и ее областей» [1866]. В этой монументальной работе описывается история извержений Везувия, гибель городов Геркуланум, Помпеи, Стабии. Особое внимание привлекает описание вулкана Этна в Сицилии. Много внимания уделяется вулканам Исландии, Канарских островов, восточной части Средиземного моря (Санторин), вулканам Явы и Бенгальского залива.

В более поздних геологических работах сведения о вулканических процессах и связанных с ними землетрясениях росли довольно быстро. Вулканы земли посвящены разделы работ профессора Кутовги [1958], А.А. Иностранцева [1889] и др.

На рубеже XIX и XX вв. крупное обобщение вулканических явлений выполнили А. А. Иностранцев [Геология общий курс, 1889] и М. Неймайер [История Земли, т. I. 1899]. В работах последнего представление о земном вулканизме охватило не только континентальные области планеты, но и океаны. Автор подробно описал морфологию, извержения и состав продуктов вулканической деятельности вулканов Европы, вулканы Азии, Африки, островов Тихого, Индийского и Атлантического океанов. Им впервые была опубликована Мировая карта распределения вулканов на континентах и в океанах. Особое внимание М. Неймайер уделил землетрясениям, отметив их тесную генетическую связь с вулканизмом.

Следующее крупное обобщение в области вулканизма принадлежит И.В. Мушкетову [1924], который обобщил материалы Г. Лайеля, М. Неймайера, а также А. Stübel, Thoroddsen, K. Sapper, Ch. Rosenbuch и др. геологов и существенно развил представления геологов об этом явлении. В своей работе он рассматривает вулканизм как часть эндогенных магматических процессов Земли, анализирует состав, строение и размеры вулканических построек и дает очень полную характеристику вулканической жизни поверхности Земли.

Общее количество вулканов на поверхности планеты по данным K. Schneider [1911] – 318, а по подсчетам K. Sapper [1917] ~490¹.

¹ В настоящее время на суше установлено 850 активных действующих вулканов, причём 596 вулканов с известными датами извержений, а остальные – в сольфатарной стадии [Влодавец, 1966].

Представление о размерах и строении наземных вулканов дает табл. 7.1, впервые опубликованная И.В. Мушкетовым [1924].

Далее в монографии подробно описываются продукты извержений вулканов, среди которых выделяются твердые, жидкие и газообразные субстанции. К первым относятся глыбы пород, вулканические бомбы, лапилли, пирокласты, туфы и пепел. Условно к этой категории принадлежат огненно-жидкие лавы, застывающие на дневной поверхности и формирующие напластования базальтов, андезитов и др. магматогенных пород.

Большую роль среди продуктов извержения играют воды, поведение которых тесно связано с температурой других составляющих. Газообразные продукты извержений, смешанные с парами воды, согласно расчетам Бунзена и Девиля, при высоких температурах образуют смеси HCl , HF , SO_2 , H_2S , CO_2 и носят названия фумарол. При последующем охлаждении выделяются сернистые соединения – S , H_2S , SO_2 , получившие название мофетт.

И.В. Мушкетов выделил типы вулканических извержений, в которых сочетаются *разные* продукты деятельности вулканов. Особое внимание он обратил на состояние извергающихся магм. Согласно его представлениям, выделяются:

1. Гавайский тип истечения жидкой базальтовой лавы без участия газов, взрывов, пепла и лапилли.

2. Тип вулкана Этна – повышенная вязкость лавы сопровождается частыми взрывами и выделением пеплов и обломков пород.

3. Тип Пеле – вязкая лава застывает при выходе из жерла и не дает лавовых потоков.

В заключение своего обширного обзора наземных вулканов автор подчеркивает, что существует несомненная связь распространения вулканов с океанскими побережьями, причем наибольшее их количество обрамляет Тихий океан. Наиболее активные вулканы сосредоточены в ограниченных зонах и связаны с тектоническими разломами.

Кроме магмы в деятельности вулканов большую роль играют газы и водяные пары. Однако в целом гидротермальная деятельность вулканических областей автором не рассматривается.

Следующее крупное обобщение деятельности наземных вулканов принадлежит академику Н.М. Страхову [1963]. В отличие от В.И. Мушкетова, который рассматривал наземный вулканизм как проявление эндогенных процессов, Н.М. Страхов попытался связать деятельность вулканов с выделенными им климатическими типами осадочного процесса. Он гораздо больше внимания уделяет характеристике твердых и газообразных продуктов деятельности исследуемых образований и целый раздел работы посвящает влиянию термальных вод, описанию их типов и генезиса.

На основе работ Н.И. Наконника, С.И. Набоко, В.В. Иванова и др. авторов, Н.М. Страхов показывает, что гидротермальные воды локализуются в верхних частях вулканических построек, отличаются высокой температурой (от 100 до 270 °С) и невысокой минерализацией. Характерна очень высокая насыщенность газами – CO_2 , H_2S , HCl и др., а также широкая изменчивость ионного состава.

Таблица 7.1. Размеры и глубина кратонов наземных вулканов (по И.В. Мушкетову, 1924)

Название вулкана	Абсолютная высота (м)	Относительная высота (м)	Диаметр кратера (м)	Глубина главного очага (м)
Лаго д. Альмино	5,79	–	–	–
Монте Нуово	130,54	130,54	366	73,46
Вулкан Липарийских о-вов	373,32	–	915	183,0
Стромболи	846,37	–	630,13	–
Везувий	1134,6	1134,6	570,35	–
Хорулло	1228,84	451,4	–	–
Пюи-де Дом	1271, 85	276,5	–	–
Сарычев	12832,35	1289,2	79,6	–
Чеборуко	15344,7	783,2	–	–
Тангкубан-Прау	1534,76	1220,0	783,0	274,0
Гунтур	1839,75	1198,6	–	–
Гунунг-Ильен (Ява)	1860,5	–	457,5	174,0
Гунунг-Тенггер	2759,4	–	279,7	533,75
Генгург-Раон	2928,0	457,5	47,15	683,3
Гунунг-Сидора	2014,01	–	4,75	–
Этна	3111,0	2928,0	4575	–
Пик Тенерифе	3477,9	–	647,6	–
Мауна-Лоа	1281,4	–	4575	–
Толоко	7337,9	–	975,0	350,25
Ключевская сопка	2537,2	1779,5	982,0	–
Попокатепетль	2044,47	–	1425,0	174,0
Казокапси	5472,76	2653,5	–	–
Гвалтьери	6375,8	1452,5	–	–
Катмай (Аляска)	–	–	20740	915,0
Ринасит (Ява)	–	–	20740	–
Нгоронгоро (Африка)	2779,8	–	27760	–
Пулаелако (Чили)	6603,25	1904,42	–	–

Выделяются три типа вулканических терм.

Первый тип представлен кислыми сульфатно-хлоридными водами, формирующимися в наиболее глубоких частях вулканического аппарата, в восстановительных обстановках. Характерно присутствие растворенного SiO_2 , мышьяковистой кислоты, а также Fe, Ca, Ni, Mn и др. металлов.

Второй тип вод – кислые сульфатные воды. Они получают развитие в верхней части вулканических построек, в условиях господства кислорода. Характерно присутствие серной кислоты; концентрация катионов заметно уменьшена.

Третий тип представляют углекисло-азотные щелочные воды, распространенные за пределами вулканических аппаратов и охватывающие большие пространства. Их отличает присутствие H_2S и исчезновение катионов. По данным С.И. Набоко их деятельность охватывает огромные площади за пределами вулканических аппаратов.

Большой интерес представляют выводы Н.М. Страхова о связи извержений вулканов с климатической зональностью осадочного процесса на Земле. В результате анализа огромного материала Н.М. Страхов приходит к выводу, что в

гумидных зонах вулканы являются поставщиком железных и марганцевых руд; накопление Fe и Mn происходит при отсутствии концентраций Al.

В аридных обстановках гидротермально-вулканический процесс является поставщиком B, W, Sr, SiO₂, а также марганца, частично кремнезема, вод сульфатов и хлоридов K, Ca, Mg. Очень важно подчеркнуть, что скопления марганца (и железа?) равным образом возникают при реализации вулканогенно-осадочной деятельности и в гумидных, и в аридных обстановках. Иначе говоря, наземный гидротермальный процесс всегда является источником интересующих нас металлов (Fe + Mn).

О СВЯЗИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ С ФОРМИРОВАНИЕМ МАРГАНЦЕВО- ЖЕЛЕЗИСТЫХ КОНКРЕЦИЙ

Возможность эндогенного происхождения глубоководных железо-марганцевых конкреций обсуждается со времени зарождения океанологии как науки. Еще в работах основателей этой науки Дж. Меррея и А. Ренара [1884] на основе находок продуктов извержения подводных вулканов вблизи скоплений конкреций на дне, Дж. Мерреем была высказана мысль о вулканогенном происхождении конкреций в океанах.

Позднее было установлено, что отношение Fe/Mn в вулканических породах совершенно не соответствует аналогичному соотношению металлов в конкрециях, и образование конкреций те же авторы стали связывать с вулканическими эманациями, проходившими сквозь толщу океанских осадочных пород.

В отличие от Дж. Меррея, А. Ренар [Murray, Renard, 1891] считал, что материал для образования глубоководных океанских конкреций был принесен осадочным путем с континентов. Таким образом, с самого начала изучения Fe-Mn конкреций возникла двойственность в трактовке их генезиса.

После основополагающей экспедиции «Гломар Челленджера» [1871–1876] и заседаний Петербургского Геологического Конгресса [1897] с его литолого-океанографическим манифестом, подписанным Э. Геккелем, А.П. Карпинским, М.К. Циттелем, Дж. Мерреем, Н.И. Андрусовым и др. крупнейшими учеными, на протяжении первой половины XX столетия шли войны и революции. В результате общей обстановки в мире, исследования морей и океанов были резко сокращены и сводились к замерам глубин водоемов и отмелей.

Первым крупным послевоенным обобщением в области морской геологии явилась монография Г.У. Менарда «Геология дна Тихого океана» [1964]. В этой классической работе рассматриваются закономерности тектонического строения дна Мирового океана. Особое внимание уделяется поднятиям и впадинам Тихого океана, закономерностям размещения разломов, дается полная характеристика Восточно-Тихоокеанского и Меланезийского поднятий. Описываются подводные вулканы, вулканические острова, гайоты и характеризуются прибрежные и глубоководные осадки. Особый раздел посвящен железо-марганцевым конкрециям.

Автор утверждает огромное значение вулканических процессов в гидрохимии и геологии океанов. Он показывает, что в пределах Мирового океана сосредоточено около 10 000 вулканических построек.

Позднее в работах Г.Б. Удинцева [1961] и К.К. Зеленова [1972] было показано, что не все подводные постройки, выделенные Меннардом на дне океанов с помощью эхолотирования, являются действующими подводными вулканами. Количество реальных вулканов было установлено с помощью замеров теплового потока и общей тектонической схемы строения дна океанов.

По данным А.П. Лисицына [1978], на дне Мирового океана расположено 808 вулканических построек. Часть из них пространственно связана с разломами срединных хребтов, но имеется и довольно большая группа вулканов, расположенных на океаническом ложе. Очевидно, что подводный вулканизм количественно преобладает над вулканизмом суши.

Извержение подводных вулканов, столбы газов, потоки основных лав, выделения пепла и гидротермальная деятельность создают чрезвычайно сложную среду рудообразования. Поэтому проблема влияния вулканической деятельности на образование глубоководных марганцево-железистых конкреций чрезвычайно сложна. Особое внимание привлекали процессы палагонитизации базальтов – перехода высокотемпературных минералов базальтов под действием вод в низкотемпературные минералы – хлорит, хлорофеит и гизингерит. Пространственно с зонами палагонитизации базальтов оказались связаны отдельные проявления глубоководных марганцево-железистых конкреций, как это показали E. Bonatti и Y.R. Nayudu [1965].

Эти исследователи стали основателями целого направления. В 1960-х годах их поддержали М. Morgenstern, М. Felsher [1971]; М. Felsher, М. Morgenstern [1971], Г.Д. Кашинцев и Г.Б. Рудник [1975] и др. Об эндогенном происхождении концентраций многих химических элементов в водах океанов писали E.D. Goldberg и O.S. Argenius [1958], причем все концентрации малых химических элементов (Ni, Co, Cr, Zn, V и др.) связывались с недрами планеты.

Существенно укрепились представления о базальтах как источнике металлов в водах океанов в 1960-х годах; этому способствовало начало глубоководного бурения (DSDP) и особенно становление гипотезы тектоники плит.

Так, например, А.П. Лисицын [1978] приводит количественную оценку металлоносности базальтов срединных хребтов океанов, из которой следует их явное превосходство над поступлением металлов (Fe+Mn) с суши.

Оценивая общую длину срединных хребтов Тихого, Индийского и Атлантического океана в 60 тыс. км, а скорость раздвижения разных плит в 5 см/год и учитывая толщину базальтовой зоны (6,5 км), он приходит к выводу, что тектонические движения ежегодно рождают 60 млрд т первичного базальта. Это «намного превосходит масштабы поставки вулканогенного материала всеми вулканами геосинклинальной зоны и тем более масштабы надводного вулканизма» [Лисицын, 1978, с. 329].

Если к этому добавить, что выщелачивание Mn и Fe из пород базальтового состава кислотами изучал К. Краускопф [Krauskopf, 1957], выщелачивание океанской водой железа и марганца из базальтов доказал К. Бостром [Boström, 1973], а экспериментально подтвердили И.М. Варенцов и М.И. Степанец [1970], становится очевидно, что свежееобнаженный раскаленный ба-

зальт действительно является первоисточником некоторых металлов в океанической воде.

Однако количественная оценка этого процесса у А.П. Лисицына [1978] не вполне верна. Дело заключается в том, что генератором металлов в базальтах является не вся их толща (6,5 км), а только та 2–5-метровая часть свежееобнажающегося базальта, которая подвергается воздействию вод.

Если «донорская» часть свежих базальтовых масс сокращается до 5 м, расчеты показывают, что при кларковых содержаниях Mn – 0,2%, а Fe – 8,56% и при плотности пород в 3,03 г/см³, водами океана может быть извлечено $38\,520 \cdot 10^3$ т/год железа и $900 \cdot 10^3$ т/год марганца. Это совершенно несопоставимо с привносом этих металлов с суши. По недавним расчетам В.В. Гордеева [2012], ежегодно в океан с континентов поступает $96\,415 \cdot 10^3$ т железа и $8\,520 \cdot 10^3$ т марганца.

И все-таки гидротермальный привнос в пелагическую часть океанов, по-видимому, имеет место. Действительно, как это показал В.Б. Курносков [1986], обобщивший большой фактический материал глубокого бурения, в пелагическую часть Мирового океана ежегодно поступает $10,54 \cdot 10^6$ т растворенного и взвешенного марганца. Если учесть, что с континентов поступает $8,520 \cdot 10^6$ т марганца, то выявится остаток в $2,02 \cdot 10^6$ т марганца, поступление которого скорее всего связано с гидротермами. Очевидно, что гидротермы являются важным источником Fe и Mn в океанской геохимии.

С незапамятных времен горячие источники термальных вод были известны на побережьях Средиземного и Красного морей.

В 1959 г. шведской экспедицией на судне «Альбатрос» в центральной части Красного моря были открыты котловины, в которых разгрузались подводные гидротермы.

Многочисленные и разносторонние исследования американских ученых в начале шестидесятих годов привели к открытию 14 гидротермальных впадин с их горячими источниками, металлоносными илами и рудами.

В коллективной работе «Современное гидротермальное рудоотложение» под редакцией Э. Дегенса и Д. Росса [1978] были рассмотрены проблемы тектоники Красного моря и Аденского залива – раздвижение дна, батиметрия и строение впадин, состав металлоносных рассолов, минералогия, геохимия и генезис металлоносных осадков, изотопия руд и промышленное значение впадин Атлантис II, Дискавери и Чейн.

Наиболее важные достижения в этой работе принадлежат Б. Эмери, Дж. Ханту, Э. Хейсу, а также П. Буреку, Д. Россу, П. Брюнеру и Д. Спенсеру, И. Бруксу, И. Каплану, Х. Крейгу и Дж. Бишоффу. Промышленную оценку гидротермальных залежей в Красном море провел Дж. Бишофф [Bischoff, 1979].

В 1965 г. под руководством академика Н.М. Страхова, Г.Ю. Бутузова начала литолого-минералогические исследования гидротермально-вулканогенной системы острова Санторин; соответствующая работа была опубликована в монографии «Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере острова Санторин (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков» [Бутузова, 1969].

Позднее Г.Ю. Бутузова начала работы во впадинах Красного моря, и детально исследовала разрезы отложений впадин, изучила их строение и ми-

нералогический состав руд, и пород, слагающих разрезы, собрала данные, характеризующие состав, температурные условия и характер пульсации термальных растворов, поступающих в спрединговой зоне разлома, охарактеризовала газовый и минеральный состав термальных вод.

Сравнение состава океанических вод с составом донных гидротермальных проявлений позволило Г.Ю. Бутузовой сделать выводы о генетической связи рассолов с океанской морской водой, находящейся в недрах осадочно-магматической толщи. Особый интерес автора вызвала проблема локализации термального материала (Fe+Mn) в пределах впадин и на всей площади Красного моря.

Еще в 1960–70-х годах академик Н.М. Страхов [1960, 1974] показал относительность процентного метода изучения закономерностей поведения химических элементов в осадках. Дело заключается в том, что при определении поведения химических элементов в%, на их содержание влияет не только поступление исходного элемента, но и изменение содержания элементов-спутников. Чтобы избавиться от этих посторонних влияний необходимо учитывать поведение в осадке всех других компонентов. Для этого была предложена формула: $m = h \cdot v \cdot p$, где m – искомая масса г/см³, h – мощность слоя см или скорость седиментации), v – объемный вес сухого остатка, p – % содержание элемента.

Добыв все искомые компоненты этой формулы, Г.Ю. Бутузова оценила поведение железа и марганца не только во впадинах, где они накапливались под действием гидротермальных вод, но и на всей площади Красного моря. Результаты оказались поразительными; они представлены в табл. 7.2.

Из данных, приведенных в табл. 7.2, следует, что суммарный вклад гидротермального материала во впадинах центральной части Красного моря оценивается в 78% железа и 89% марганца. При этом наиболее металлоносными являются впадины Атлантик II и Тетис.

Картина резко меняется при расчете генетически различных металлов в отложениях всего Красного моря в целом. Гидротермальный материал здесь представлен 2,2% железа, 5% марганца и очень малыми содержаниями элементов-примесей (Cu, Zn, Pb и др.).

Вывод очевиден: влияние гидротермального поступления металлов в водоеме ограничено площадью центральных впадин.

Примерно в то же время широкие исследования в восточной части Тихого океана проводили Дж. Корлисс [Corliss, 1971] с соавторами [J. Dymond, R. Coller, D. Williams, R. Herchetal, 1977], а также Е. Бонатти [Bonatti, Joensuu, 1966;]. Они исследовали холмы-наносы нонтронита и монтмориллонита залегающие вблизи от Галапагосских островов в восточной части Тихого океана. Эти образования контролировались Галапагосским разломом. Выяснилось, что эти наносы располагаются в районе выхода гидротермальных источников.

Общая картина гидротермальных проявлений этого региона была позднее описана самим Дж. Корлиссом и Э. Бонатти; она представлена на рис. 7.1. На ней хорошо видно, что потоки океанической воды по трещинам и тектоническим разломам внедряются в толщу базальтов, нагреваются под действием эндогенного тепла и выдавливаются вверх в области спрединга. При этом они растворяют и выносят с собой множество химических элементов – SiO₂, PO₄, Fe, Mn и др. металлы. Этому процессу особенно благоприятствует восстановительная среда, которая господствует на больших глубинах.

Таблица 7.2. Распределение абсолютных масс Fe и Mn и дря их гидротермальной составляющей в осадках Красного моря [Бугузова, 2003]

Впадины	Объемный вес осадков	Скорость седиментации в см/1000 лет	Площадь в км ²	Среднее содержание в %		Абсолютные массы в г/см ² в 1000 лет		Общая масса 10 ⁴ г в 1000 лет			Содержание гидротермальной составляющей в %		
				Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
Сукрин	0,57	27	290	2,0	2,0	1,23 0,69	0,31 0,25	357 201	89,3 21,5	56	80		
Судан	0,6	18	50	6,3	0,58	0,68 0,30	0,06 0,02	34 15	3,1 1,0	44	31		
Эрба	0,5	15	70	17,1	0,58	1,28 1,02	0,04 0,01	90 71	3,0 0,9	80	31		
Шагара	0,5	20	15	10,5	4	1,06 0,71	0,40 0,36	16 11	6,0 5,4	67	90		
Альбатрос	0,45	20	12	16,6	0,35	1,49 1,18	0,03 -	18 14	0,4 -	73	0		
Атлантик II	0,3	100	70	34	1,85	110,20 0,15	0,56 0,44	714 641	38,9 10,5	90	78		
Дискавери	0,4	20	12	12	4,5	0,96 0,68	0,36 0,33	12 8	4,3 3,9	71	31		
Вальдивия	0,7	14	4	5,1	0,36	0,50 0,16	0,03 -	2 1	477,4 411,3	≥1	0		
Тетис	0,35	80	144	28,3	0,6	7,92 6,94	2,97 2,86	1141 1000	33,2 63,6	88	36		
Нереус	0,6	17	480	7,6	1,7	0,78 0,42	0,17 0,13	372 201	2,8 -	54	76		
Вима	0,6	10	140	10	0,29	0,70 0,46	0,02 -	93 64	10,9 7,6	65	-		
Хадарба	0,6	20	70	6,3	1,3	0,76 0,34	0,15 0,11	53 24	0,7 -	44	69		
Гипсум	0,4	50	12	41,7	0,31	8,34 7,64	0,06 -	100 92	670,3 595,6	32	-		
Все впадины			1369			35,00 29,68	5,17 4,50	3007 2341	11914	78	89		
Нормальные осадки моря	0,8	8,5	43800	3,5	0,4	0,24	0,03	104244		22	5		

Примечание. В числителе общее содержание элемента, в знаменателе – его гидротермальная составляющая.

