

Полное собрание трудов
академика А. П. Виноградова

Том 8

ГЕОХИМИЯ ОКЕАНА



АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ
ВИНОГРАДОВ

1966 г.

«Образование океана, его океанической коры, водной и солевой массы — это единый геологический процесс».

A handwritten signature in black ink, likely belonging to Vladimir I. Vernadsky, the Russian scientist and philosopher. The signature is stylized and cursive, written on a light-colored background.

А. П. ВИНОГРАДОВ

Полное собрание трудов

ГЕОХИМИЯ ОКЕАНА

Том 8

Ответственный редактор
академик Ю.А. Костицын

Москва, 2026

УДК 550.4+551.46

ББК 26.30:26.221

В 49

Виноградов А.П.

Полное собрание трудов в 18 т. / А.П. Виноградов; под ред. академика Ю.А. Костицына; Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского.

Архив Российской академии наук.

ISBN 978-5-907366-20-6

Complete collection of works in 18 vol. / A.P. Vinogradov; Man. Ed. academician Yu. A. Kostitsyn; Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOKHI RAS). Archive of Russian Academy of Sciences.

ISBN 978-5-907366-20-6

Т. 8. Геохимия океана. / науч. ред. В.Д. Корж; [сост. Л.Д. Виноградова]. – М.: РАН – 2026. – 405 с.

ISBN 000-0-000000-00-0

V. 8. Ocean geochemistry / Sci. Ed. by V.D. Korzh ; [comp. by L.D. Vinogradova]. – М.: RAS – 2026. – 405 P.

ISBN 000-0-000000-00-0

В восьмом томе трудов академика А.П. Виноградова публикуются работы, посвященные геохимии океана, за весь период его научной деятельности. В нем автор указывает, что на раннем этапе геологической истории Земли происходило выделение из ее состава важных оболочек: земной коры, гидросферы и атмосферы. Предполагается, что основным механизмом дифференциации вещества Земли служило зонное плавление. Большую часть тома занимают труды А.П. Виноградова по геохимии океана, включая известную монографию «Введение в геохимию океана» (1967). Рассмотрены обширные данные по содержанию химических элементов таблицы Д.И. Менделеева и их соединений в водной толще Мирового океана, в его взвеси и донных осадках. Проведено сравнение со сходными данными по речным водам и осадочным горным породам континентов. Сделаны первые выводы о сравнительном вкладе поставки взвешенного и растворенного вещества с суши, с одной стороны, и вулканических процессов в самом океане, с другой.

В заключительной части книги описаны результаты комплексного геоморфологического, геофизического и петролого-геохимического изучения спрединговых хребтов Индийского океана отечественными учеными под научным руководством А.П. Виноградова.

Для специалистов, занимающихся проблемами геохимии океана и смежных областей, а также для историков, изучающих развитие науки.

The eighth volume of Academician A.P. Vinogradov's works contains works devoted to ocean geochemistry, covering the entire period of his scientific career.

It is stated in the book that during the early stages of Earth's geological history, the separation of important layers from its composition—the crust, hydrosphere, and atmosphere—took place. It is assumed that zonal melting served as the primary mechanism for the differentiation of Earth's matter.

The majority of the volume is devoted to A.P. Vinogradov's works on ocean geochemistry, including his well-known monograph, "Introduction to Ocean Geochemistry" (1967). Extensive data on the abundances of chemical elements and their compounds in the water column of the World Ocean, in suspended matter, and in bottom sediments are reviewed. A comparison is made with similar data on river waters and continental sedimentary rocks. Initial conclusions are drawn regarding the relative contribution of suspended and dissolved matter from land, on the one hand, and volcanic processes within the ocean itself, on the other.

The final part of the book describes the results of a comprehensive geomorphological, geophysical, and petrological-geochemical study of the spreading ridges of the Indian Ocean by Russian scientists under the scientific supervision of A.P. Vinogradov.

For specialists working on ocean geochemistry and related fields, as well as for historians studying the development of science.

УДК 550.4+551.46

ББК 26.30:26.221

ISBN 978-5-907366-20-6

ISBN 000-0-000000-00-0 (т. 8)

© ГЕОХИ РАН, 2026

© Архив РАН, архивные материалы, 2026

ПРЕДИСЛОВИЕ К ВОСЬМОМУ ТОМУ*

В восьмом томе полного собрания трудов А.П. Виноградова представлены труды в области геохимии океана. Первые статьи по морской геохимии появились в тридцатые годы, а уже в 1944 году в журнале «УСПЕХИ ХИМИИ» вышла его большая обзорная статья «Геохимия рассеянных элементов морской воды», содержащая критическое рассмотрение результатов исследований микроэлементов (trace elements) в морской воде.

А.П. Виноградов, исполняя роль президента Второго Международного океанографического конгресса, проходившего в Москве (30 мая по 9 июня 1966 г.) отмечал: «Океан рисуется ученым как грандиозная динамическая система равновесий между его водой, атмосферой, донными отложениями и жизнью, населяющей океан. Изучение океана приняло глобальный характер. Благодаря этим научным изысканиям открываются новые явления. Все это вместе активно усиливает мировую практическую деятельность человека в океане. В то же время начинают широко признавать, что ни одна страна самостоятельно не может выполнить все необходимые океанологические исследования, создать серьезный прогресс в изучении океана. Это можно сделать только путем объединенных усилий всех стран, всех наций, ученых - океанологов различных государств». Позиция А.П. Виноградова в вопросе сотрудничества между учеными океанологами всего мира способствовала укреплению связей между советскими и зарубежными учеными и росту престижа отечественной океанологии.

На этом Международном океанографическом конгрессе А.П. Виноградов сделал доклад «Геохимические проблемы эволюции океана», текст которого был опубликован в журнале «ВЕСТНИК АКАДЕМИИ НАУК СССР», №6, 1966 год. В докладе основное внимание было сосредоточено на обсуждении процессов дифференциации вещества на оболочки Земли по механизму зонного плавления, дегазации недр земли и формировании океанической части земной коры.

Ярким научным событием явилось появление монографии А.П. Виноградова «Введение в геохимию океана» М.: Наука, 1967 г. Ее достоинство не только в богатстве фактического материала по содержанию химических элементов в гидросфере. Она также способствовала развитию некоторых актуальных методологических проблем, которые долгое время находились в тени и не имели достаточно ясного решения. Одна из таких проблем – выявление принципиального различия условий, необходимых для постоянства элементного состава вещества, захороненного в литосфере и растворенного в водах гидросферы. Постоянство элементного состава твердого вещества в недрах Земли обусловлено завершенностью процессов, его сформировавших. Постоянство среднего элементного состава океанской воды обусловлено сбалансированностью всех химических, биохимических, гидрологических и иных процессов в океане.

В завершении монографии А.П. Виноградов подводит итог: «Среднее содержание каждого из химических элементов в воде океанов является интегральным эффектом всех их свойств и всех тех процессов, в которых они участвуют в толще океанской воды». Такое обобщающее утверждение для его конкретизации требует проведения многоаспектных масштабных исследований. При этом необходимо иметь достаточно обоснованные ориентиры успешного решения этой фундаментальной проблемы.

* См. общее предисловие к данному собранию трудов А. П. Виноградова в первом томе, с. 7–11.

Здесь следует вспомнить утверждение В.И. Вернадского: «На земной поверхности нет химической силы, более постоянно действующей, а потому более могущественной по своим конечным последствиям, чем организмы, взятые в целом.... Жизнь есть планетное явление и определяет