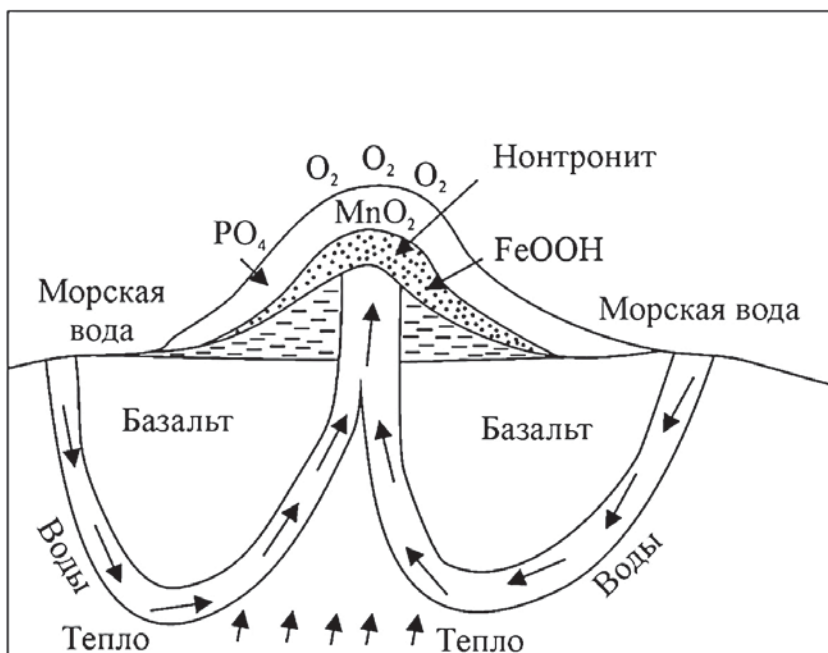


Рис. 7.1. Модель гидротермального рудогенеза в результате выщелачивания металлов из базальтовой коры по данным [Corliss, 1971; Bonatti, Joensuu, 1966]

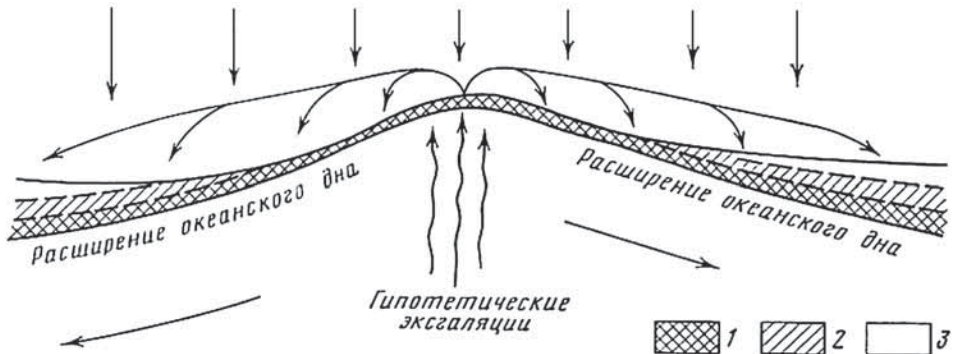
На выходе этих растворов в придонные воды господствует окислительная среда. В результате воздействия кислорода SiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 и остальные компоненты выпадают в осадок. Именно с этим осадком связано образование глинистых минералов-нонтронита и монтмориллонита, содержащих повышенное количество Fe и Mn.

В 1960-х годах академик Н.М. Страхов [1969] исследовал геохимию осадков и вод океанов. Огромное место в этих исследованиях заняла геохимия железа и марганца. Особое внимание этот исследователь уделил особенностям осадкообразования Тихого океана, и в первую очередь происхождению накоплений этих материалов в так называемых металлоносных осадках абиссальных глубин. В первую очередь он обратил внимание на то, что в мелководных морях, лишенных гидротермально-вулканогенного привноса материала, коэффициент $\text{Ti}/(\text{Fe}+\text{Mn})$ (железо-марганцевый-титановый модуль) в осадках составляет 10–25 единиц, но в осадках зон усиленной тектонической активности (зоны spreading подводных хребтов) он не только превышает 25 единиц, но достигает десятков и сотен единиц.

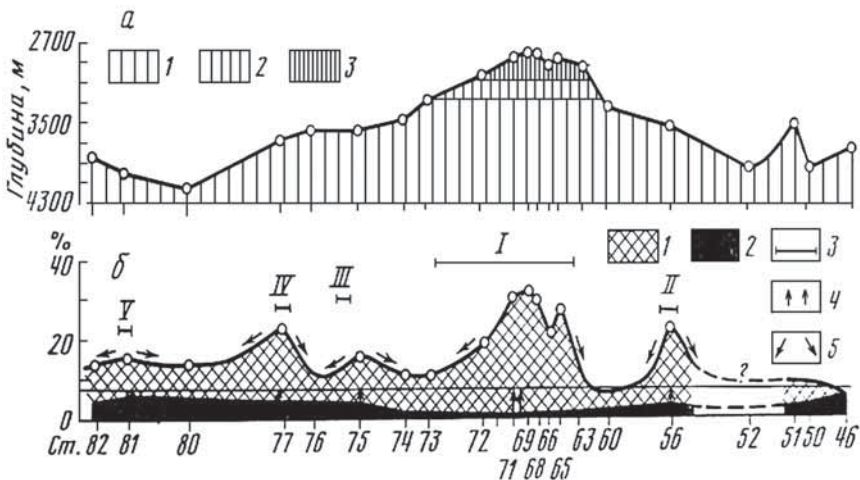
Н.М. Страхов в своих построениях использовал литолого-геохимический профиль, проходящий поперек Восточно-Тихоокеанского поднятия с его гидротермально-вулканической деятельностью и отражающими этот процесс осадками. Профиль был описан в работах К. Бострома и М. Петерсона [Boström, Peterson, 1969], А. Горовица [Horowitz, 1970] и Д. Крокета с соавторами [Stocket et al., 1975]. Образцы были взяты с глубин 60–70 см по всему профилю, пересекающему поднятия.

К. Бостром и М. Петерсон так представляли себе гидротермально-вулканогенный процесс на ВТП (рис. 7.2). Очевидно, что они в своих построениях опирались на схемы Д. Корлисса и Е. Бонатти, описанные нами ранее (см. рис. 7.1).

Последовательно анализируя поведение Ti, Fe и Mn в исследуемом профиле, Н.М. Страхов [1969, 1979] показал, что содержание металлов в синхронных осадках ведет себя контрастно. Количество Fe+Mn вырастает к центрально-гидротермальной части хребта, тогда как содержание Ti в этом же направлении падает (рис. 7.3). Иначе говоря, гидротермальный поток в центральной части ВТП является источником Fe и Mn.



1 – подъем эксгальтаций в наддонную воду и осаждение слоя богатого Fe и Mn; 2 – уменьшение содержаний рудных элементов по мере удаления от источника металлов; 3 – зона нормального осадочного процесса



1 – ложе океана; 2 – основание хребта; 3 – среднее содержание суммы рудных элементов в красной глине; 4 – поступление эксгальтаций в низу; 5 – разнос эксгальтаций в сторону от очагов выделения; 6 – римские цифры – предполагаемые очаги выделения терм [Страхов, 1969, 1979]

К сожалению опубликованные к тому времени материалы не позволили систематически проанализировать поведение $Ti/(Fe+Mn)$ в центральных хребтах других океанов, но ссылаясь на работы М. Бендера и К. Шульца (Bender, Schulz, 1969), а также В.Н. Лукашина [1974] по Индийскому океану и исследования Р. Честера и О. Мессина-Ганны [Chester, Messina-Hanna, 1970] по Атлантике, автор смог наметить и в этих случаях сходные геохимические закономерности.

Чрезвычайный интерес представляют исследования В.В. Гордеева и Л.Л. Деминой [1979], а также А.П. Лисицына [1989], впервые описавшие геохимические закономерности гидротермального плюма². В течение длительного времени ученым не удавалось получить представление о положении рудных компонентов гидротерм в морской воде. В 147 рейсе судна «Дмитрий Менделеев» в 1975 г. в районе Галапагосского поднятия (Тихий океан, ВТП) на базальтовом дне удалось задокументировать выход гидротермального источника (рис. 7.4). На рисунке показан рельеф дна и распределение марганца в наддонной воде, над выходом гидротермы. Хорошо видно, что подводный «вулкан» извергает Mn на высоту до 2500 м. Вместе с Mn мигрируют Fe, Cu, Zn, и др. металлы. Американской экспедицией на судне «Адвин» разлом с плюмами был прослежен на несколько км; при этом в нем обнаружилось еще несколько активных выходов гидротерм [Corliss et al., 1979].

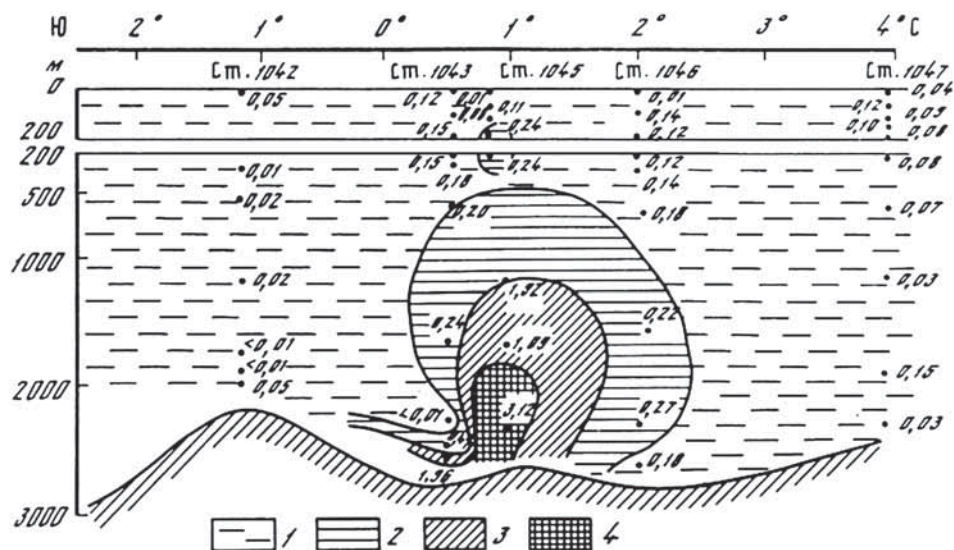


Рис. 7.4. Распределение взвешенного марганца на разрезе через Галапагосскую зону по 86° з. д. [Гордеев и др., 1979]
Mn, мкг/л: 1 – <0,2; 2 – 0,2 – 0,5; 3 – 0,5 – 2,0; 4 – >2,0

² Плюмом принято называть водную часть гидротермального потока, представляющую собой совокупность взвешенных и растворенных гидротермальных производных, сконцентрированных в морской воде.

Все эти материалы позволили А.П. Лисицыну [1983] опубликовать данные о разных источниках металлов в Тихом океане; они приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Вклад гидротерм Тихого океана в пелагическую седиментацию [А.П. Лисицын, 1983]

Элемент	Экзогенный вклад. Растворенный сток, млн т/1000 лет	Эндогенный вклад. Накопление в осадках в млн т/1000 лет	Сумма	Вклад гидротермального материала в%
Fe	1900	570	2470	30
Mn	46	175	221	79

Не менее интересны глобальные расчеты А.П. Лисицына, основанные на анализе литературных данных и вскрывающие разные источники экзогенного и эндогенного материала в Мировом океане; они показаны в табл. 7.4.

Таблица 7.4. Вклад эндогенного вещества в баланс элементов в океане [Лисицын, 1983]

Элемент	Сток с континентов общий и растворенный, млн т/год	Холодное выветривание на дне, млн т/ год	Горячий контакт, млн т/год			Общее поступление из базальтового ложа, млн т/год	Процент от стока с суши
			Гидротерм	Эффузивов	Всего		
Fe	200(15)	5–18	0,8	1,7	17,8	22–39*	11–20 150–260
Mn	15,5**	0,1–0,3	1,4	0,2	1,6	1,6–1,9	10–12

Примечание. * – концентрации в гидротермах океана Mn – $4-6 \cdot 10^{-4}$; Fe – $0,4-4 \cdot 10^{-4}$ % [Wolery, Sleep, 1976]. Поставка выветривания по Р. Харту [Hart, 1973]. Mn – $0,79 \cdot 10^{13}$, Fe – $59 \cdot 10^{13}$, мощность выветрелого слоя базальтов – 660 м, поступление из подводных вулканов – Mn – $0,2 \cdot 10^{12}$, Fe – $17 \cdot 10^{13}$; главная часть эндогенного вещества накапливается в металлоносных осадках. Взвешенный и растворенный сток с суши по [Mackenzie, 1975]. ** – взвешенный и растворенный сток с суши по [Garrels, Perry, 1971].

Из приведенных данных следует несколько выводов.

Во-первых, очевидно, что среди всех источников металлов, так же как и при наземном вулканизме, гидротермальный источник четко превалирует над всеми остальными.

Во-вторых, не вызывает сомнений, что гидротермы играют очень важную роль в поставке металлов в океаны. При этом следует иметь в виду, что в Мировой океан ежегодно поступает с суши 18 935 000 тонн железа и марганца.

Об этом же свидетельствуют данные, опубликованные Г.Н. Батуриным [1986] в его очень полной, сводной работе. Как показывает автор в табл. 7.5, только подсчеты Д. Корлисса [Corliss et al., 1979], опирающиеся на величину теплового потока в гидротермальных проявлениях, оказываются близкими к современной поставке Mn в океан с суши.

В целом, поставка марганца гидротермальным путем, по-видимому, уступает его поступлению с суши.

Возможно, впрочем, что после учета многочисленных новых данных общие выводы мирового баланса значительно изменятся.

Дело заключается в том, что в конце XX – начале XXI в. наши представления об интенсивности гидротермального процесса в океанах существенно изменились. В Тихом океане было открыто более 100 активных и реликтовых гидротермальных полей, в Атлантическом океане – 8, в Индийском – одно, в Красном и Средиземном морях – более 20 [Богданов, 1997].

Таблица 7.5. Оценка абсолютных масс (в млн т/год) поступления гидротермального марганца в океан [Батурин, 1986]

Марганец	Метод оценки	Автор, год
0,7	По глобальному балансу осадконакопления	Horn, Adams, 1966
3,5	Зависимость поставки от скорости спрединга (Fe+Mn)/Al = 23+ скорость спрединга x 0,233	Boström, Peterson, 1969; Boström, 1973
0,7–7,2 среднее 1,4	По геохимическим балансам (несколько модификаций)	Ederfield, 1976
0,7	По гидротермальным потокам	Lyle, 1976; Bender et al., 1977
4–10	По отношению Mn/тепловой поток = (0,5–3,9) · 10 ⁻⁹ моль/кал.	Corliss et al., 1979
0,51	По подводному выветриванию базальтов	Staudigel, Hart, 1983
1,6–1,9	По составу и абсолютным массам металлоносных осадков	Лисицын, 1983

В Атлантическом океане исследуются такие крупные гидротермальные проявления как ТАГ (Atlantic Geotravers), Брокс и Публейк Пит и др. Как показал Ю.А. Богданов [1997], с ними связаны крупные залежи полиметаллических руд.

В Тихом океане особенно много гидротермальных проявлений установлено в пределах Восточно-Тихоокеанского поднятия. В южной его части известны источники гидротерм в пределах 17°25', 18°55', 18°26' ю. ш., в северной – на 23°21', 21°, 13°, 11° с. ш. Много источников обнаружено в пределах хребта Хуан-де-Фука и хр. Эксплорер и, как упоминалось ранее, в хр. Галапагосс.

Материалы по гидротермальным процессам в океанах можно найти в работах А.П. Лисицына [1978], Ю.А. Богданова [1965, 1996], Н.С. Бортникова и др. [1993], Д.В. Гричука [1992], Е.Г. Гурвича [1992], О.Г. Сорохтина [1979], Y.L. Bischoff et al. [1979], A.C. Cambell [1991], J.M. Edmond et al. [1990], P.H. James et al. [1995], M.C. Motte, H.D. Holland [1978] и др. Общие вопросы геотектоники, петрографии, рудообразования и геохимии можно найти в очень полных работах Ю.М. Пушаровского, Б.П. Золотарева, А.О. Мазаровича, В.Б. Курносова, И.Ф. Габлиной и др.

Характерно, что подводные гидротермы чаще всего проявляют себя как курящиеся сопки. Их принято делить на «черные» и «белые» курильщики. Различие плюмов и дымов заключается в том, что в «черных» соп-

ках преобладают взвешенные частицы сульфидов, тогда как в «белых» ведущих компонентами являются кремнезем и алюмосиликаты.

Как правило, скорость высачивания горячих вод из трещин в базальтах колеблется от 30 до 240 см/с, температура растворов – от 37 до 385 °С; обе константы связаны со спредингом материнских разломов и плит. При усилении раздвигания составляющих горной системы, скорость движения гидротермальных вод и их температура возрастают.

Механизм формирования гидротермальных вод довольно прост. Ювенильные воды, связанные с магматогенным процессом, принимают, по-видимому, довольно малое участие в процессе; основное явление – рециклинг океанических вод, которые по трещинной системе в базальтах опускаются на глубины 1,5–3 км, нагреваются за счет магматического очага, взаимодействуют с базальтами и, существенно изменяя свой состав, выдавливаются в рифтовой зоне поднятия.

В этом процессе щелочные воды океана взаимодействуют с горячими базальтами и образуют кислые растворы, существенно обогащенные растворенными металлами. Это хорошо видно в табл. 7.6, характеризующей состав гидротермальных вод Восточно-Тихоокеанского поднятия. К приведенным данным следует добавить, что помимо Fe и Mn в гидротермах накапливаются Cu, Zn, Pb, Co, Ag, Ni, TR и др. элементы, причем многие из них образуют сульфиды.

Общее количество океанской воды, участвующей в рециклинге, определить довольно сложно. Дело заключается в том, что базальты характеризуются слабой проницаемостью, и интенсивность процесса зависит от степени их трещиноватости. Поэтому, несмотря на крупную масштабность спрединга Мировой рифтовой системы в океанах, количество вовлекающейся в этот процесс воды определяется весьма приблизительно. Т. Волери и И. Слип [Wolery, Sleep, 1976] определяют эту величину в $(1,3+9) \cdot 10^{14}$ кг, Х. Холленд – $(1,5+0,4) \cdot 10^{14}$ кг. При этом последний автор, определивший масштабы циркуляции вод на основе изотопии, в заключительной главе пишет: «...Данные этого раздела нельзя считать достаточно удовлетворительными» и далее: «...разброс результатов анализов велик и эти данные мало информативны для определения интенсивности взаимодействия базальтов с океанской водой» [Холланд, 1989, с. 259]. Для сравнения напомним, что масса воды в гидросфере, по последним данным В.И. Коваленко с соавторами [2002], составляет $1357,9 \cdot 10^{18}$ кг (табл. 7.7).

Измеренная скорость гидротермальных потоков в проявлениях Тихого океана определяется в 327–400 см/с, хотя в пределах других хребтов она колеблется от 30 до 240 см/с. По мере того, как гидротермы смешиваются с океанской водой, скорость движения растворов быстро падает, одновременно осуществляется разбавление концентраций, и происходят разнообразные реакции растворения, окисления и десульфатизации.

Общеизвестно, что во всех этих процессах большую роль играют плотность океанической воды, ее состав, содержание кислорода и другие свойства и особенности.

Таблица 7.6. Состав гидротермальных растворов в восточной части Тихого океана [Гурвич, 1998]

Район	Температура, °С	pH	Cl	Na	K	Ca	H ₂ S	Fe	Mn
ВТП, 21° с. ш.	273–355	3,3–3,8	18,2	10,5	0,95	0,69	247	122	27
ВТП, 13° с. ш.	354–380	3,1–3,3	26,0	13,2	1,14	2,11	177	88	32
ВТП, 11° с. ш.	347	3,1–3,7	18,8	10,3	1,09	0,91	279	420	51
ВТП, 17°25′ ю. ш.	300–349	3,6–3,1	9,1	4,8	0,38	0,35	284	192	45
ВТП, 18°15′ ю. ш.	>300	3,25	30,5	15,7	0,80	1,90	291	117	27
ВТП, 18°16′ ю. ш.	>210–310	3,0–3,1	6,7	3,9	0,15	0,29	850	693	96
Хребет Хуан-де-Фука 44° с. ш.	224–285	3,2	34,7	17,2	1,75	3,45	124	124	196
Хребет Хуан-де-Фука 45° с. ш.	224–332 136–328	2,2–3,1	32,8	16,7	1,70 0,70	3,2 1,10	102 460	971 370	100 23
Хребет Хуан-де-Фука г. Осевая	37	3,5–4,4	18,8	7,6		0,96	180	5,5	24
Хребет Хуан-де-Фука ASHES	283–328		15,7	11,1	0,74	1,26		2,2	43
Хребет Эксплорер	25–306	4,6	20,4		1,78	2,30	64	1,2	16
Галапагосский хребет	360–366		16,4	8,7	0,73	1,34	327		33

Примечание. Величины содержания Cl, Na, K, Ca даны в г/кг, содержание H₂S, Fe, Mn – мг/кг.

Таблица 7.7. Содержание воды в земной коре и гидросфере [Коваленко и др., 2002]

Осадки, оболочки	Содержание H ₂ O масса, %	Масса H ₂ O в 10 ²¹ г
Континентальный блок		
Осадочная оболочка	7,76	195,02
Гранитно-метаморфическая оболочка	1,17	95,00
Континентальная кора	1,30	290,02
Океанический блок		
1-ый осадочный	11,4	20,49
2-ой вулканический	0,69	7,25
3-ий базальтовый	0,69	33,88
Океаническая кора	1,00	61,62
Отложения в целом		
Земная кора (в целом)	1,24	351,64
Гидросфера	9651	1357,3
Земная кора-гидросфера	5,73	1709,6

Следует напомнить, что как показал В.Н. Степанов [1983], плотность океанической воды заметно меняется по вертикали; в некоторых местах слои с разной плотностью чередуются, тогда как в других – слоистость разрушается вследствие действия надводных и подводных течений и конвекции. Примером может служить диаграмма изменения плотности воды в вертикальном разрезе Атлантического океана [Куприн, 2014], приведенная на рис. 7.5. Не вызывает сомнения, что чередование более плотных и менее

плотных слоев океанской воды вызывает изменения в содержании растворенного кислорода.

Как бы то ни было, но именно благодаря плотностной стратификации вод над гидротермальным источником формируется плюм, или пластообразное скопление взвешенных частиц. Механизм его формирования, как показал Ю.А. Богданов [1996], полностью определяется скоростью спрединга (рис. 7.6.) На рисунке видно, что локализация плюма над уровнем выхода гидротерм на дно океана прямо связана с размерами спрединга, тогда как форма плюма (линзовидная или пластообразная) определяется характером плотностной стратификации водной массы.

Физико-химические процессы, происходящие внутри плюма, представляют огромный интерес; они были описаны в работах Ю.А. Богданова [1966], [Bogdanov et al.,1977], В.Б. Курносова [1996], Е.Г. Гурвича [1998], а также Р.А. Rona [1980]; Р.А. Rona, L. Widenfalk, K. Boström [1987]; Н. Backer et al. [1985]; К. Boström, С. Fisdur [1974]; и др.

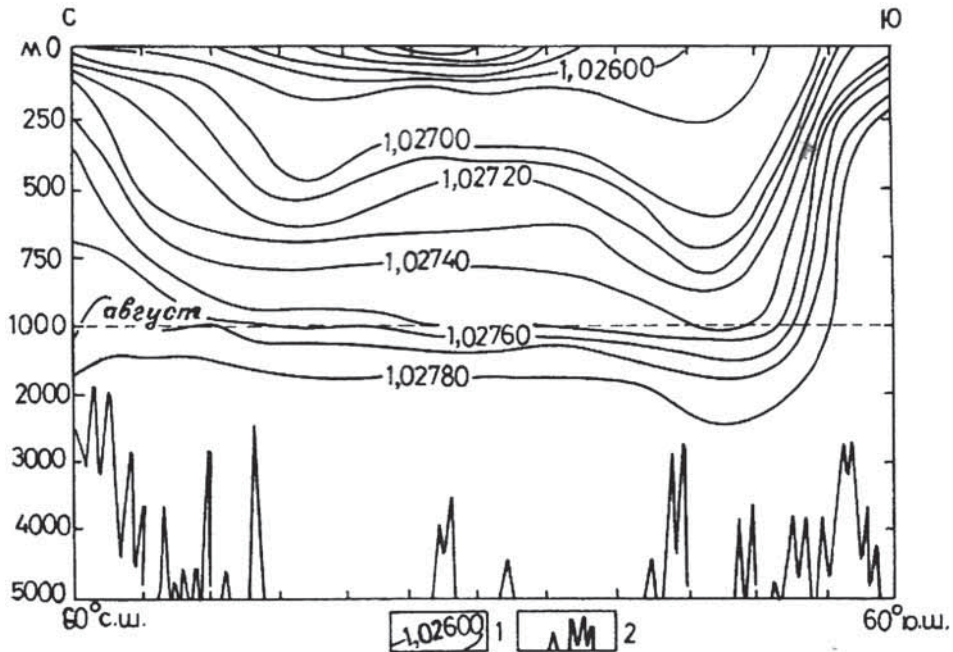


Рис. 7.5. Распределение плотности воды в вертикальном разрезе Атлантического океана при движении с севера на юг [Куприн, 2014]

1 – линии равной плотности и их абсолютные значения; 2 – рельеф донной поверхности

Горячие кислые гидротермальные растворы привносят в пределы плюма большое количество сульфидов (пирит, халькопирит, сфалерит, марказит, пирротин), аморфный SiO_2 , оксигидроксиды Fe и Mn, а также разнообразные силикаты и алюмосиликаты. В области плюма происходит смешение кислых горячих гидротермальных вод, несущих много взвешенных и рас-

творенных металлов, с щелочными холодными водами океана, обогащенными кислородом.

Внутри плюмов возникает зона геохимических противоречий, в которой осуществляются грандиозные процессы переработки привнесенного материала и его дифференциации.

Скорость растворения различных сульфидов, по данным P.A. Feely et al. [1990], зависит от их состава и размерности частиц. Так, например, частицы халькопирита размерностью 2 мкм растворяются за 954 дня, тогда как для растворения частиц в 100 мкм требуется 132 года. Частицы пирротина в 2 мкм полностью растворяются за 11 дней, тогда как обломки в 100 мкм – за 1,5 года.

В целом крупные обломки сульфидов и сульфатов концентрируются в нижних частях и в центральной части плюма, тогда как полурасстворенные частицы начинают преобладать в верхних частях и на периферии облака; реализуется размерная дифференциация материала.

Скопления сульфидов у устья гидротермальных выходов на дно подвергаются воздействию суспензионных потоков и водных течений; в результате сульфидный шлейф растягивается по дну вблизи устьев гидротерм и как это показано на рис. 7.7 [Богданов, 1997], окаймляя область разгрузки. Выше, над выходом гидротермальных растворов, располагается зона взвешенных сульфидов, а над нею – зона распространения силикатов, сульфатов и аморфного кремнезема.

Разрез плюма венчает зона развития гидроксидов железа и марганца. В зависимости от химического состава гидротермального притока, содержание металлов здесь изменяется: Mn от 11,2–876 мг/кг и Fe от 8 до 196 мг/кг (данные по Восточно-Тихоокеанскому поднятию). Формы нахождения этих металлов варьируют достаточно широко, от Fe^{+2} и Mn^{+2} до Fe^{+3} и Mn^{+4} , причем высшие формы окисления образуют здесь коллоидные формы.

Окисление металлов здесь реализуется хемогенно-биогенным способом. По данным S.M. Bromfield, D.J. David [1976]; R.A. Rosson, K.H. Nelson [1982]; H.L. Ehrlich [1983, 1985] и многих других исследователей, в водах плюма развиваются бактерии родов *Crenotrix polyspora*, *Lenothrix ochracea*, *Crenothrix* sp. и др., способных окислять и осаждать Mn и Fe. В результате внутри плюма формируются коллоидные формы гидроксидов, т. е. осуществляется процесс, сходный с зарождением марганцевых конкреций в абиссальной части океана.

Марганец (Mn^{+2}) окисляется до четырехвалентного состояния (Mn^{+4}), образует отрицательно заряженные коллоидные флоккулы. Железо, окисляясь до Fe^{+3} , также переходит в коллоидную, но положительно заряженную фазу. При столкновении этих двух фаз формируются железо-марганцевые образования, господствующие в нижних частях облачного плюма.

Сложность процессов, происходящих в «подвешенном» плюме, воспроизводит диаграмма на рис. 7.8, на которой приведена схема поведения Mn и Fe в «лежачем» плюме впадины Атлантис II в Красном море [Бутузова, 2003]. Очевидно, что образование высших окислов Mn^{+4} соседствует с распространением Mn^{+2} и Fe^{+2} .

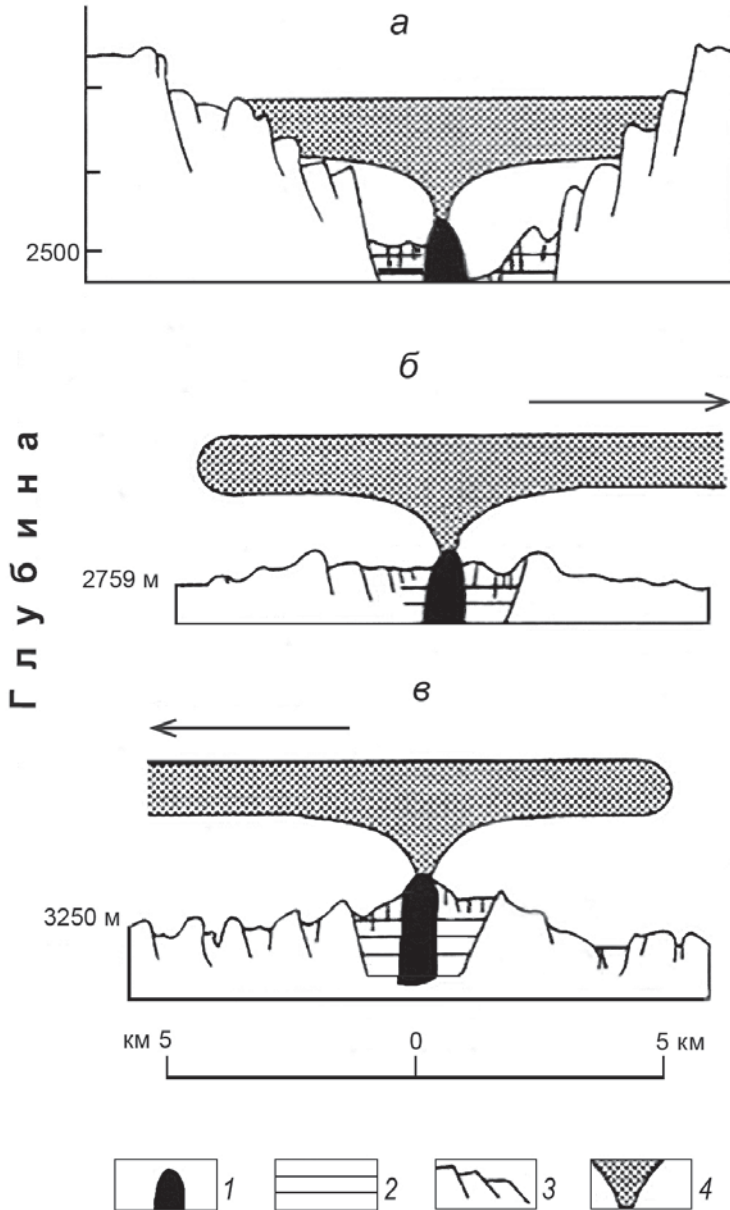


Рис. 7.6. Форма центральных частей плюмов в зависимости скорости спрединга центральных разломов [Богданов, 1996]

а – Срединно-Атлантический рифт, 27° с. ш.; $V = 2,5$ см/год; б – Восточно-Тихоокеанское поднятие, 21° с. ш.; $V = 6$ см/год; в – то же, 35° ю. ш., $V = 15$ см/год
 1 – неовулканическая зона; 2 – внутренний рифт с условиями растяжения; 3 – зона сбросообразования; 4 – гидротермальный плюм. Стрелки показывают возможное направление подводных течений

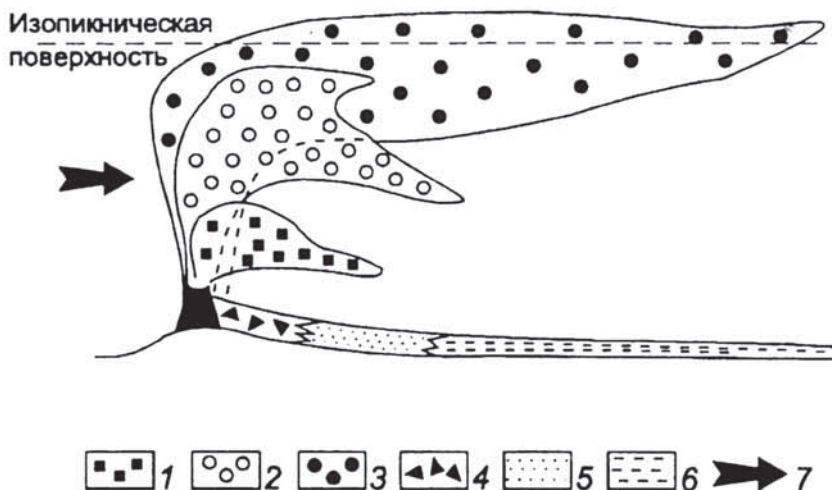


Рис. 7.7. Зональность распределения гидротермального материала в плуме и металлонесных осадках [Богданов, 1996]

1 – преобладающие сульфиды (пирит, перротин, сфалерит, халькопирит); 2 – сульфаты, аморфный кремнезем, редкие сульфиды; 3 – оксигидроксиды железа и марганца; 4 – грубозернистые продукты разрушения гидротермальной постройки; 5 – сульфидосодержащие (часто окисленные) металлонесные осадки; 6 – «нормальные» металлонесные осадки с гидроксидами Fe и Mn; 7 – направление донных течений

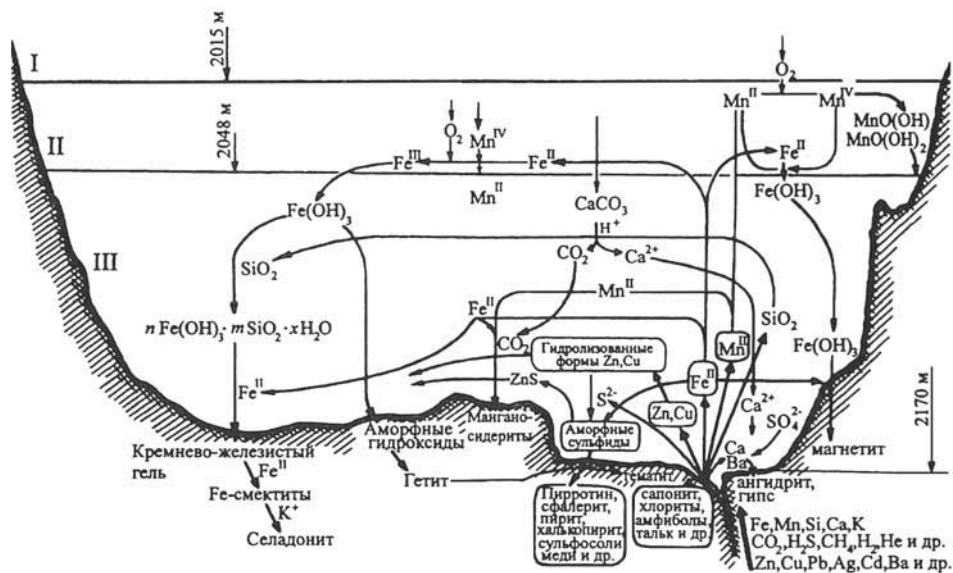


Рис. 7.8. Схема основных минералообразующих процессов во впадине Атлантик II Красного моря [Бузузова, 1998]

I – морская вода; II, III – верхний и нижний слой рассолов

В целом, тяжелые коллоиды оксигидроксидов Mn и Fe опускаются в нижнюю часть верхней зоны плюма, и именно здесь периодически возникают вертикальные потоки оксигидратов, направленные сверху вниз, ко дну водоема. Эти потоки являются главной причиной формирования металлоносных осадков в районах, прилегающих к срединным поднятиям океанов.

Металлоносные осадки океанов были исследованы и описаны в работах К. Böstrom, A.N. Peterson [1969], C.Von der Borch, R.W. Rex [1970], Д. Кронена [1982], П. Рона [1986], Г.Н. Батурина [1993], А.П. Лисицына и др. [1987, 1990], Г.Ю. Бутузовой [1998, 2003], Н.М. Страхова [1974, 1976, 1979], Е.Г. Гурвича [1998] и многих других авторов.

Изучение показало, что они представляют собой полигенетические образования. Основой являются глубоководные океанские фации разного состава – выше уровня карбонатной компенсации распространены кокколитовые илы с разнообразными остатками карбонатного планктона. Ниже УКК – глинистые илы, кремнистые и эдафогенные образования. Среди глин преобладают монтмориллонитовые разности.

На эти разнообразные по составу осадки накладывается масса эпигмагматических оксигидроксидов Mn и Fe. Слой этой слабо раскристаллизованной массы местами содержит марганцево-железистые конкреции, очень похожие на марганцево-железистые конкреции промышленных залежей, однако они уступают последним по размерам и степени окристаллизованности слагающего их материала. В целом, металлическая часть металлоносных осадков отличается от подстилающих пелагических отложений океана большей степенью незавершенности стадий литогенеза.

Как показал Е.Г. Гурвич [1998] (табл. 7.8), годовое поступление металлов из гидротерм в металлоносные осадки колеблется в широких пределах. Если сравнить массу металлов в фоновых осадках региона и в металлоносных отложениях, то в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия картина будет следующая.

Максимальные количества железа и марганца имеют в металлоносных осадках в основном гидротермальное происхождение, в них также существенно повышены содержания Ni, Co, Pb, Li и Rb, а также редких земель. Все остальные редкие химические элементы, по-видимому, накапливаются за счет привноса их с суши или поступают в металлоносные осадки из океанических вод. Кроме элементов, охарактеризованных в табл. 7.8, гидротермальное происхождение устанавливается в поведении Si, В и отчасти Al.

Любопытно, что металлоносные осадки в районах, прилегающих к Восточно-Тихоокеанскому поднятию, имеют очень широкое распространение. Даже в южной впадине района Кларион-Клиппертон, которая обсуждалась нами в предыдущей главе, были встречены эпелагические глины, существенно обогащенные Fe и Mn и содержащие мелкие железомарганцевые конкреции.

Таблица 7.8. Сопоставление накопления химических элементов в металлоносных осадках юго-восточной части Тихого океана и их гидротермальной поставки (т/год), по Е.В. Гурвичу [1998]

Элемент	Общее накопление	Фоновое накопление	Избыточное накопление	Гидротермальная поставка
Fe	680 000	13 000	55 000	55 000
Mn	200 000	20 000	18 000	18 000
Ga	40	40	0	?
Cr	190	110	19	?
Th	20	18	2	?
Li	130	100	30	900
Rb	130	100	30	16 000
B	850	560	290	?
Sc	105	47	58	3,1
TR	2508	717	1791	1791
Zn	1600	360	1140	2 000
Sb	48	9	37	4
Pb	620	90	530	190
V	1700	200	1500	72
Ni	3300	300	3000	220
Co	880	70	810	24
Cr	1200	300	3900	4500
Cu	69	0,9	60	24

Обращает на себя внимание удивительное сходство в химическом составе конкреций промышленных залежей района Кларифон-Клипертон и металлоносных осадков. Они охарактеризованы в табл. 7.9, из которой видно, что и в марганцево-железистых конкрециях, и в металлоносных осадках наиболее заметно накапливаются оба ведущих металла. Помимо них, в числе накапливающихся металлов Co, Cr, Y(TR) и Ag, в конкрециях отмечены также скопления V, Se, Ni, Cu и Sr.

В целом наблюдается удивительное сходство в составе тех и других образований. Представляется, что такое сходство не случайно.

К сожалению, в большинстве работ, посвященных геохимии плюмов, мало внимания уделяется верхней границе гидротермального облака. Между тем, именно на верхней границе плюма могут осуществляться процессы миграции многих химических элементов.

Прежде всего, следует отметить, что в верхней части гидротермального облака накапливаются мельчайшие частицы сульфидов. Кроме того, здесь, несомненно, присутствуют Fe^{+2} и Mn^{+2} и другие миграционно-способные формы малых элементов – Ni^{+2} , Cu^{+2} и др.

Пластообразная форма гидротермальных плюмов, описанных в работах А.П. Лисицына и др. [1990]; Rona et al. [1993]; R.P. Lowell, J.D. Germanovich [1997]; Ю.А. Богданова [1997] и др., обусловлена стратификацией океанических вод, в которых чередуются плотные слои, обедненные кислородом, и более легкие слои, богатые кислородом. Очевидно, что верхнее ограничение плюма связано с переходом менее плотных кислородсодержащих вод в более плотные слои обедненных кислородом океанских вод.

Таблица 7.9. Сравнение средних содержаний металлов в марганцево-железистых конкрециях и металлоносных осадках (г/т) юго-восточной части Тихого океана [Скорнякова и др., 1964; Гурвич, 1998]

Элемент	Среднее содержание в марганцево-железистых конкрециях	Среднее содержание в металлических осадках	Среднее содержание в осадочных породах
Fe	14,0	16,85	3,33
Mn	24,2	15,19	6,7
Co	0,014	0,0218	0,002
V	0,094	0,0428	0,0013
Sc	0,063	–	0,01
Cr	0,001	0,029	0,01
Ni	0,99	0,0826	0,995
Cu	1,6	0,1041	0,0057
Ga	0,001	0,0010	0,003
Zn	–	–	0,008
Y	0,0016	0,0260	0,001
Sr	09,08	–	0,045
Mo	0,52	0,0043	0,02
Ag	0,0003	0,0532	0,0001

О том, что плотностная стратификация океанских вод тесно связана с их окислительной способностью, свидетельствуют наблюдения О.И. Андреева, Б.Г. Бронштейна, Л.И. Аникеевой и др. [1989], которые установили распространение железо-марганцевых корок в пределах горы Неккар (северо-западная часть Тихого океана). Оказалось, что корконосные интервалы тесно связаны с определенными глубинами. В схеме распространения корок интервал глубин подразделяется следующим образом: <1000 м; 1000–2000 м (max); 2000–2200 м; 2300–2500 м; 2700–3000 м. Можно предполагать, что эти интервалы глубин отражают положение пластов вод, обогащенных кислородом, что отражается в распределении железо-марганцевых корок в пределах г. Неккар.

Возвращаясь к положению плюмов, можно предположить, что плюм формируется в слое менее плотных и менее богатых кислородом вод; тогда как слой относительно более плотных слабо окисленных вод, ограничивает гидротермальные «облака» сверху.

С другой стороны, хорошо известно, что именно на верхней границе гидротермальных плюмов концентрируются самые тонкие фракции сульфидов, являющиеся результатом фазовой дифференциации гидротермального материала. Здесь же накапливаются двухвалентные подвижные формы Fe и Mn, избежавшие химического и микробиологического окисления, а также недоокисленные формы малых элементов (Co, Ni, Cu и др.).

Можно предположить, что весь этот «реликтовый» материал плюма легко выходит за его пределы и перемещается внутри слоев относительно более плотных вод.

Эта стратификация нарушается системами течений, в пределах антициклональных конвергенций, где создаются оптимальные условия для конкрециообразования, происходит окисление миграционноспособных форм, формируются в коллоидные сгустки, которые в конечном итоге принимают участие в процессах океанского конкрециообразования, довольно полно описанного нами ранее. Таким образом, предположение Н.С. Скорняковой и И.О. Мурдмаа об участии гидротермального материала в образовании океанских марганцево-железистых конкреций Тихого океана, как мне кажется, полностью подтверждается.

Выводы

1. В настоящее время на континентах Земли известно 850 действующих вулканов, причем 350 из них активны, а остальные пребывают на сольфатарной стадии. Во время извержения вулканов из жерл поступают на поверхность глыбы пород, лапилли и вулканический пепел, раскаленные массы, газовые эманации (фумаролы и сольфатары) и гидротермы. В процессе формирования руд Fe и Mn определяющая роль принадлежит гидротермам. Реализация рудного процесса тесно связана с климатической зональностью планеты.

2. В морях и океанах вулканический процесс сосредоточен в трансформных разломах срединных хребтов. Общее количество подводных вулканов достигает 808; они часто осложнены гидротермальными процессами. В океанах так же, как и на суше, гидротермы являются главными поставщиками Fe и Mn. Общая масса гидротермального привноса несколько уступает массе, поступающей с суши, но имеет большое значение в геохимии океанических вод.

3. Спрединг является главной причиной формирования гидротермальных систем. Раздвижение базальтового основания и формирование зон трещиноватости приводят к тому, что океанские воды проникают глубоко в зону магматического очага, нагреваются и извлекают из магматических образований SiO_2 , силикаты, сульфиды железа и окислы марганца. Обогащенные металлами горячие воды поднимаются снизу–вверх, причем скорость их продвижения определяется скоростью спрединга. Гидротермальные растворы, обогащенные кремнеземом и сульфидами, высачиваются в полном соответствии со скоростью спрединга; образуются многочисленные гидротермальные проявления, число которых в трех океанах превышает 1000.

4. Над системой разломов образуются плюмы – подводные «облака», состоящие преимущественно из сульфидов – в случае «черных» курильщиков, из силикатов и кремнезема – в случае «белых» курильщиков. Форма плюмов хорошо вписывается в слоистую структуру (плотностная стратификация) океанических вод: плюмы ограничены по вертикали и вытянуты вдоль горизонтальных слоев.

5. Поскольку плюм распространяется вдоль слоев вод, обогащенных кислородом, в пределах плюма активизируются процессы окисления сульфидов и двухвалентных металлов. Особенно важную роль играют металлоокисляющие бактерии; они не только окисляют Fe^{+2} и Mn^{+2} до Fe^{+3} и Mn^{+3} , но и создают коллоидные группировки, соединяющиеся с флоккулами, образованными оксигидроксидами металлов.

6. В результате этих сложных процессов размерность сульфидов уменьшается, а растущие гидроксидные флоккулы опускаются в нижнюю часть плюма. Осуществляется дифференциация материала по размерности образующихся частиц.

7. Из нижней части плюма, где концентрируются грубые частицы, часто осаждаются обогащенный металлами осадочный материал, выпадающий в виде потоков, или своеобразных « дождей » коллоидных флоккул, обогащающих глубоководные осадки Mn и Fe . Так образуются т. н. металлоносные осадки, описанные в работах Н.М. Страхова, Г.Ю. Бутузовой, Ю.А. Богданова, Е.Г. Гурвича, А.П. Лисицына и других исследователей.

8. В верхней части плюма скапливаются мелкие частицы сульфидов, сохранившиеся от окисления, а также растворенные двухвалентные формы, Fe и Mn , не подвергшиеся действию окислительных процессов. Эти компоненты могут перемещаться в более плотные бескислородные слои океанической воды, перекрывающие сверху слои, обогащенные растворенным кислородом, и мигрировать в этой среде на некоторые расстояния.

9. На тех участках, где плотностная стратификация вод прерывается, формируются вертикальные тоннели обогащенных кислородом вод (центры глобальных циклональных круговоротов); в них происходит образование коллоидных марганцево-железистых стяжений при окислении металлов, привнесенных с континентов. Гидротермальный материал (Mn , Fe и др.) здесь окисляется, пополняя коллоидную фракцию, и также образует флоккулы и микростяжения, которые затем участвуют в росте марганцево-железистых конкреций (онколитов).

ГЛАВА 8. ОБЩАЯ СХЕМА ПОВЕДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ РУД

В предыдущих главах мы показали, что несовершенство методики исследования коллоидных систем в морской и океанской среде делает их поведение сложным для понимания. Действительно, если вслед за химиками и минералогами считать, что большинство коллоидно-дисперсных систем складывается частицами размером в 3–100 нм (миллимикрон), а грубодисперсные системы складываются частицами, слегка превышающими 100 нм, то становится очевидно, что подавляющее большинство этих образований выпадает из сферы геохимических наблюдений. Они не видны в обычном микроскопе и, проходя сквозь грубые фильтры (размеры отверстий от 2,0–2,5 мкм в диаметре), смешиваются с истинными растворами.

В связи с таким положением дел следует сосредоточиться не на самих взвесьях, а на продуктах их коагуляции – флоккулах, оолитах, онколитах, конкрециях, стяжениях, а также железо-марганцевых корках и железо-марганцевых матах.

Следует подчеркнуть, что железо-марганцевые образования коллоидного происхождения накапливаются в разных фациальных обстановках, но всегда на рубеже восстановительных и окислительных сред. Иначе говоря, их формирование всегда происходит в связи с восстановительно-окислительным геохимическим барьером.

Как известно, понятие о геохимических барьерах предложено А.И. Перельманом [Перельман, 1965, 1972, 1979].

Прообразом геохимического барьера послужила модель эпигенетического ураново-редкометального месторождения, сформированного вадозными водами в карбонатных палеогеновых отложениях Ферганской долины, на рубеже процессов окисления и восстановления. Модель была построена и детально изучена в работах А.И. Германова, А.К. Лисицына, В.Н. Холодова, Г.В. Комаровой, И.А. Кондратьева, Е.М. Шмариовича, Е.А. Головина, И.Г. Печенкина и др.

В модели выделялись три составляющих. В приповерхностной зоне ее основой является направленный поток кислородосодержащих вод, переносящих массу растворенных рудных химических элементов (U^{+6} , Mo^{+6} , Se^{+6} , Re^{+7} и др.). Этот массоперенос является главным «стержнем» модели барьера, его основой. Второй элемент модели – обязательная окислительно-восстановительная граница, на которой изменяется валентность химических элементов растворов, а жидкая фаза превращается в твердую и осаждается. Наконец, третья составляющая барьера – восстановительная зона фиксации и концентрации выпадающих из раствора химических элементов. Здесь формируется ураново-редкометальное рудное

тело, по форме напоминающее полумесяц, обращенный своими концами по восстанию пласта.

В целом окислительно-восстановительные барьеры не только контролируют процессы гипергенного оруденения, но и позволяют теоретически разработать механизм гипергенного эпигенетического рудообразования.

В отличие от континентальных эпигенетических месторождений, скопления железо-марганцевых морских и океанских конкреций тоже образуются на геохимических барьерах, однако, строение и особенности этих барьеров существенно отличаются от строения континентальных барьерных зон. Действительно, в морях и океанах мы имеем дело с восстановительно-окислительными геохимическими барьерами, которые контролируют скопления или образования конкреционных руд; и здесь геохимические зоны рудообразования меняются местами. Наиболее активной становится восстановительная обстановка, в которой двухвалентные металлы (Fe^{+2} и Mn^{+2}) приобретают огромную подвижность. На рубеже восстановительной и окислительной сред оба металла теряют свою подвижность и концентрируются, отражая формирование и коагуляцию коллоидов. Этот процесс протекает не чисто химически; в коллоидообразовании на границе восстановительной и окислительной обстановок принимают участие металлоосаждающие бактерии. К ним принадлежат нитчатые бактерии *Gallionella*, *Leptothrix ochracea*, *Toxotrix* и др. Особое место занимают одноклеточные кокковидные *Siderococcus limoniticus*, некоторые виды *Blastocaulis* и др. Среди них выделяются марганец-накапливающие *Metallogenia personatus*, *Kusnerovia limoniticus* и др.

Таким сложным путем в геохимической обстановке морей и океанов формируются зоны концентрации металлов и образования скоплений марганца и железа.

Геохимические барьеры очень широко распространены в современных морских и океанских водоемах. Среди них выделяются барьерные зоны река-море, барьерные зоны прибрежных диагенетических преобразований, барьеры краевых (маргинальных) фильтров и абиссальных частей морских и океанских водоемов, барьеры гидротермальных плюмов, барьеры гайотов и железо-марганцевых матов, барьеры гидротермальных источников и железо-марганцевых корок.

Барьеры дельт и эстуариев рек детально исследовали и разработали Н.М. Страхов [1954], а также В.В. Гордеев [1983, 2012 и др.].

Действительно, на этом рубеже на границе суши и моря происходят самые важные геохимические процессы.

Общеизвестно, что в разных системах Земли железо и марганец мигрируют во взвеси. Об этом свидетельствует оценка миграции этих элементов в общем речном стоке, выполненная В.В. Гордеевым (2012); она приведена в таблице 8.1.

Нетрудно увидеть, что доля взвешенного железа в процессах миграции достигает 99,7%, а доля марганца – 98,2%.

Таблица 8.1. Распределение железа и марганца в общем речном стоке в океан

Элемент	Среднее содержание			Речной сток		Доля стока во взвеси к общему стоку, %
	Взвесь, %	Взвесь, мг/л	Раствор, мг/л	Во взвеси, (млн т /год)	В растворе (млн т /год)	
Fe	5,03	23,1	00,066	935	2,66	99,7
Mn	0,115	0,53	0,034	21,4	0,4	98,2

Железо, содержание которого в речных водах почти на три порядка больше его содержания в океанских водах и которое в речных водах обычно тесно связано с органическим веществом [Виноградов, 1962], при смешении речных и морских вод ведет себя консервативно и быстро выпадает из путей миграции. По данным В.В. Гордеева [2012], когда соленость разбавленных вод приближается к 15%, его потери достигают 95%.

Значительно сложнее поведение марганца. Большая его часть в океанской воде сосредоточена во фракциях низкого молекулярного веса, и потери его в эстуариях значительно ниже потерь железа. Поэтому в ряде случаев этот элемент ведет себя не консервативно, т. е. отклоняется от линии смешения солености вод.

В.В. Гордеев [2012] называет 5 причин, определяющих поведение Mn в зоне смешения вод:

1) влияние солености при смешении вод; 2) редокс-процессы, приводящие к осаждению или растворению металла; 3) диффузия Mn из иловых вод; 4) сорбционные процессы на границе раздела взвесь/вода; 5) флокуляция в составе Fe-органических коллоидов.

Однако мне кажется наиболее вероятным объяснение этой особенности, вытекающее из построений К. Краускопфа [Краускопф, 1953], который писал: «... данные доказывают, что природные соединения железа всегда менее растворимы, чем соответствующие соединения марганца, и что ион закисного железа легче окисляется при любых природных условиях рН-Eh, чем ион двухвалентного марганца. Таким образом, неорганические процессы должны всегда раньше осаждают железо, а затем марганец из раствора, содержащего оба металла, при условии, если отношение Mn/Fe не очень велико» [Краускопф, 1953, с. 259].

Из приведенной цитаты следует, что неконсервативное поведение марганца в зоне смешения вод наиболее просто объясняется дефицитом кислорода в водах зоны смешения.

Как бы то ни было, но геохимический барьер река-море играет определяющую роль в формировании солевого состава морских и океанских вод. Более того, в дельтах рек часто возникают рудопроявления железомарганцевых руд. Они были описаны в работах Н.М. Страхова (1947), В.В. Калиненко, К.В. Шумихина, А.И. Гусарова (1967), Р.П. Рахманова (1967), Н.М. Страхова и др. (1969), Л.Н. Формозовой (1959) и др.

Вторым очень распространенным геохимическим барьером являются осадки прибрежных районов, в которых концентрируется органическое вещество, они перекрыты последующими отложениями и находятся в

стадии геохимического уравнивания. В свое время их детально исследовали Н.М. Страхов [1957, 1972, 1974, 1976], А.П. Лисицын [1974], а также А.Г. Розанов [1988, 1995]; А.В. Вершинин и А.Г. Розанов [2002]. Очевидно, что современные осадки, отложенные на дне морей и океанов, представляют собой весьма неустойчивую физико-химическую систему, в которой реализуются многие физико-химические и биохимические реакции.

Двигательной силой этих процессов являются: рассеянное органическое вещество, морская и иловая вода, жизнедеятельность организмов (моллюсков, бактерий, вирусов и др.) организмов, разлагающих рассеянное ОВ. Ежегодное поступление рассеянного ОВ с берегов (деятельность рек) поставляет в водоемы Земли ежегодно 372 млн/т рассеянного органического углерода [Гордеев, 2012].

Схематично комплекс редокс-процессов, происходящих в толще прибрежных илов по данным W. Stumm и P. Vaccini [1978], представлены на рисунке 8.1.

Очевидно, что на рис. 8.1 изображена схема микробиологических редокс-процессов [Stumm, Vaccini, 1978]: от процессов окисления на поверхности осадков водоемов до восстановления их при диагенетическом погружении. Величины окислительно-восстановительных потенциалов E_h и pH рассчитаны по значениям свободной энергии Гиббса (ΔG°) для pH 7. Из приведенных данных следует, что Fe и Mn в диагенетически преобразующихся пластах осадка под действием разлагающегося органического вещества восстанавливаются до Mn^{+2} и Fe^{+2} , приобретают миграционную способность и выносятся на поверхность осадков, где окисляются и фиксируются в виде гидроксидов.

Перемещение потоков этих металлов к поверхности осадков было зафиксировано с помощью лендеров и боксов, установленных в прибрежных частях шельфа Черного моря, Белого моря и Атлантического океана. Окисление и фиксация шестивалентного Mn и четырехвалентного железа происходят с участием металлофиксирующих бактерий и таким образом эти организмы завершают формирование прибрежных онколитов – конкреций в прибрежных обстановках. Здесь окислительно-восстановительный барьер работает в полную силу.

Следует подчеркнуть, что два типа геохимических барьеров, которые обсуждались выше, принадлежат к одной и той же группе преград, продукция которых фиксируется в непосредственной близости от барьера. Иными словами, скопления конкреций железа и марганца локализуются вблизи от окислительно-восстановительного рубежа, несколько иначе работают другие два следующих типа геохимических барьеров барьеров.

Проявление восстановительно-окислительного барьера установлено в гидротермально-вулканогенных частях морских и океанских водоемов и почти всегда связано с гидротермальными плюмами. Здесь над гидротермальным источником, обусловленным процессами спрединга в срединных океанских поднятиях, в «черных» курильщиках располагаются плюмы сульфидных включений; они представляют собой вынос гидро-

термального материала в океанскую воду – результат разгрузки термальных источников.

Внутри плюма происходят процессы окисления сульфидов кислородом вод; кроме чисто химических процессов здесь реализуются и биохимические явления – масса металлоконцентрирующих бактерий окисляет Fe^{+3} и Mn^{+2} и способствуют образованию оолитов, онколитов и флоккул. Возникают микроконкреции, которые накапливаются у нижней границы плюма, проходят сквозь нее и формируют «коллоидные дожди». Железо-марганцевые сгустки опускаются на дно водоема и смешиваются с глубоководными глинами, скоплениями кремневых раковин радиоларий и диатомей и формируют так называемые «металлоносные осадки» [Богданов, 1997; Гурвич, 1998].

Однако наиболее важным и сложным типом восстановительно-окислительного барьера в морях и океанах является краевая часть маргинального биотического фильтра, подробно описанного в работах А.П. Лисицына [1994], который, собственно, и ввел это понятие в научную литературу.

Маргинальный биотический фильтр располагается в прибрежных частях морей и океанов и представляет собой область развития фито-, зоо- и бактериопланктона. По данным О.И. Кобленц-Мишке, В.В. Волконской и Ю.Г. Кабановой [1970], его распространение тяготеет к шельфовой области океанов и занимает примерно 1/10 часть площади Мирового океана. Это типично сезонное явление и ежегодно поставляет в океаны и моря 25–30 млрд т органического углерода [Романкевич, 1977].

В этой системе от берега вглубь водоема выделяется несколько различных зон, в которых проявляются разные процессы. Фильтр представлен сложным сообществом фитопланктона, зоопланктона и бактериопланктона. По данным Г.А. Заварзина [2003], в него входят организмы разных размеров (в микронах) (табл. 8.2).

Все эти организмы в водной толще образуют систему, или классический треугольник: продуценты-консументы-редуценты. Первые представлены водорослями, входящими в состав фитопланктона, вторые – зоопланктоном, а третьи – вирусами и бактериями.

Бактерии и вирусы интенсивнее всего развиваются в периферических частях планктонных скоплений. Они перерабатывают отмирающее органическое вещество и проводят завершение преобразований зоопланктона, перерабатывая ОВ в коллоидные частицы (пеллеты).

Начальная стадия (рис. 8.1) фильтрации заключается в последовательном удалении из речных и океанских вод продуктов механической взвеси: в осадок поступают сначала наиболее грубые частицы, взвешенные в воде, а затем – песчаные, алевролитовые и глинистые образования. Вода очищается от обломков пород и становится прозрачной.

На следующей стадии из вод выпадают привнесенные и вновь образованные коллоиды – формируется коллоидный нанос. Удаляются глинистые частицы, остатки планктона и бактерий, усиливается вынос свежесформированных флоккул и пеллет, активнее протекают обменные реакции.

В очищенной от примесей воде происходит расцвет фитопланктона. На этой стадии планктон активно извлекает из воды питательные вещества и в первую очередь Fe; организмы окисляют железо и после своей гибели отдают миграционно-способное Fe^{+2} в воду.

Очевидно, что железо с большей эффективностью используется планктоном по сравнению с марганцем. Этот вывод подтверждается расчетами Н.П. Морозова [1983], который доказал, что содержание железа в океаническом планктоне колеблется от 160 до 174 мг/кг сырой массы, тогда как содержание марганца не превышает от 1 до 1,4 мг/кг сырой массы.

Характерно, что в краевой части фильтра зоопланктон совместно с бактериями регулирует рост и развитие фитопланктона. Организмы зоопланктона отфильтровывают частицы биогенного происхождения, «упаковывают» в крупные и мелкие пеллеты и таким образом осаждают их на дно. В этом процессе большую роль играют бактерии и вирусы.

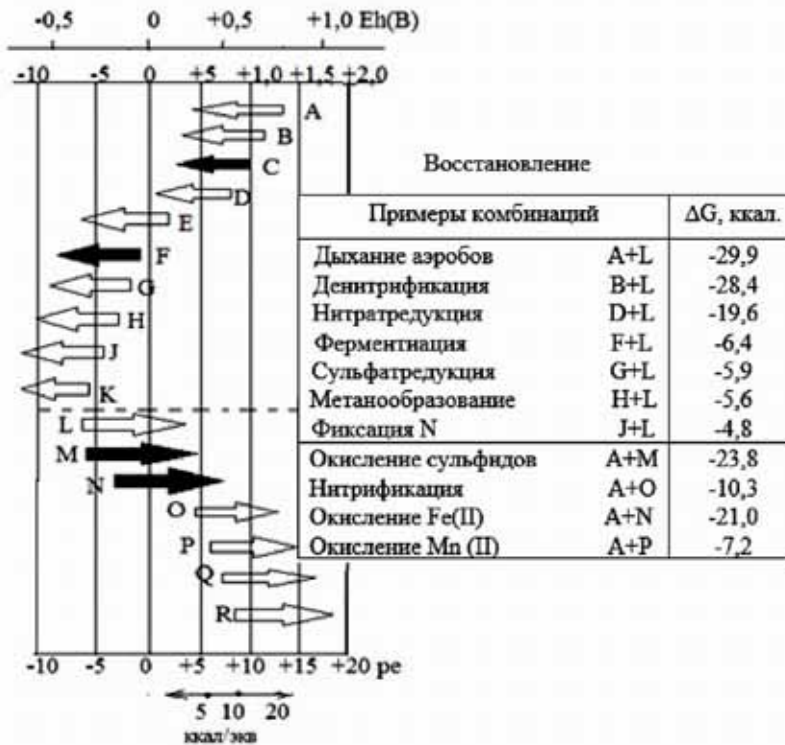


Рис. 8.1. Схема микробиологических редокс-процессов [Stumm, Vaccini, 1978]. Величины окислительно-восстановительных потенциалов Eh и pe рассчитаны из значений свободной энергии Гиббса (ΔG°) для pH 7

A – восстановление O_2 , B – денитрификация, C – окислы $Mn(IV) \rightarrow Mn(II)$, D – нитратредукция, E – окислы $Fe(III) \rightarrow Fe(II)$, F – восстановление органического вещества, G – сульфатредукция, H – метанообразование, J – $N_2 \rightarrow NH_4^+$, K – водородообразование, L – окисление органического вещества, M – $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$, N – окисление $Fe(II)$, O – $NH_4^+ \rightarrow NO_3^-$, P – окисление $Mn(II)$, Q – $N_2 \rightarrow NO_3^-$, R – образование O_2

Таблица 8.2. Размеры особей (мкм) по Г.А. Заварзину [2003]

Бактериопланктон		Планктон			Нектон
Фемто-	Пико-	Нанно-	Микро-	Мезо-	Нектон-
0,02–0,2	0,2–2,0	2,0–20	20–200	200–2000	Вплоть до китов
Вирусы	Бактерии	Фитопланктон		Прото-зоопланктон	

Следует отметить, что в результате деятельности фитопланктона в океанской воде получают большое распространение металлоорганические формы Mn и Fe; кроме того, существенно возрастает в водах формы металлов Mn^{+2} и Fe^{+2} .

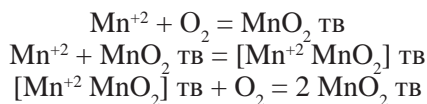
Количественно оценить избирательное извлечение планктоном Fe и Mn можно в таблице 8.3, составленной по материалам Н.П. Морозова [1976], Л.Л. Деминой [1978] и др.

Таблица 8.3. Накопление элементов в планктонных организмах

Район исследования и число проб	Вид планктона	Содержание, в % сухого вещества		Автор, год
		Fe	Mn	
Азовское море (6)	Тотальный планктон	2370	46	Морозов и др., 1976
Восточная часть Тихого океана (17)	Фитопланктон	2000	120	Boström et al., 1974
Северо-Восточная часть Тихого океана (4)	Фитопланктон	640	9	Martin, Knauer, 1973
Центральная часть Индийского океана (3)	Фитопланктон	2140	19	Демина, 1978
Юго-Восточная часть Тихого океана (3)	Тотальный планктон	975	174	Демина, 1978
Центральная часть Индийского океана (8)	Тотальный планктон	1370	18	Демина, 1978

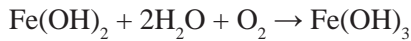
Для нас интересно, что в результате деятельности планктоногенного фильтра, в водах морей и океанов появляется огромное количество Fe^{+2} и Mn^{+2} – хороших мигрантов и потенциальных продуктов сорбции.

В районах, прилегающих к областям маргинального фильтра, осуществляется флокуляция металлов и формирование онкоидных образований (бактериально-хемогенных флокулов, обладающих способностью к самопроизводству и росту). Такие саморазвивающиеся марганцево-железисто-органогенные стяжения образуются в результате двух процессов: окисления Mn^{+2} и Fe^{+2} и перехода их в Mn^{+4} и Fe^{+3} в соответствии с реакциями:



При этом характерно, что соли четырех-, шести- и семивалентного марганца сами по себе являются сильными окислителями в щелочной среде океанических вод. Как было отмечено в предыдущих работах, коллоидные сгустки оксидов марганца несут на себе отрицательный электрохимический заряд.

Окисление Fe^{+2} совершается позднее, в более глубоких частях окислительной зоны. В водной среде реализуется реакция:



т. е. образуется гидроксид железа. Этот процесс завершается образованием флоккул, несущих положительный заряд.

Не вызывает сомнения, что отрицательно заряженные коллоидные частицы марганца легко соединяются с положительно заряженными флоккулами железа, образуя коллоидные сгустки сложного химического состава.

Если судить по результатам недавних электронно-микроскопических исследований Авдониной В.В., Сергеевой Н.В. [2003], Герасименко А.М., Орлеанского Р.К. и Зайцевой Л.В. [2013], Авдониной В.В., Жегалло Е.А., Сергеевой Н.В. [2019], среди бактерио-планктона широко распространены нитевидные и кокковидные формы цианобактерий; они способны формировать колонии (био пленки) и извлекать из океанской воды растворенные Mn и Fe. Как показал Г.А. Заварзин [2003], колонии бактерий, размеры которых не превышают нескольких микрон, представляют собой устойчивую кооперацию микроорганизмов, обладающую всеми свойствами коллоидов. Они несут на себе положительный или отрицательный заряд и легко взаимодействуют с неорганическими коллоидными образованиями.

Соединяясь с марганцево-железистыми флоккулами, они придают последним новое свойство – способность биологического роста. Строго говоря, железо-марганцевые конкреции становятся *онколитами*, т. е. биогенно-хемогенными образованиями.

Этим завершается первый этап формирования глубоководных железо-марганцевых конкреций, генетически связанных с маргинальным биотическим фильтром. Далее наступает вторая стадия их развития – миграция и медленное движение на дно в наиболее глубокой пелагической части океана. Одновременно онколиты надстраивают свои постройки, существенно увеличиваясь в размерах и присоединяя к материнской колонии множество слоев концентров металлов. Одновременно железо-марганцевый материал сорбирует большое количество элементов-примесей.

Соответственно усложняется их состав. В хорошо развитых конкрециях В.В. Авдонин и др. [2019] описывают фрагменты океанских организмов, остатки наннопланктона, фоссилизированные остатки одноклеточных организмов, живших в полостях онколитов и, наконец, бактериальные сообщества строителей онколитов – био пленки, представляющие собой совокупность микроорганизмов, окруженных защитным матриксом, среди которых преобладают остатки нитчатых цианобактерий, «замурованных» в гликокаликс железа и марганца; реже встречаются кокковидные бактерии.

Со всем этим хорошо согласуется сложный состав акцессорных минералов в развитых стяжениях. По-видимому, на своем почти пятикилометровом пути от поверхности океана ко дну микростяжения или конкреции на ранних стадиях своего существования захватывают и включают в себя полиминеральный взвешенный материал.

Из работ В.Н. Иваненкова, В.Н. Виноградова, А.М. Черняковой и О.К. Бордовского вырисовывается общая картина распределения кисло-

рода в океанах. В горизонтальных направлениях отчетливо выявляется его связь с климатической зональностью планеты: количество растворенного в водах кислорода резко возрастает к полюсам и уменьшается к экватору. Эту картину нарушает гидродинамика вод – циркуляционные горизонтальные, поверхностные и глубинные течения легко переносят растворенный в водах кислород и заметно осложняют эти общие закономерности.

Верхняя кислородная зона охватывает глубины от поверхности до 300–500 м. Источниками кислорода в ней являются фитопланктон прибрежной зоны, зимний обмен кислородом между атмосферой и океанской водой, а также морские течения, переносящие O_2 на огромные расстояния вблизи от поверхности, а также при конвективном перемещении вод.

Ниже, на глубинах 500–1500 м располагается слой минимума кислорода, а на больших глубинах в глубоководной части морей и океанов его содержание в водах заметно возрастает. Здесь исследователь сталкивается с плотностной стратификацией вод – чередованием слоев более плотных и менее плотных вод. Как и следует ожидать, менее плотные слои обогащены растворенным кислородом, тогда как более плотные – несколько обеднены.

Вся эта слоистая плотностная система опущена в центральных частях антициклонических круговых течений в абиссали и приподнята на участках циклональных круговоротов.

В целом, распределение марганца и железа в водах отражает поведение кислорода. Как показали J.M. Martin и G. Knauer [1973] и было неоднократно подчеркнуто в предыдущих главах этой работы, зависимость распределения растворенных форм Mn и Fe от содержания кислорода в водах Тихого океана может считаться доказанной.

Любопытно, что в пределах абиссальных областей кислород проникает до дна самых глубоких впадин, и придонные воды в них обогащены кислородом.

Таким образом, в наиболее удаленных от берегов областях океана формируется вертикальная зона, обогащенная кислородом и как будто специально созданная для нисходящей миграции Mn-Fe-прото-онколитов.

Существует еще одна особенность пелагиали океанов, весьма благоприятная для вертикального погружения и роста онколитов-конкреций. Не менее важным фактором онколитообразования в водах морей и океанов является распределение в них взвешенного материала. Действительно, избыточное количество взвеси в воде препятствует контактам противоположно заряженных коллоидов Mn и Fe, создает неблагоприятную обстановку для существования бактериальных сообществ и таким образом тормозит формирование прото-онколитовых флоккул.

Любопытные данные в этом отношении приводит А.П. Лисицын [1997] Как это хорошо видно на рис. 8.2, в большинстве случаев количество взвеси в океанских водах резко возрастает у берегов и уменьшается в халистазах. Такое распределение взвешенного материала прекрасно коррелируется с уровнем содержания Mn и Fe в осадках нормального к

берегу литолого-фациального профиля и отражает минимальное содержание этих металлов в относительно грубых осадках и максимальное – в пелитовых осадках. Изменения размеров марганцево-железистых конкреций на этом профиле подчиняется сходной закономерности: они характеризуются минимальной размерностью (1–2 см) у берегов и достигают максимальных размеров в пелагических фациях (10–20 см и более).

В предыдущих главах этой работы мы уже неоднократно показывали, что во всех морях и океанах средние содержания железа и марганца растут с уменьшением размеров вплоть до тонкой глинистой фракции. Это происходит несмотря на то, что состав глинистой фракции в разных водоемах различен, а удельный вес минералов железа и марганца всегда превышает удельные веса силикатов и карбонатов.

Реальность этой закономерности подтверждается данными таблицы 8.2.

Это происходит потому, что в осаждении металлов в морях и океанах принимают участие *коллоидные* процессы.

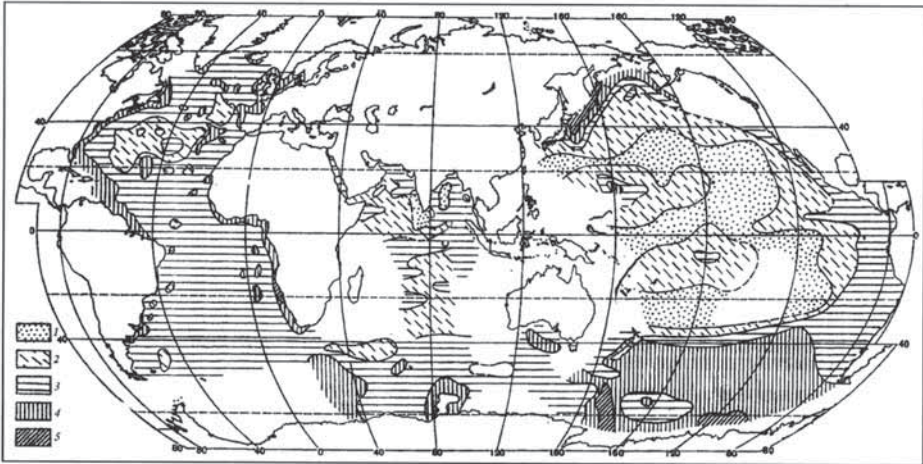


Рис. 8.2. Распределение взвеси в поверхностных водах Мирового океана [Лисицын, 1974]

Концентрация взвеси, мг/л: 1 — менее 0,25; 2 – от 0,25 до 0,5; 3 – от 0,5 до 1,0; 4 – от 1,0 до 2,0; 5 – более 2,0

Действительно, анализируя материал, изложенный в предшествующих главах, можно сделать следующие выводы.

1. В Черном море размеры конкреций-инкрустаций на раковинах *Modiolus* редко превышают 1–2 см в поперечнике.

2. В Балтийском море, в пределах Рижского залива конкреционный материал образует шарики, не превышающие 1–2 мм в поперечнике. В более глубоководных глинистых фациях формируются конкреции Fe и Mn, достигающие 2–5 мм в поперечнике характерны образования, несущие в себе признаки замещения обломков деревьев.

3. В Белом море размеры конкреций не превышают 2–3 см в поперечнике.

4. В Баренцевом море обломки железо-марганцевых и сидеритовых руд (размером 0,5–2 см x 60–70 см и более) замещаются конкреционными формами.

В море Лаптевых лепешковидные Fe-Mn конкреции – псевдоморфозы рудных минералов по остаткам ходов червей не превышают 10–20 см.

6. В Охотском море установлены Fe-Mn наросты на раковинах моллюсков размерностью до 4 см; здесь же присутствуют замещенные трубки червей длиной до 3–4 см.

7. В Тихом океане размер глубоководных марганцево-железистых конкреций варьирует в широких пределах – от 10 до 20 см в диаметре. По данным Е. Рона [1962] изредка встречаются глыбы диаметром в 1–2 м. К востоку от Филиппинских островов была обнаружена конкреция весом в 850 кг. До данным Н.С. Скорняковой и др. [1970], размеры конкреций уменьшаются по направлению к мелководью.

8. В Индийском океане, в Сомалийской и Аравийской котловинах преобладают сферические или грушевидные формы конкреций, размеры которых колеблются от 2 до 8 см; в Центральной котловине доминируют грушевидные формы и глыбы, некоторые из них достигают размера 80–90 см в поперечнике.

9. Для Атлантического океана характерны небольшие размеры конкреций, чаще всего встречаются стяжения размерностью 2–4 см, но в некоторых случаях они увеличиваются до 5–7 см в диаметре.

Как следует из приведенного обзора, и в морях, и в океанах наблюдается общая закономерность – на мелководье, вблизи источников сноса наблюдается минимум конкрециеобразования; этот процесс постепенно активизируется в направлении увеличения глубин и замедления скорости осадконакопления. Развитие и формирование конкреций в морских и океанских водах полностью повторяет закономерности кларкового распределения содержаний Fe и Mn в осадках этих водоемов.

Очевидно, что глубоководное конкрециеобразование, начало которому дают процессы на краевом (маргинальном) фильтре и жизнедеятельность планктона и бактерий, по сути своей, многостадийно. В нем отчетливо выделяются седиментационный, диагенетический и катагенетический этапы, хотя последний охватывает только одну группу конкреций – т. н. «погребенные» конкреции, не имеющие промышленного значения.

Пожалуй, самым важным этапом является процесс седиментации; именно он определяет размеры, морфологию и условия нахождения глубоководных образований.

В заключение следует упомянуть еще о двух типах геохимических восстановительных барьеров, известных в океанской седиментации.

Первый тип – предполагаемый барьер между скоплениями гуано на вершинах гайотов и залегающими над ними железо-марганцевыми матами, описанными в работах В.В. Авдонина с соавторами [2019].

Второй тип барьера – контакт между растворами мелких термальных источников (ключей), осложняющих склоны подводных гор, и поверхностью скальных выходов.

Эти барьеры остаются практически не исследованными, но они указывают на разнообразие этих явлений.

К ПРОБЛЕМЕ КОЛЛОИДНОЙ ГЕОХИМИИ

При изучении закономерностей распределения химических элементов в морях и океанах исследователь сталкивается с двумя разными формами их рассеяния и концентрации. Значительная часть химических элементов находится в растворе. В этом случае определение содержания в точечной пробе может быть перенесено на значительные объемы и массы воды.

Сложнее обстоит дело с коллоидными формами. При выпадении из раствора и образовании коллоидных флоккул нарушается связь и соотношения между раствором и твердой фазой. В результате возникает неопределенность реконструкции исходного объема раствора. Иначе говоря, даже установив содержание компонентов в коллоидных флоккулах мы не можем точно рассчитать объемы исходного раствора и это существенно усложняет геохимические расчеты.

Соотношение между исходным объемом растворов и содержанием компонентов в коллоидных сгустках усложняется еще и тем, что большинство флоккул многостадийны и могут увеличивать или уменьшать свои объемы после первичного выпадения из растворов. Рост или сокращение объемов флоккул в значительной мере определяются физико-химическими явлениями (электроположительные и отрицательные заряды флоккул, физико-химические свойства среды, валентность составляющих-элементов и др.), а также особое значение имеют методы наблюдений над поведением коллоидов. Большие трудности связаны с их размерами. Как известно, размеры коллоидных частиц, в отличие от обычных молекул, измеряются в миллимикронах, это значит, что в 1 мм заключено 1 000 000 миллимикрон и 1000 микрон. Так как максимальные размеры обычных фильтров измеряются в 1–2 микрона, естественно, что при фильтровании океанских вод основная масса коллоидов проходит сквозь фильтры и смешивается с истинными растворами. Для того, чтобы выделить коллоидно-дисперсную часть раствора нужны специальные фильтры – коллофан или животный фильтр.

Поэтому лабораторные эксперименты с коллоидами весьма ограничены, а для визуальных наблюдений требуются электронные микроскопы. Очевидно, что все эти ограничения сильно мешают изучению поведения коллоидов в морской и океанской воде.

Сходная ситуация наблюдается и в отношении бактерий.

Общеизвестно, что в водах океанов распространены все виды физиологических групп бактерий, известных на Земле, и проявлены все геохимические циклы [Исаченко, 1954]; присутствуют здесь и металлогены – окислители Fe и Mn.

Колонии этих микроорганизмов в водах, несомненно, образуют коллоидные сгустки и, как это показал Г.А. Заварзин [2003], концентрируя

в себе окисленные Fe и Mn, несут положительный или отрицательный заряд.

В латеральных направлениях поля планктона также сопровождаются ореолами бактерий и вирусов. Согласно подсчетам Ю.И. Сорокина [Sorokin, 1999a], на глубинах до 200–4000 м – 3,1–24,8%, а соответственно на глубинах больше 4000 м – 0,4%. Иначе говоря, чем дальше от области концентрации планктона в океанических водах мы берем пробы, тем меньше вирусов и микробов мы встречаем.

Как видим, в последнее время, несмотря на трудности количественного изучения коллоидно-дисперсного мира, включая бактериальный, морская геохимия и электронная микроскопия способствуют заметному прогрессу в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

Авдонин В.В., Жегалло В.А., Сергеева Н.Е. Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд Мирового океана. – М.: ГЕОС, 2019. – 284 с.

Авдонин В.В., Жегалло В.А., Сергеева Н.Е. Микростроение железо-марганцевых строматолитов и онколитов океанского дна // Изв. вузов, Геология и разведка, 2016. № 2. С. 27–32.

Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. Об особенностях формирования железо-марганцевых конкреций и корок // Вестник Моск. универ. Сер. геол. 2003. № 5. С. 605–613.

Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – 144 с.

Андреев О.И., Казмин Ю.Б., Елизаров Б.Х. и др. Железо-марганцевые конкреции Мирового океана. – М.: Недра, 1984. – С. 18–61.

Андреев С.И., Ваништейн Б.Г., Аникеева Л.И. и др. Кобальтоносные железо-марганцевые корки океана. Обзор. – М.: ВИЭМС, 1989. – С. 54.

Андрусов Н.И. Некоторые результаты экспедиции «Черноморца». К вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря. СПб: – тип. А.С. Суворина, 1892. – 28 с.

Андрущенко П.Ф. Железомарганцевые конкреции Тихого океана. – М.: Наука, 1976. – С. 123–167.

Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. Строение и особенности образования железо-марганцевых конкреций Тихого океана / Марганцевые месторождения СССР. – М.: Наука, 1967.

Андрущенко П.Ф., Скорнякова Н.С. Текстура и минеральный состав железо-марганцевых конкреций южной части Тихого океана. Океанология, 1969, т. 9, вып. 2. С. 38–52.

Архангельский А.Д., Страхов Н.М. Геологическое строение и история развития Черного моря. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – 226 с.

Батурин Г.А. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 294 с.

Батурин Г.А. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 378 с.

Батурин Г.Н. Руды океана. – М.: Наука, 1993. – 269 с.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Микроструктуры океанских железо-марганцевых конкреций // Океанология. 1983. Т. 24. № 2. С. 311–315.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. О составе железомарганцевых конкреций Чукотского и Восточно-Сибирского морей // Докл. РАН. 2016. Т. 440. № 1. С. 93–99.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т. Состав железомарганцевых конкреций моря Лаптевых // Материалы XIX Междунар. школы морской геологии. – М.: ГЕОС, 2011. Т. 2. – С. 143–147.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Гранина Л.З. и др. Минералогия и геохимия железомарганцевых конкреций озера Байкал // Тез. докл. XVIII Международной школы морской геологии. – М.: ГЕОС, 2009. Т. 2. – С. 228–231.

Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Иванов Г.И., Сираев А.И. Особый тип железомарганцевой минерализации в арктическом бассейне // Докл. РАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 436–441.

Батурин Г.Н., Савенко В.С. Новые данные о растворимости природных фосфатов в морской воде // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 726–728.

Безбородов А.А., Еремеев В.В. Черное море – зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. Севастополь, АН Украины, 1993. 297 с.

Безруков П.Л. Железомарганцевые конкреции руды. В кн.: Геология океана (осадкообразование и магистраль океана). – М.: Наука, 1979. – С. 245–357.

Безруков П.Л. Некоторые проявления зональности осадконакопления в Мировом океане // Труды Океаногр. Комиссии. 1962. Т. 10. Вып. 3. С. 42–83.

Безруков П.Л., Андрущенко П.Ф. Геохимия железо-марганцевых конкреций Индийского океана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973 № 9. С. 11–56.

Безруков П.Л., Лисицын А.П., Скорнякова Н.С. и др. Тихий океан. Кн. 2. Осадкообразование в Тихом океане. М., АН СССР. Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова, 1970. С. 159–202.

Безруков П.Л., Лисицын А.П., Скорнякова Н.С. и др. Тихий океан. Кн. 2. Осадкообразование в Тихом океане. М., АН СССР. Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова, 1970. С. 159–202.

Белов Н.А., Латина Н.Н. Донные отложения Арктического бассейна. – М.: Изд. Морской транспорт, 1961. – 240 с.

Беляев С.С. Радиоизотопный метод определения интенсивности бактериального метанообразования // Микробиология. 1974. Т. 43. № 1, С. 20–55.

Беляев С.С., Иванов Е.Н., Чеботарев Е.Н., Ленц А.Ю. Распространение сапрофитных бактерий в различных типах донных осадков тропической зоны Тихого океана. В кн.: «Биохимия диагенеза осадкообразования». – М.: Наука, 1976. – С. 68–75.

Беляева И.В. Особенности химического состава раковин планктонных фораминифер // Океанология, 1973. Т. XIII. № 2. С. 303–306.

Бетехтин А.Г. Промышленные марганцевые руды СССР. – М.: Изд. АН СССР, 1946. – 315 с.

Блажчишин А.И. Микроконкреции и зональность аутигенного минералообразования в осадках Балтийского моря. В кн.: «Конкреции и конкреционный анализ». – М.: Наука, 1977. – С. 187–190.

Блажчишин А.И. Основные химические компоненты в донных осадках. В кн.: «Геология Балтийского моря». Вильнюс-Москва, 1976. С. 120–196.

Богданов Ю.А. Взвешенное органическое вещество в водах Тихого океана // Океанология. 1965. № 2. С. 62–69.

Богданов Ю.А. Гидротермальная сульфидная минерализация в океанских рифтах // Океанология. 1996. Т. 36. № 2. С. 277–287.

Богданов Ю.А. Гидротермальные рудопроявления рифтов Срединно-Атлантического хребта. – М.: Научный Мир, 1977. – С. 86.

Богданов Ю.А. История и цикличность гидротермального рудообразования в океане. В сб.: «Металлогения современных и древних океанов. – М.: НТК, «Геоэксперт», 1992. – С. 15–51.

Богданов Ю.А., Горшков А.И., Гурвич Е.Г., Богданова О.Ю., Дубинина Г.И., Иванов Г.В., Исаева А.Б., Муравьев К.Г. Железо-марганцевые конкреции Карского моря // *Океанология*. 1994. Т. 34. № 5. С. 789–800.

Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г., Лисицын А.П. Модель накопления органического углерода в донных осадках Тихого океана // *Геохимия*. 1979. № 6. С. 115–140.

Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Муравьев К.Г., Серова В.В., Купцов В.М., Ваганов П.А., Запри Н.М. Общие закономерности формирования гидротермальных образований. В сб.: «Гидротермальные образования Срединно-Атлантического хребта». – М.: Наука, 1992. – С. 172–189.

Богоявленский А.И. Распределение и миграция растворенной кремнекислоты в океанах. В кн.: «Геохимия кремнезема». – М.: Наука, 1966. – С. 11–37.

Бортников Н.С., Федоров Л.Т., Муравьев К.Г. Минеральный состав и условия формирования сульфидных построек бассейна Лау (Юго-западная часть Тихого океана) // *Геология рудных месторождений*. 1993. Т. 35. № 6. С. 528–544.

Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря // *Труды НО АН*. 1953. Т. 7. С. 21–56.

Бутузова Г.Ю. Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере острова Санторин (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков. – М.: Наука, 1969. – 210 с.

Бутузова Г.Ю. Гидротермально-осадочное рудообразование в рифтовой зоне Красного моря. – М.: GEOS, 1998. – 311 с.

Бутузова Г.Ю. Гидротермально-осадочные рудообразования в Мировом океане. – М.: GEOS, 2003. – 165 с.

Бушинский Г.И. Апатит, фосфорит, вивианит. – М.: АН СССР, 1952. – 89 с.

Варенцов И.М., Блажчишин А.И., Соколова Г.В. Региональные вариации минерального состава железо-марганцевых конкреций и корок Балтийского моря. В кн.: «Конкреции и конкреционный анализ». – М.: Наука, 1977. – С. 182–190.

Баренцев И.М., Степанец М. И. Эксперименты по моделированию процессов выщелачивания марганца морской водой из вулканических материалов основного состава // *Докл. АН СССР*. Т. 190. № 3. 1970. С. 679–682.

Васильев В.Г. Твердый сток в Мировой океан // *Литология и полез. ископаемые*. 1987. № 6. С. 19–28. *Вернадский В.И.* История минералов земной коры. 2. История природных вод. Часть I. Вып. 2. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1934. 562 с.

Вернадский В.И. Размышления натуралиста. Кн. 2. – М.: Наука, 1978. – 196 с.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. – М.: Наука, 1967. – 212 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. Изд. 4. – М.: ГОНТИ, 1934. – 520 с.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555–571.

Виноградский С.И. О роли микробов в общем круговороте жизни. Речь на общем собрании членов Императорского Института экспериментальной медицины. 8 декабря, 1986, 1987, П. С. 62.

Влодавец В.И. Вулканическая деятельность на Земле в историческое время. В кн.: «Современный вулканизм». – М.: Наука, 1966. – С. 25–34.

Войткевич В., Мирошников А.Е., Поваренных, Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1970. – 278 с.

Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. – М.: Наука, 1984. – 271 с.

Волков И.И. Железо-марганцевые конкреции. В кн.: «Химия океана. Геохимия донных осадков». Т. 2. – М.: Наука, 1979. – С. 114–168.

Волков И.И. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов в отложениях Черного моря // Труды Ин-та океанологии. АН СССР. 1962. Т. 54. С. 25–60.

Волков И.И., Севастьянов В. Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря. В кн.: «Геохимия осадочных пород и руд» – М.: Наука, 1968. – С. 134–182.

Вологдин А.Г. Закономерности формирования полезных ископаемых осадочного происхождения. – М.: Недра, 1975. – 272 с.

Волгдин А.Г. Земля и жизнь. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 172 с.

Геворкьян В.Х., Павлов А.В., Митин Л.И. и др. Подводные исследования Каламитского поля конкреций с помощью грубоководного аппарата. Киев, ДАН УССР, сер. Б, 1981, № 1. С. 6–9.

Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. – М.: Сельхозгиз, 1933. – 165 с.

Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (тихоокеанский профиль). – М.: Наука, 1980. – 217 с.

Герасименко Л.М., Орланский В.К., Зайцева Л.В. Накопление и осаждение Mn^{+2} клетками *Oscilla toriaterre brifromis* // Микробиология. 2013. Т. 82. № 5. С. 605–613.

Гидрометеорологические условия шельфовой зоны морей СССР. Т. 1. Балтийское море. Вып. 1. Балтийское море без заливов. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983. – 175 с.

Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. – М.: Наука, 1993. – 356 с.

Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. – М.: Наука, 1992. – 278 с.

Глаголева М.А. К геохимии Черного моря. В сб.: «Современные осадки океанов и морей». – М., Изд. АН СССР, 1961. – С. 50–82.

Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. В сб.: «К познанию диагенеза осадков». – М.: Изд. АН СССР, 1959. – С. 20–32.

Глаголева М.А., Туровский Д. С. Геохимия осадков Каспийского моря // Литология и полез. ископаемые. 1974. № 1. С. 32–46.

Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: ГОНТИ, 1985. – 759 с.

Гольдберг Э.Д. Геохимия моря. В кн. «Геохимия литогенеза». – М.: ИЛ, 1963. – С. 390–459.

Гольдшмидт В.М. Сборник статей по геохимии редких элементов. – М.-Л.: ОНТИ, НКТ, 1938. – 242 с.

Гольшмидт В.М. Геохимия (1933). Сборник статей по геохимии редких элементов. – Л.: ГОНТИ, 1938. – С. 7–58.

Гордеев В.В. Геохимия система река-море. – М.: Тип. И.П. Матушкина, 2012. – 452 с.

Гордеев В.В. Микроэлементы во взвеси в воде восточной части Тихого океана. Автореферат канд. дисс... М., 1974.

Гордеев В.В. Новая оценка поверхностного стока растворенных и взвешенных веществ в океан. ДАН СССР, т. 262, № 5, 1981. С. 8–9.

Гордеев В.В. Оценка потоков растворенных и взвешенных веществ, сносимых реками Российской Арктики в Северный Ледовитый океан / Всероссийское совещание по международному полярному году, 2007–2008. Сочи, 2005. С. 162–198.

Гордеев В.В. Реки Российской Арктики: потоки осадочного материала с континента в океан / Новые идеи в океанологии. Т. 2. Геология. – М.: Наука, 2004. – С. 113–167.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 159 с.

Гордеев В.В. Тяжелые металлы в реках Арктики / Всероссийское совещание «Антропогенное воздействие на природу Севера и его геологические последствия». Апатиты, 1998. С. 63–64.

Гордеев В.В. Тяжелые металлы в стоке крупнейших рек Арктики / 2-ой Международный симпозиум «Город в Заполярье и внешняя среда». Сыктывкар, 1977. С. 173–176.

Гордеев В.В., Демина Л.П. Прямые наблюдения за гидротермами на дне Тихого океана (депрессия Хесса) // Геохимия. 1979. № 6. С. 42–54.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Микроэлементы. В кн.: «Химия океана». – М.: Наука, 1979. – С. 338–366.

Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимия поверхностного слоя донных осадков Белого моря. В кн. «Система Белого моря». IV Процесс осадкообразования Белого моря. – М.: Научный мир, 2017. – С. 477–577.

Гордеев В.В., Демина Л.М., Алексеев Т.Н. Некоторые геохимические особенности микроэлементного состава поверхностного слоя донных осадков Баренцева моря. В кн. «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ. 2021. – С. 415–431.

Гортиков В.М., Остапенко И.Г., Малиновская Н.П. Электрокинетический потенциал карбоната кальция в связи с условиями его образования и составом водного раствора // Труды Всесоюз. НИИ агрономии и почвоведения. Вып. 43. Л., 1936. С. 24–82.

Горшкова Т.И. Марганец в донных отложениях северных морей. В кн.: «Марганцевые месторождения» СССР. – М.: Наука, 1967. – С. 117–135.

Горшкова Т.И. Органическое вещество осадков Балтийского моря // Тр. ВНИРО. 1962. Т. 46. С. 28–45.

Горшкова Т.И. Физико-минералогическое исследование осадков Баренцева и Белого моря. В кн. «Осадки Карского моря» // Тр. Инст. Океанология. 1931. Т. I. Вып. 2–3. С. 16–29.

Горшкова Т.И. Химико-минералогические исследования Баренцева и Белого моря // Тр. ГОИН. 1938. Вып. 1. С. 2–3.

Грам-Осипов Л.М., Репечко М.А., Волкова Т.И., Плисс С.Г., Черных В.М. К геохимии осадков Японского моря. В кн.: «Вопросы геохимии осадков Японского моря». Владивосток, 1973. С. 32–45.

Грим Р.В. Минералогия глин. – М.: ИЛ, 1956. – 454 с.

Гричук Д.В. Термодинамические модели океанской гидротермальной системы. В кн.: «Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана». – СПб.: Недра, 1992. – С. 67–74.

Гурвич Е.Г. Металлоносные осадки Мирового океана. – М.: Научный мир, 1998. – 340 с.

Гурвич Е.Г. Современные и древние металлоносные осадки океанов. В кн.: «Металлогения современных и древних океанов. – М.: Геоэксперт, 1992. – С. 183–186.

Гурвич В.И., Яковлев А.В. Железисто-марганцовистые корки и конкреции Карского моря // Кобальтоносные корки Тихого океана. – СПб.: ВНИИ-Океангеология, 1993. – С. 97–111.

Гурвич В.К., Яковлев А.В. Железомарганцевые конкреции и корки западно-арктического шельфа / Полезные ископаемые океанских шельфов. – СПб.: ВНИИОкеангеология, 2005. – С. 158–161.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. I. – М.: ГЕОС, 2003. – 322 с.

Гурский Ю.Н. Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. II. – М.: ГЕОС, 2007. – 391 с.

Давиташвили Л.Ш. Курс палеонтологии. – М.: Высш. Школа, 1958. – 350 с.

Данилов И.Д. Карбонатные конкреции в плейстоцене Субарктики // Изв. АН СССР. Сер. географ. 1971. № 5. С. 84–94.

Дацко В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. – М.: АН СССР, 1959. – 271 с.

Демина Л. А. Формы миграции тяжелых металлов в океане. – М.: Наука, 1982.

Демина Л.Л. Норма миграции железа, марганца, цинка и меди в процессе океанского осадконакопления. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. – М.: ИОАН СССР, 1978. – 48 с.

Демина Л.Л., Бутько Л.Ф., Алексеева Т.Н., Новигатский А.Н., Коменкова А.И. Формы нахождения железа, марганца и микроэлементов в порвехностных донных осадках Белого моря. В кн.: «Система Белого моря». Т. IV (Процесс осадкообразования Белого моря). – М.: Научный мир, 2017. – С. 468–512.

Демина Л.Л., Бутько Л.Ф., Политаева Н.В., Алексеева Т.Н., Новичкова Е.А., Соломатина А.С., Алиева А. Геохимические фракции и индикаторы условий осадконакопления в Баренцевом море. В сб.: «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ, 2021. – С. 431–444.

Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. Формы Fe, Mn, Zn, Si в речной воде и взвеси и их изменения в зоне смешения речных вод бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей // Геохимия. 1978. № 8. С. 1211–1229.

Дубинина Г.А. О принадлежности Metallogenium к порядку Mucorplasmatales // Докл. АН СССР. Сер. биол. 1969. Т. 84. № 6. С. 1433–1436.

Дубинина Г.А., Дерюгина З.П. Микробиологические процессы превращения форм железа в меромиктическом озере. // Журнал общей биологии. 1969. Т. 30. № 5. С. 602.

Дзоцендзе Г. С. Влияние вулканизма на образование осадков. – М.: Наука, 1965. – 152 с.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.Ж. Породообразующие минералы. Т. 1–5. Пер. с англ. – М.: Мир, 1965–1966. – С. 156–191.

Добровольский В.С. Торфяные болота. Происхождение, природа и особенности болот СССР. – М.: ОНТИ, 1966. – 140 с.

Дубинина Г.А. О принадлежности Metallogenium к порядку Mucoplasmatales // Докл. АН СССР. Сер. биол. 1969. Т. 84. № 6. С. 1433–1436.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды и хлориты. – М.: Наука, 1991. – 176 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – М.: Наука, 1990. – 204 с.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. – М.: Наука, 1976. – 256 с.

Дроздовская А.А. Физико-химическая природа железомарганцевого осадкообразования в Черном море. В сб. «Геология и полезные ископаемые Черного моря. Киев, НАН Украины, 1979. С. 216–222.

Дроздовская А.А. Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли. – Киев: Наукова Думка, 1980. – 213 с.

Дубинина Г.А. О принадлежности Metallogenium к порядку Mucoplasmatales // Докл. АН СССР. Сер. биол. 1969. Т. 84. № 6. С. 1433–1436.

Дубинина Г.А., Дерюгина З.П. Микробиологические процессы преобразования форм железа в меромектическом озере // Журнал общей биологии. 1969. Т. 30. С. 302–610.

Емельянов Е.М. Fe, Mn, Ti в осадках Атлантического океана // Литология и полез. ископаемые. 1975. № 3. С. 78–86.

Емельянов Е.М. Некоторые данные по взвеси Черного и Средиземного морей // Океанология, 1962. № 4. С. 58–65.

Емельянов Е.М. Формирование химического состава взвеси в бассейне Атлантического океана (по данным изучения Fe, Mn, Al) // Геохимия. 1977. № 4. С. 565–577.

Емельянов Е.М., Стрюк Е.Л. Водная взвесь. В кн.: «Осадкообразование в Балтийском море». – М.: Наука, 1961. – С. 79–106.

Емельянов Е.М., Тримонис Э.С. Минеральный состав позднечетвертичных осадков Балтийского моря (по данным рентгенодефрактометрического анализа). В кн.: «Осадкообразование в Балтийском море». – М.: Наука, 1981. – С. 136–180.

Емельянов Е.М., Тримонис Э.С., Шимкус К.М. Железо, алюминий, титан и марганец во взвеси Черного моря // Геохимия. 1975. № 10. С. 1499–1515.

Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. – М.: Наука, 1976. – 202 с.

Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана. – М.: Наука, 1986. – 340 с.

Зинченко Б.П. Методы палеогеографических исследований в нефтеносных областях. – М.: Недра, 1974. – 375 с.

Заварзин Г.А. К механизму осаждения марганца на раковинах моллюсков // Докл. АН СССР. Сер. биол. 1964. Т. 154. № 4. С. 944–945.

Заварзин Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии. – М.: Наука, 2003. – 346 с.

Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. – М.: Наука, 1972. – 324 с.

Заварзин Г.А. Сергей Николаевич Виноградский (1856–1953) / Хемосинтез: К 100-летию открытия С. Н. Виноградским. – М.: Наука, 1989. – С. 5–21.

Заварзин Г.А. Хемоавтотрофные организмы. Автореф. докт. дис., М., 1965.

Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М., Изд. Универ., 2001. 355 с.

Звягин Б.Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. – М.: Наука, 1964. – 282 с.

Звягинцев Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. – М.: МГУ, 1973. – 175 с.

Зеленов К.К. Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. – М.: Наука, 1972. – 211 с.

Зернов С. А. Общая гидробиология. – М.: Изд. Геолкома, 1934. – С. 230.

Зернова В.В. Фитопланктон Балтийского моря осенью 1973 г. В кн.: «Донная флора и продукция краевых морей СССР». – М.: Наука, 1980. – С. 24–52.

Иваненков А.И., Бардовский О.К. Годовой баланс океана. В кн.: «Химия океана». Т. I (Химия вод океана). – М.: Наука, 1979. – С. 414–426.

Иваненков В.Н. Баланс кислорода и главных биогенных элементов. В кн.: «Химия океана» Т. I (Химия вод океана). – М.: Наука, 1979. – С. 417–425.

Иваненков В.Н., Виноградов В.Н., Чернякова А.М. Основные закономерности распределения кислорода в океане. В кн.: «Химия океана». Т. I (Химия вод океана). – М.: Наука, 1979. – С. 136–154.

Иваненков В.Н., Чернякова А.М. Кислород. В кн.: «Химия океана». Т. I (Химия вод океана). – М., Наука, 1979. – С. 133–154.

Иваненков В.Н., Чернякова А.М. Экстремумы кислорода. В кн.: «Химия океана». Т. I (Химия вод океана). – М.: Наука, 1979. – С. 160–164.

Иваненков В.Н., Чернякова А.М. Растворение, насыщенность и давление. Кислород. В кн.: «Химия океана». Т. I (Химия вод океана). – М.: Мир, 1969. – С. 133–135.

Иванов М.С., Лешн А.Ю. Распространение микроорганизмов и их роль в процесс диагенетического минералообразования. В кн.: «Геохимия диагенеза осадков Тихого океана». – М.: Наука, 1980. – С. 117–123.

Иностранцев А.А. Геология (Общий курс). Современные геологические явления (динамическая геология). Петрография и стратиграфия. – С-Пб: Изд. А.А. Стасулевича, 1889. – 310 с.

Исаченко Б.Л. Исследование над бактериями Северного Ледовитого океана / Труды. Т. 2. М.-Л., 1954. 420 с.

Калиненко В.В. Геохимия и рудоносность морских отложений раннего литогенеза Северного Кавказа. – М.: Наука, 1990. – 239 с.

Калиненко В. В. Палеогеография майкопского бассейна Северного Кавказа и распределение в нем марганца и железа // Литология и полез. ископаемые. 1964. № 1. С. 56–74.

Калиненко В.В. Погребенные конкреции в отложениях арктических морей / Геология океанов и морей. Тез. Докл. 6-ой Всесоюзн. Школы морской геологии. Т. 3. – М.: 1984. – С. 63–64.

Калиненко В.В., Павлидис Ю.А. Железистые конкреции Чукотского моря. Проблемы морфологии, литологии и литодинамики шельфа. – М.: Наука, 1982. – С. 115–129.

Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. – М.: Недра, 1972. – 172 с.

Кашинцев Г.Д., Рудник Г.Б. Новые данные о базальтах Восточно-Индоканского хребта // Изв. АН СССР, сер. геол., 1975, № 6. С. 5–12.

Кленова М.В. Геология Баренцева моря. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 450 с.

Кленова М.В. Геология моря. – М.: Учпедгиз, 1948. – 495 с.

Кленова М.В., Пахомова А.С. Fe, Mg в осадках Баренцева моря // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1940. Т. 18. № 1. С. 87–89.

Кобленц-Мишке О.И., Коновалов Б.В. Первичная продукция и хлорофилл в Балтийском море летом 1978 года. В кн.: «Осадкообразование в Балтийском море». – М.: Наука, 1981. – С. 45–64.

Ковалев В.А. Болотные минералого-геохимические системы. – Минск: Наука и техника, 1985. – 326 с.

Коваленко В.И., Наумов В.Б., Ярмолюк В.В. Баланс воды и хлора между мантией и внешними оболочками Земли. Геохимия, 2002, № 10. С. 1041–1070.

Коновалов Г. С., Иванова А.А., Колесникова Т.Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР. В сб.: «Геохимия осадочных пород и руд». – М.: Наука, 1958. – С. 72–88.

Кординов А.А. Донные осадки моря Лаптевых. – Л.: Изд. ГлавСевМорПути, 1952. – 152 с.

Коссовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. – М.: Наука, 1962. – 204 с.

Краускопф К. Разделение марганца и железа в осадочном процессе. В сб.: «Геохимия литогенеза». – М.: ИЛ., 1953. – С. 259–284.

Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. – М.: Мир, 1982. – С. 372.

Кротов Б.П. Генетическая классификация гипергенных рудных месторождений // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1953. Т. 93., № 2. С. 28–42.

Кругликова С.Б. Радиоларии – Polycystina из донных отложений Мирового океана как индикаторы изменения окружающей среды. – М.: ГЕОС, 2013. – 123 с.

Крылов А.Я., Лисицын А.П., Силин Ю.Н. Значение аргон-калиевого отношения в океанских илах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1961 № 3. С. 24–48.

Кудрявцев Н.А. О закономерностях размещения нефтяных и газовых месторождений. В кн.: «Закономерности размещения месторождений нефти и газа». – М.: Изд. АН СССР, 1963. – С. 26–48.

Кузнецов С.И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. – Л.: Наука, 1970. – 412 с.

Кулешов В.Н. Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза. – М.: Научный Мир, 2013. – 502 с.

Кулешов В.Н., Чистякова И.А. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{13}\text{O}$ железомарганцевых конкреций Онежского залива Белого моря // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 2. С. 126–130.

Куликов Н.Н. Распределение основных химических компонентов в осадках Карского моря. Автореферат канд. дисс. ...Одесса, 1984. 16 с.

Куприн П.Н. Введение в океанологию. – М.: Изд. МГУ, 2014. – 632 с.

Курнос В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. – М.: Наука, 1986. – 249 с.

Куторги С. Естественная история Земной коры. – Спб: Изд. Императорской Академии наук, 1858. – 468 с.

Лазаренко Ю.Н. Сравнительная геохимическая характеристика генетических типов осадочных железных руд Украины. В кн.: «Полезные ископаемые Украины, Киев, Наукова Думка, 1966. С. 171–174.

Лайель Г. Основные начала геологии или новейшие изменения Земли и ее обитателей. Т. II. – М.: Изд. Глазунова, 1866. – 660 с.

Лебедев А.Ф. Исследование хемосинтеза *Vacillus hydrogens*. Одесса, 1910. 70 с.

Левитан М.А. Плейстоценовые отложения Мирового океана. – М.: Наука, 2021. – 420 с.

Леин А.Ю., Лисицын А.П. Процессы раннего диагенеза в арктических морях (на примере Белого моря). В кн.: «Система Белого моря» Т. IV (Процесс осадкообразования Белого моря). – М.: Научный Мир, 2017. – С. 512–577.

Леин А.Ю., Савичев А.С. Биохимические процессы в Баренцевом море. В Сб.: «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ, 2021. – С. 287–306.

Лесняк В.Ф., Ясицка А.А., Тымчишин Я.Д. Вивианит западных областей УССР / Вопросы минералогии осадочных образований. 1961. Кн. 6. С. 166–180.

Ливеровская Е.В. Палеоэкологическое изучения чокракских отложений Дагестана. – М.: Гостехиздат, 1951. – С. 136–144 (Тр. ВНИГРИ, геол. сборник IV).

Лисицын А.П. Биогенная система океанских гидротерм (поступление эндогенного вещества). В кн.: «Биохимия океана». – М.: Наука, 1983. – С. 60–72.

Лисицын А.П. Биогеохимия океана. – М.: Недра, 1983. – 20–45 с.

Лисицын А.П. Донные отложения и взвесь Южного океана. Атлас Антарктики. Т. II, 1969. С. 50–120.

Лисицын А.П. Закономерности ледового разноса грубообломочного материала. В кн.: «Современные осадки морей и океанов». – М.: Изд. АН СССР, 1961. – С. 42–56.

Лисицын А.П. Лавинная седиментация и перерывы в осадконакоплении в морях и океанах. – М.: Наука, 1988. – 310 с.

Лисицын А.П. О типах морских отложений связанных с деятельностью льдов // Докл. АН СССР, сер. геол. Т. 29., 1957. С. 24–58.

Лисицын А.П. Осадкообразование в океанах. Количественное определение осадочного материала. – М.: Наука, 1974. – 309 с.

Лисицын А.П. Основные закономерности распределения современных кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью. В кн.: «Геохимия кремнезема». – М.: Наука, 1966. – С. 90–192.

Лисицын А.П. Потоки вещества и энергии в океанах и их биогеохимическое значение. В. кн.: «Биогеохимия океанов». – М.: Недра, 1983. – С. 203–263.

Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации (Литология и геохимия). – М.: Наука, 1978. – 392 с.

Лисицын А.П. Скорость современного осадкообразования в океанах // Океанология. 1971. № 6. С. 80–101.

Лисицын А.П., Богданов Ю.А. Взвесь в водах Тихого океана. В кн.: «Тихий океан». Т. IV. – М.: Наука, 1970. – С. 72–84.

Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. – М.: Наука, 1990. – 256 с.

Лисицын А.П., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. Гидротермы и руды на дне океана. В сб.: Металлогенные современных и древних океанов. – М.: Гео-эксперт, 1992. – С. 14–39.

Лисицын А.П. Природная среда водосборов Белого моря. – М.: Научный Мир, 2010. – С. 353–445.

Лисицына Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через западную котловину Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 2. С. 15–36.

Лисицына Н.А., Дворецкая О.А. Литологический профиль через северо-западную часть Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 1–36.

Лисицына Н.А., Дворецкая О.А., Пушкина З.В., Черкасова Е.В. К геохимии элементов- гидролизатов в осадках Северо-западной котловины Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1973. № 6. С. 3–21.

Литология и геохимия осадков Тихого океана (Транстихоокеанский профиль). – М.: Наука, 1989. – 262 с.

Лукашин В.Н. Распределение элементов в Индийском океане. Автореф. дисс. ... канд. географ. наук. – М.: АН СССР. Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова. 974. – 32 с.

Лукашов К.И., Ковалев В.А., Жуховицкая А.Л. и др. Формы и динамика серы в торфах в осадках озер Белоруссии. Литология и полез. ископаемые. 1972. № 3. С. 34–47.

Ляликова Н.Н. Особенности физиологии организмов окисляющих сульфиды металлов // Тр. совещания по бактериальному выщелачиванию. 1968. – М., ГИ. – С. 24–30.

Максимова О.В. Микрофитобентос Белого моря. В кн. «Система Белого моря». Т. IV (Процесс осадкообразования Белого моря). – М.: Научный Мир, 2017. – С. 386–430.

Мейсон Б. Основы геохимии. – М.: Недра, 1971. – 305 с.

Менард Г.И. Геохимия дна Тихого океана. – М.: Мир, 1966. – 250 с.

Меррей Д., Ренар А.И. Глубоководные отложения. 1891. С. 420.

Милло Ж. Геология глин. – М.: Недра, 1968. – 369 с.

Митропольский А.Ю., Безбородов А.А., Овсяный Е.И. Геохимия Черного моря. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 144 с.

Морозов Н.П. О механизме фиксации Mn и Fe на поверхности железомарганцевых конкреций // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1985. Т. 182. № 3. С. 588–692.

Морозов Н.П. Химические элементы в гидробионтах и пищевых цепях. В сб. «Биогеохимия океана». – М.: Наука, 1983. – С. 127–162.

Морозов Н.П., Патин С.А., Демина Л.Л., Тихомирова А.А. Некоторые особенности распределения и миграции микроэлементов в группы тяжелых металлов в экосистеме Азовского бассейна // Геохимия. 1976. № 12. С. 103–115.

Мурдмаа И.О. Океанская фация. Автореф дисс. ... докт. геол.-мин. наук. – М.: ИО АН СССР, 1983. – 48 с.

- (осадкообразование и магматизм океана). – М.: Наука, 1976. – С. 88–156.
- Мурдмаа И.О.* Осадки и осадочные породы океанов. В кн.: «Геология океанов (осадкообразование и магматизм)». – М.: Наука, 1979. – С. 104–156.
- Мурдмаа И.О.* Приэкваториальный радиоляриевый пояс Тихого океана: черты геологического строения и современные фации. В кн.: «Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана». – М.: Наука, 1986. – С. 8–30.
- Мурдмаа И.О.* Фации океанов. – М.: Наука, 1982. – 304 с.
- Мушкетов И.В.* Физическая геология. Т. I. Общие свойства и состав Земли (динамика, землетрясения, тектоника). – Л.: Госиздание, 1924. – 751 с.
- Невесский Е.И., Медведев В.С., Калинин В.В.* Белое море (седиментология и история развития в голоцене). – М.: Наука, 1977. – 230 с.
- Неймайер М.* История Земли. Т. I. – СПб: Изд. Просвещение, 1900. – 848 с.
- Обручев В.А.* Признаки ледникового периода в Северной и Центральной Азии. В избранных работах по географии Азии (1931), т. III, М.Б ГИГЛ, 1951. С. 49–131.
- Панов Д.Г., Спичак М.К.* Об условиях осадконакопления в Азовском море. В кн.: «Современные осадки морей и океанов». – М.: Изд. АН СССР, 1961. – С. 42–68.
- Пахомова А.С.* Марганец в морских осадках. Труды Государственного. Океанографического ин-та. – М.: Гидрометеиздат, 1947. – 124 с.
- Перфильев Б.В.* Биология лечебных грязей. Основы курортологии. – М.: Госмедиздат, 1932. – С. 210–233.
- Перфильев Б.В., Габе Д.Р.* Изучение методом микробного пейзажа бактерий, накапливающих марганец и железо в донных отложениях. – М.: Наука, 1964. – С. 16–59.
- Петрушевская М.Г.* Радиолярии в планктоне и донных осадках. Сб. «Геохимия кремнезема». – М.: Наука, 1966. – С. 216–262.
- Писарев С.В.* Обзор гидрогеологических условий Баренцева моря. Сб.: «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ, 2021. – С. 253–270.
- Политова Н.В., Алексеева Т.Н., Козина Н.В., Кравчишина М.Д., Дара О.М.* Гранулометрический состав и минералогия верхнего слоя Баренцева моря. В кн.: «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ, 2021. – С. 348–415.
- Пустовалов Л.В.* Петрография осадочных пород. Ч. I-II. – М.: Гостоптехиздат, 1940, ч. I–476 с., ч. II. – 420 с.
- Пуцаровский Ю.М.* Введение в тектонику Тихоокеанского сегмента Земли. – М.: Наука, 1972. – 230 с.
- Разумов А.С.* Микробальные показатели способности водоемов, загрязненных промышленными отходами. Физиология и экология нитчатых бактерий из рода *Cadothrix* // Микробиология. 1961. Т. 30(5). С. 938–945.
- Ратеев М.А.* Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. – М.: Наука, 1964. – 288 с.
- Ратеев М.А., Рассказова А.А., Шатрова В.П.* Глобальные закономерности распределения глинистых минералов в современных и древних морях Мирового океана и геологические факторы. – М.: Изд. РАН, 2001. – 201 с.

Рожанская Л.И. Формы марганца и цинка в морской воде. В сборнике «Формы элементов и радионуклидов в морской воде». – М.: Наука, 1974. – С. 81–85.

Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океанах. – М.: Наука, 1977. – 262 с.

Рона П. Гидротермальная минерализация областей спрединга в океане. – М.: Мир, 1986. – 160 с.

Сабурова М.А. Микрофитобентос. В кн.: «Система Белого моря». Т. IV. Процесс осадкообразования Белого моря. – М.: Научный Мир, 2010. – С. 370–386.

Савенко В.С. Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железо-марганцевых руд // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1984. Т. 237. С. 2017–2020.

Савенко В.С. Батулин Г.Н. Проблемы моделирования осаждения марганца из морской воды в связи с генезисом марганцевых конкреций // Литология и полез. ископаемые, 1985. № 5. С. 82–96.

Савенко В.С. К проблеме геохимии марганца // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1961. Т. 25. С. 1217–1220.

Савичев А.С., Русанов И.И., Веслополова Е.Ф. Численность, продукция бактериопланктона и скорость микробных процессов в водной толще Белого моря. В кн. «Система белого моря». – М.: Научный Мир, 2019. – С. 305–306.

Сапожников Д.Г. К теории прогноза осадочных рудных месторождений (Применительно к условиям платформ. областей). – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1961. – 143 с.

Сауков А.А. Геохимия. Изд. 2-е. – М.: Госгеолиздат, 1951. – 382 с.

Свальнов В.М., Скорнякова Н.С. Железо-марганцевые конкреции радиояриевой зоны. В кн.: «Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана». – М.: Наука, 1985. – С. 104–109.

Свальнов В.Н. Динамика пелагического литогенеза. – М.: Наука, 1991. – 256 с.

Свальнов В.Н., Гордеев В.В. Химический состав осадков. В кн.: «Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана». – М.: Наука, 1986. – С. 68–88.

Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Перераспределение железа и марганца в окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря. Литология и полез. ископаемые. 1965. № 4. С. 72–84.

Севастьянов В.Ф., Волков И.И. Перераспределение химических элементов при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря // Труды Ин-та Океанологии АН СССР. 1967. Т. 83. С. 42–72.

Седлецкий И.Д. Почвенный поглощающий комплекс-парагенетическая систем (коллоидных минералов). // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1939. Т. 23. № 3. С. 257–261.

Сердюченко Д.П., Глебов А.В., Железо. В сб.: «Металлы в осадочных породах. Черные металлы, цветные и легкие металлы». – М.: Наука, 1984. – С. 18–100.

Скопинцев Б.А., Попова Т.П. Геохимия осадочных месторождений марганца. – М.: Наука, 1963. – С. 34–72. (Тр. ГИН АН СССР. Вып. 97).

Скорнякова Н.С. Локальные вариации полей железо-марганцевых конкреций. В кн.: «Железо-марганцевые конкреции Центральной части Тихого океана». – М.: Наука, 1986. – С. 109–179.

Скорнякова Н.С. Морфогенетические типы Fe-Mn-конкреций радиоляриевого пояса Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 6. С. 66–83.

Скорнякова Н.С. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана. В кн.: Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. – М.: Наука, 1976. – С. 191–217.

Скорнякова Н.С., Андрущенко П.Ф., Фомина Л. С. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана // Океанология. 1964. Т. 2. Вып. 2. С. 264–277.

Скорнякова Н.С., Зенкевич Н.Л. Закономерности пространственно-го размещения железомарганцевых конкреций // Труды ИО АН СССР им. П.П. Ширшова. Т. 109. – М.: Наука, 1976. – С. 39–82.

Скорнякова Н.С., Мурдмаа И.О. Процессы формирования железо-марганцевых конкреций радиоляриевого пояса. В кн.: «Железо-марганцевые конкреции центральной части Тихого океана». – М.: Наука, 1986. – С. 316–321.

Смирнова А.И., Терзиев Ф.С., Арсенчук М.О., Яковлева Н.П. Общие закономерности изменчивости гидрометеорологического режима Балтийского и Белого морей // Метеорология и гидрология. 2000. № 11. С. 62–72.

Соколов А.В. Гидрохимия фосфора. Требования промышленности к качеству минерального сырья // Фосфатное сырье. Вып. 19. М., 1959. С. 50.

Сорокин Ю.А. Характеристика численности, активности и продукции бактерий донных осадках центральной части Тихого океана // Океанология. 1970. Т. 10. Вып. 6. С. 24–56.

Сорокин Ю.И. Исследование численности, продукции и функциональной активности бактерий в Черном море // Биология моря. 1970. Вып. 19. С. 43–74.

Сорокин Ю.И. Численность и продукция бактерий в воде и донных осадках центральной части Тихого океана // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1972. Т. 40. Вып. 3. С. 24–27.

Сорокин Ю.И. Экспериментальные данные о скорости окисления сероводорода в Черном море // Океанология. 1971. Т. II. № 3. С. 423–431.

Сорокин Ю.И. Черное море. – М.: Наука, 1982. – 216 с.

Сорохтин О.Г. Тепловые потоки через срединно-океанические хребты. Океанология: геофизика океанов // Геодинамика. М., Наука, 1979. С. 179–181.

Старостин В.И. Металлогения. – М.: Изд. дом Университет, 2012. – 560 с.

Степанов В.Н. Мировой океан. – М.: Знание, 1974. – 256 с.

Степанов В.Н. Общая классификация водных масс Мирового океана, их формирование и перенос // Океанология. 1969. № 5. С. 14–38.

Степанов В.Н. Общая схема циркуляции поверхностных вод Мирового океана // Труды Океаногр. Комиссии АН СССР. Т. 10. Вып. 1, 1960. С. 24–82.

Степанов И.Н. О процессах выветривания при ледовом типе литогенеза // Литология и полез. ископаемые. 1964, № 5. С. 123–156.

Столяров А.С., Ивлева Е.И., Халезов А.Б., Печенкин И.Г. Марганец России. Состояние и перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Минеральное сырье. 2009. № 20. 147 с.

Страхов Н.М. Основы исторической геологии. Т. I, II. – М.-Л., ГИГЛ, 1948. – 393 с.

Страхов Н.М. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли: опыт историко-геологического анализа процесса осадкообразования – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 268 с. (Тр. ИГН АН СССР. Вып. 73. Геол. сер. № 22).

Страхов Н.М. (ред.) Образование осадков в современных водоемах / Под ред. Н.М.Страхова, Н.Г. Бродской, Л.М. Князевой, и др. – М.: Изд. АН СССР, 1954. – 791 с.

Страхов Н.М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1947. № 2. С. 49–90.

Страхов Н.М. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его контролирующие // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1948. № 4. С. 3–30.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. I. Типы литогенеза и их развитие на поверхности Земли. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 212 с.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. II. Закономерности состава и размещения гумидных отложений. Изд. АН СССР, 1960. 574 с.

Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолиздат, 1963а. – 535 с.

Страхов Н.М. О некоторых чертах диагенеза черноморских отложений // Литология и полез. ископаемые. 1963б. № 1. С. 7–27.

Страхов Н.М. Парагенезы аутигенных минералов и факторы, их определяющие // Литология и полез. ископаемые. 1964. № 4. С. 43–65.

Страхов Н.М. Типы накопления марганца в современных водоемах и их значение для познания марганцеворудного процесса. Литология и полез. ископаемые. 1965. № 4. С. 19–49.

Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Варенцов И.М., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. – М.: Наука, 1968. – 496 с. (Тр. ГИН РАН СССР. Вып. 185).

Страхов Н.М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза. В сб.: «К познанию диагенеза осадков». – М.: Изд. АН СССР, 1969. – С. 3–95.

Страхов Н.М., Белова И.В., Глаголева М.А., Лубченко И.Ю. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных черноморских отложений // Литология и полез. ископаемые. 1971. № 2. С. 4–30.

Страхов Н.М., Волков И.И., Лисицына Н.А. К познанию механизма распределения элементов в Тихом океане // Литология и полез. ископаемые. 1973. № 3. С. 3–28.

Страхов Н.М. Типизация рудных накоплений Fe-Mn стяжений в Тихом океане // Литология и полез. ископаемые. 1974. № 5. С. 2–26.

Страхов Н.М. О генезисе повышенных содержаний элементов в пелагических осадках океанов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1975. № 3. С. 5–17.

Страхов Н.М. Условия образования конкреционных марганцевых руд в современных водоемах // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 1. С. 3–10.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. – М.: Наука, 1969. – 299 с. (Тр. ГИН РАН СССР. Вып. 212).

Страхов Н.М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1972. № 4. С. 65–92.

Страхов Н.М. Геохимия современного океанского литогенеза. В кн.: «Химия океана. Т. 2». – М.: Наука, 1979. – С. 270–274.

Страхов Н.М. К познанию терригенной седиментации в океанах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 7. С. 14–38.

Тимчишин Я.Д. К минералогии дерново-болотных руд Зноситского месторождения (Ровенская область) // Вестник Львів ун-та. Сер. геол. 1962. № 1. С. 119–127.

Тихомиров В.Н. Изучение сорбционного поглощения марганца океанскими донными осадками и расчет скорости сорбции марганца // Геологический журнал. 1982. № 2. С. 56–64.

Ткаченко Б.Л. Избранные труды. – М.-Л.: Наука, 1954. – 430 с.

Турпаева Е.П. Абиссальная донная фауна как индикатор микрогидротерм на дне океана // Докл. АН СССР. Сер. биол. 1976 № 1. С. 247–250.

Удинцев Г.Б. Рельеф дна и тектоника западной части Тихого океана. В кн.: «Морская геология». Тр. ИО АН СССР, М., 1961. С. 15–21.

Ферсман А.Е. Геохимические параметры железа // Успехи химии. 1935. № 5. С. 52–108.

Формозова Л.Н. Железные руды Северного Приаралья. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 446 с. (Труды ГИН АН СССР. Вып. 20).

Франк-Каменецкий А.Г., Концевич В.З. Гидрохимические исследования оз. Байкал // Докл. АН СССР. 1927. Р. 228–232.

Францева А.В., Лебедева С.К. Химизм воды Ушинского водохранилища // Тр. Зоол. Ин-та АН СССР. 1941. Т. 7(1). С. 31–52.

Харвей Х.В. Биохимия и физика моря. – Л.: Изд. АН СССР, 1938. – 187 с.

Харвей Х.В. Современные успехи химии и биологии моря. – М.: ИЛ., 1948. – 250 с.

Харин Г.С., Ерошенко Д.В., Булаков А.В., Исаченко Х.Н., Малафеев Г.В. Петрография донного каменного материала в Баренцевом море. В сб.: «Система Баренцева моря». – М.: РФФИ. – С. 452–581.

Химия океана Т. I. (Химия вод океана). – М.: Изд. Наука, 1979. – 521 с.

Холанд Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы. – М.: Мир, 1989. – 538 с.

Холодный Н.Г. Бактерии, окисляющиеся и накапливающие железо. В сб.: «Среди природы и лаборатории». Вып. 15. МОИП, 1949. С. 59–67.

Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. – М.: ГЕОС, 2006. – 606 с.

Холодов В.Н. Основы многостадийной дифференциации в осадочном породообразовании и литогенезе. – М.: ГЕОС 2020. – 142 с.

Холодов В.Н., Недумов Р.И. Литология и геохимия среднего миоцена Восточного Предкавказья. – М.: Наука, 1981. – 205 с.

Хорт Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972. – 398 с.

Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы). – М.: Мир, 1972. – 430 с.

Чернякова А.М. Растворенный кислород. Атлас океанов. I. Тихий океан, лл. 234, 234 А, Б, 240, 241, 242. Главное управление навигации и океанографии МО СССР, 1974.

Чернякова А.М. Растворенный кислород. В кн.: «Тихий океан. Т. 3 (Химия тихого океана). – М.: Наука, 1972. – С. 62–89.

Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. – М.: Изд. АН СССР, 1955. – 668 с.

Чухров Ф.В., Горшков А.И. и др. К минералогии железо-марганцевых конкреций // Изв. АН СССР, 1980. С. 23–81. Изв. АН СССР, 1985, № 12. С. 61–71, 1981. С. 5–21, 1976. С. 5–24.

Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических вод. – М.: Наука, 1974. – 324 с.

Шишкина О.В., Гордеев В.В., Блажчишин А.И., Митропольский А.Ю. Микроэлементы в иловых водах Балтийского моря. В сб.: «Осадкообразование в Балтийском море», 1981. С. 207–216.

Шишкина О.В. Иловые воды. В кн.: «Химия океана». Т. 2. (Геохимия донных осадков). – М.: Наука, 1979. – С. 252–270.

Шнюков Е.Ф. Железо-марганцевые конкреции Черного моря. В кн.: «Твердые полезные ископаемые». – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 93–102.

Шнюков Е.Ф. Каламитское поле конкреций. – Киев: Изд. АН УССР, 1973. – 48 с.

Шнюков Е.Ф., Белодед Р.М., Немко В.П. Полезные ископаемые Мирового океана. – Киев: Наукова Думка, 1979. – 254 с.

Шнюков Е.Ф., Дроздовская А.А. Черное море как прототип химической эволюции океана в геологической истории Земли. // Докл. АН УССР. Серия Б: геологические, химические и биологические науки. 1989. № 2. С. 25–30.

Шнюков Е.Ф., Зиборов А.П. Минеральные богатства Черного моря. – Киев: Наукова Думка, 2004. – 277 с.

Шнюков Е.Ф., Огородников В.И., Красовский К.С. Железо-марганцевые конкреции морей СССР (распространение и морфология). В кн.: «Литология мезозойско-кайнозойского осадочного чехла Мирового океана». – М.: Наука, 1987. – С. 81–87.

Штеренберг Л.Е., Антипов М.П., Чеховская М.П., Кузьмичева Е.И. и др. Особенности конкрециообразования Fe-Mn в современных морях // Литология и полез. ископаемые. 1984. № 1. С. 62–78.

Штеренберг Л.Е., Лаврушин Ю.А., Голубев Ю.К. Железо-марганцевые конкреции горла Белого моря // Литология и полез. ископаемые. 1985., № 5. С. 66–84.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Основные закономерности геохимии марганца. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 2013. – 40 с.

Яцюк П.А. К вопросу о знаке заряда некоторых магниевых минералов // Докл. АН СССР. Сер. геол. 1940. Т. 36. № 9. С. 23–27.

Ascan O. Die Bedeutung der wasser löseilicjen Humuss loffe (Humussola) für die Bildung der See und Sumpferze // Leifchr. Pract. Geologie. 1907. XV.

Backer H, Lange J., Marchig V. Hydrothermal activity and sulfide Formation in axial Walleyes of the East pacific. Rise crest between 18 and 22° S // Earth Planet Sci. Lett. 1985. V. 72(1). P. 9–22.

Bender M. L., Klinkhammer G.P., Spencer D.W. Manganese in sea water and the marine manganese balance, *Deep Sea Research*, 1977 V. 24, P. 799–812.

Bender M.L., Ku T.X., Brocker W.S. Manganese nodules; their evaluation // *Science*. 1969. V. 161. P. 325–328.

Bender M. L., C. Schultz C. The distribution of trace metals in cores from a traverse across the Indian Ocean // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1969. V. 33. P. 2992–2997.

Berger N.M. The benthic interface of deep-sea carbonates A three-tiered sequence controlled by depth of deposition. In: *The dynamic environments of the ocean floor*. USA, Toronto, 1982. P. 95–114.

Bischoff J.L. Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis // *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*. Springer-Verlag: New York. 1969. P. 368–401.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediments fine fraction. New Haven, 1964a. 120 p.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediments fine fraction in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // *Yale Univ. Dep. Geol. and Geochem. Techn. Rept.* 1964b. V. 8. P. 1250.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // *Bul. Geo. Soc. Amer.* 1965. V. 76. P. 803–832.

Bogdanov YA. Gurvich E.G., Lisitzin A.P. et al. Sediments of the active rift zone in the western Woodlark basin and the development of hydrothermal activity // *Marine Geol.* 1977. P. 120–138.

Bonatti E. The origin of metal deposits in the oceanic lithosphere // *Sci. Amer.*, 1978. V. 238. P. 54–68.

Bonatti E. Mechanism of deep-sea volcanism in the south Pacific // *Res. Geochem.* 1967. V. 2. P. 453–491.

Bonatti E. Joensuu O. Deep Sea iron deposits from the South Pacific // *Science*. 1966. V. 154. P. 643–645.

Bonatti E., Nayudu Y.R. Origin of manganese nodules in the ocean // *Amer. J. Sci.* 1965. V. 263. P. 17–39.

Boström K. The origin and late of festoon manganese active ridge sediments // *Stockholm Contrib Geol.* 1973. V. 24. P. 149–243.

Boström K., Fisdur D.E. Volcanogenic uranium, vanadium, and iron in Indian Ocean sediments // *Earth Planet Sci. Lett.* 1974. V. 11. P. 95–108.

Boström K., Joensuu O., Brohm J. Plankton: its significance as a source of pelagic sediments // *Chem. Geol.* 1974. V. 14. P. 255–271.

Boström K., Peterson A.N. The origin of aluminum-poor ferromanganese sediments in areas of hydroheat flow in Eastern Pacific Rise // *Mar. Geology*. 1969. V. 7. P. 427–447.

Bowen B.J.M. Trace elements in biochemistry. London, Acad. Press, 1966. P. 367.

Brewer O.G., Spenser D. W. Distribution of some trace elements in black sea and their flux between dissolved particulate phases. In: *Black sea – Geology, Chemistry and Biology*. Published by the AAPG. Tulsa, Oklahoma, USA, 1974. P. 137–144.

Brindley G.W. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. 1st ed. London, Mineralogical Society, Clay Minerals Group, 1951. 345 p.

Bromfield S.M., David D.H. Sorption and oxidation of manganous ions and reduction of manganese oxide by cell suspensions of a manganese oxidizing bacterium // *Soil Biol. Biochem.* 1976. V. 8. P. 37–43.

Bruland K.W., Lohan M.C. Control of trace metals in sea water. In: The ocean and marine geochemistry. V. 6. Treatise of geochemistry / Ed. D. Hoesel, K. Turekian et al. Amsterdam, Elsevier, 2004. P. 23–47.

Buser W., Griitter A. Über die Nature der Mangan knoeleni schweiz mineral, und petrolog. Mitt. 1956. Bd. 36. S. 49–62.

Cambell A.C. Mineralogy and geochemistry of marine particles by synchrotron X-ray spectroscopy and plasma-mass spectrometry. In: Marine particles analysis and characterization. USA Washington, Amer. Geoph. Union, 1991. P. 375–390.

Cann J.B., Winter C.K., Pritchard R.G. A hydrothermal deposits from the floor of the gulf of Aden // *Miner. Mag.* 1977. V. 41. P. 193–199.

Charlot G., Bezier D. Quantitative inorganic analysis. N.-Y., Wiley, 1957. 515 p.

Chester R. Elemental geochemistry of marine sediments // *Treatise on chemical Oceanography.* 1965. V. 2(7).

Chester R., Messina-Hanna R.C. Trace element partition patterns in North Atlantic deep-sea sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. V. 34(10). P. 1121–1128.

Chester R., Stoner J.H. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface waters from the world ocean // *Mar. Chem.* 1974. V. 2(1). P. 17–32.

Cobler R., Dymond J. Sediment trap experiment on the Galapagos spreading center, Equatorial Pacific // *Science.* 1980. V. 209. P. 801–803.

Corliss J.B. The origin of metal bearing submarine hydrothermal solutions // *J. Geophys. Res.* 1971. V. 76. P. 8128–8138.

Corliss J.B., Dymond J., Gordon, L.I., ... Crane K., Van Andel T.H. Submarine thermal springs on the Galápagos Rift // *Science.* 1979. V. 203(4385). P. 1073.

Crocket J.H., Macdongall J.D., Harris R.C. Gold, palladium and iridium in marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975. V. 37. P. 2547–2556.

Cronan D.S. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposit from the Atlantic Ocean // *J. Geophys. Res.* 1975. V. 80(27). P. 3831–3837.

Ederfeld H. Manganese flux to the ocean // *Mar. Chem.* 1976. V. 4. P. 46–82.

Edmond J.M., Campbell A. C., Palmer M.P., German C. Geochemistry of hydrothermally fluids from the Mid-Atlantic Ridge: TAG and MAPK FOS, 1990. V. 71. P. 1650–1651.

Ehrlich H.L. Bacteriology of Manganese Nodules: I. Bacterial Action on Manganese in Nodule Enrichments // *Appl. Microbiol.* 1963. V.11. P. 15–19.

Ehrlich H.L. Bacteriology of Manganese Nodules: II. Manganese Oxidation by Cell-free Extract from a Manganese Nodule Bacterium // *Appl. Microbiol.* 1968. V. 16. P. 197–202.

Ehrlich H.L. Manganese oxidizing bacteria from a hydrothermally active aqua on the Galapagos Rift // *Ecolog. Bull. (Stockholm).* 1983. V. 35. P. 357–366.

Ehrlich H.L. Mesophilic manganese-oxidizing bacteria from a hydrothermal discharge area at MP North on the East Pacific Rise. Planetary ecology. Reinhold; Van Nordstrang. 1985. P. 186–194.

Fabricand B.R., Jmhimbo S., Brey M.E., Westan J.B. Atomic absorption analysis for Li, Mg, K, Rb and Sr in ocean waters // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1962. V 6(10). P. 10–23.

Feely R.A., Messoth G.Y., Baker T. et al. The effect hydrothermal processes on midwater phosphorus distribution in the northeast Pacific // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 86(3–4). P. 305–318.

Fein C.D., Morgenstein M. Microbe analysis of manganese crusts from the Hawaiian Archipelago // *Hawaii Geoph. Rep.* 1973. V. 22–23. P. 41–58.

Fucaï R, Huyih-Agoc L. Studies on the chemical behavior of radio-nuclides in water. I General considerations and study of precipitation trace source in water Jcnese sedation and study of zinc manganese, iron, cuprum, zinc and cerium // *Radiolactive in water*, 1969, V. 22, Wiena. (Wiena).

Garrels R.M. Perry F.A. Evaluation of sedimentary rocks. N. Y. Norton, 1971. 282 p.

Goldberg E.D., Arrenius J. Geochemistry of Pacific pelagic sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1958. V. 13. P. 14–35.

Goldberg E.D., Koide M., Schmidt R.A., Smit E.N. Rare earth distribution in marine environments // *Geophys. Res.* 1963. V. 68(14) and V. 37. Supl 1. 1–13.

Gordeev V.V, Bachold V. Modern terrigenous organ input the Arctic Ocean // *Organic Carbon input to the Arctic Ocean; Present and Past / Eds. R. Stein, R. Macdonald.* Berlin, Springer. 2003. P. 33- 41.

Graselly G., Srabo., Bardossy G., Nemetz I. Data on the geology and mineralogy of the Elleny manganese ore deposits // *Acta Miner. Petrogr.* (Hungary, University of Szeged) 1969. V. 19. P. 15–43.

Grenslate J. Manganese-biota associations in north-eastern Equatorial Pacific sediments. Unpublished PhD Thesis. Univers. of California, San Diego, 1973. 38 p.

Grim R.E. Clay mineralogy. McGraw-Hill Book Company, 1953, p. 238.

Grose S., Mueller R.S., Berner R. Iron. In: Handbook of geochemistry/ Ed. K.H. Wedepohl. Berlin-Heidelberg, 1969. P. 29–31.

Gruner W. The crystal structure of Talc und Pyrophyllite // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials.* 1934. V. 88(1–6). P. 412–419.

Halvorsen H.O., Starky R.L. Studies on the transformations of iron in nature. II. Concerning the importance of microorganisms in the solution and precipitation of iron // *Soil Science.* 1927. V. 24. P. 42–97.

Hart R.A. A model for chemical exchange in the basalt-seawater system of 198 oceanic layer II, Canada // *J. Earth Sci.* 1973. V. 10(6). P. 799–816.

Harvey H W The chemistry and fertility of sea water. Cambr. Univer., 1969. P. 12–25.

Hashitani H., Yamamoto K. Simultaneous determination of trace of iron and Al in sea water // *J. Chem. Soc. Japan.* 1959. V. 80(7). P. 797.

Hirano S., Koyanagi, T. Study on the chemical forms of radionuclides in seawater // *Journal of the Oceanographical Society of Japan.* 1978. V.34. P. 269–75.

Holbach P., Puteamus D., Manheim V. Platinum concentration rations free manganese seamount crust from the Central Pacific // *Naturewissenschaften*, 1884, Bd. 71. S. 577–579.

Horn M.K., Adams A.S. Factors which control the distribution of ferromanganese nodules // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1966. V. 30. P. 279–297.

Horowitz A. The distribution of Pb, Ag, Sn, Te and Zn in sediments oceanic ridges // *Mar. Geol.* 1970. V. 9. P. 241–259.

James R.H., Elderfield F.G., Palmer M.R. The chemistry of hidrothermal fluids from the Broken Spur site 390 N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. P. 651–659.

Jerlov N.J. Optical distribution of particle distribution in the sea // *Tellurs.* 1951. V. 3. P. 14–52.

Koroleff F., Rosted C.O., Sillén L.G., Linnasalmi A., Laukkanen P. Determination of Manganese in Natural Waters. // *Acta Chemica Scandinavica.* 1947. V. 1. P. 15–32.

Krauskopf K.B. Separation of manganese from iron in sedimentary processes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1957. V. 12. P. 61–84.

Levinson A.A. Second occurrences of todorokite // *Amer. Mineralogist.* 1972. V. 45(7–8). P. 32–48.

Lowell R.P., Germanovich L.N. Evolution of a brine-saturated layer at the base of a ridge-crest hydrothermal system // *Journal of Geophysical Research.* 1997. V. 102(B5). P. 10245–10255.

Lyle N. Estimation of hydrothermal manganese input to the ocean // *Geology.* 1976. V. 4. P. 22–86.

Mcallister C.D., Parsons T.R., Strickland J.D.H. Primary productivity and fertility at station “P” in the north-east Pacific Ocean // *J. Cons. Cons. Int. Explor. Mer.* 1960. V. 25: 240–259.

Mackenzie F.T. Sedimentary cycling and the evolution of seawater. In: *Chemical Oceanography* (2nd ed.) Vol. 1 / Eds J.P. Riley, G. Skirrow. London: Academic Press, 1975 P. 309–364.

Manheim F.T. Symposium on Marina Geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1961. V. 70. P. 52–70.

Martin J.M., Knauer G. The elemental composition of plankton // *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1973. V. 37(7). P. 1639–1653.

Mehra O.P., Jackson M.L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionate systems cantered with sodium bicarbonate-mineral. Washington, 1960. P. 48–56.

Menard H.W. Marine geology of the Pacific. N-Y, McGraw-Hill Book Company, 1964, p. 271 p.

Murray J. Renard A.F. Report on Deep-Sea Deposits Based on the Specimens Collected during the Voyage of HMS Challenger in the Years 1872 to 1876. Report on the Scientific Results of the Voyage of HMS Challenger during the Years 1873–76, Part 3, Deep-Sea Deposits HMSO, London, 1891. 525 p.

Morgan J.J. Chemistry of aqueous manganese. II and IV Thesis Harvard Univ. Cambridge, 1964, 240 p.

Morgenstern M., Felsher M. The origin of manganese nodules; a combined theory with special reference to palagonitization // *Pacific Sci.* V. 25. 1971. P. 301–307.

Motte M.J., Holland Y.D. Chemical exchange during hydrothermal alternation of sea water; 1. Experimental result for major and mirror components of sea-water // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1978. V. 42, P. 1103–1115.

Murray J.W., Brewer P.G. Mechanisms of Removal of Manganese Iron and Other Trace Metals from Sea Water / Marine manganese deposits / Ed. G.P. Glasby. Amsterdam–Oxford–New-York, Elsevier, 1971. P. 291–325.

Peterson H. Manganese and nickel of the ocean floor // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1959. V. 17(3/4). P. 43–60.

Rankama K., Sahama T.H. Geochemistry. The University of Chicago Press, 1952, 230 p.

Roberts J. Reduction of ferric hydroxide by strains of *Bacillus polymyxa* soil // *Science.* 1947. V. 63. P. 49–63.

Rona P. Relations between rates of sediment accumulation on continental shelves, sea-floor spreading, and eustasy inferred from the Central North Atlantic // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1973. V. 84. P. 2851–2872.

Rona P.A. The TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge crest at latitude 26°N // *J. Geol. Soc. London.* 1980. V. 137. P. 385–402.

Rona P.A., Bogdanov Y.A., Gurvich P.G., Rimski-Korsakov N.A., Sagalevitch A.M., Hannington M.D. Relict hydrothermal zones in the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic-Ridge, 16°N 45°W // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. P. 9715–9730.

Rona P.A., Widenfalk L., Bostrom K. Serpentine cation ultramafic and hydrothermal activity at the Mid-Atlantic Ridge crest near 15°N // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 81(132). P. 1407–1424.

Rona E., Hood D.M., Muse L., Bugliot B. Activation analysis of manganese and zinc in sea water // *Limnol. Oceanogr.* 1962. P. 201–206.

Rosson R.A., Nelson K.H. Manganese reducing and oxidation by spores of a marine bacillus // *J. Bacteriol.* 1982. V. 151. P. 1027–1034.

Sapper K. Katalog Der Geschichtlichen Vulkanausbrueche. Strassburg, Karl J. Trübner, 1917. 378 p. <https://archive.org/details/KatalogDerGeschichtlichenVulkanausbrueche/page/n373/mode/2up>.

Schneider K. Die vulkanischen Erscheinungen der Erde. Germany, Gebrüder Borntraeger, 1911, 285 p.

Scott M R., Scott R.B., Rona P.A. et al. Rapidly accumulating manganese deposit from the median vally of the Mid-Atlantic Ridge // *Geophys. Res. Lett.* Washington. 1974. V. 1. P. 355–358.

Smith K.L. Oxygen demands of San Diego trough sediments. An in situ study // *Limnol. Oceanogr.* 1974. V. 19. P. 939–944.

Soren R.K. Manganese nodules: Nature and significance of internal structure // *Econ. Geol.* 1967. V. 62. P. 141–147.

Sorokin Yu J.I. Aquatic microbial ecology. Leiden, Backhuys publ.; Venice: UNESCO, 1999a. 248 p.

Sorokin Yu.I. Microbial activity as a geochemical factor in the ocean. In: *Marine Geology of the Gulf of California* // *AAPG Mem.* 1999b. V. 3. P. 28–44.

Spenser D.W., Brever O.G., Sachs P.L. Aspects the distribution and trace element composition of suspended mater in the Black Sea // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36(1). P. 71–86.

Staudigel H., Hart S.R. The problem of weathering of basalts // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1983. V. 47(3). P. 337–352.

Stumm W., Baccini P. Man-made perturbation of lakes. In: Lakes-chemistry: Geology, physics / Ed. A. Leman. N.-Y., Springer-Verlag, 1978. P. 91–126.

Tompson T.G., Bremner R. W. The determination of iron in sea water // Cons. Intern. Nour. Li expert de la mer. 1935. V. 4. P. 288.

Trask P.D. Origin and environment of source sediments of petroleum. Texas, US. Gnet. Publishing Co, 1932, p. 323.

Toth G.R. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron // Bull. Geol. Soc. Amer. 1980. V. 91. N 1. P.44–54.

Tsunogai S. Uematsu M. Noriki S. et al. Sediment trap experiment in the northern North Pacific: Undulation of settling particles// Geochem. J. 1982. V. 16(3). P. 139–147.

Von der Borch C., Rex R.W. Amorphous Iron Oxide Precipitates in Sediments Cored during Leg 5, Deep Sea Drilling Project / Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. 1970. V. 5. P. 541–544.

Wolery T.D., Sleep Y.H. Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges // J. Geol. 1976. V. 84. P. 14–32.

Научное издание

Холодов Владимир Николаевич

**ПРОБЛЕМА ГЕОХИМИИ
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА
В ОСАДКАХ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ**

Утверждено к печати Отделением наук о Земле РАН
(в связи с 300-летием Российской академии наук)

Подписано в печать 02.11.2023.
Формат 70х100/16.
Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 13,66. Усл.-печ. л. 16,66.
Заказ № 3168.2. Тираж 300.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Отпечатано в типографии ООО «Принт».
426035, г. Ижевск, ул. Тимирязева, 5.

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 31.03.2023 г.
и распространяется бесплатно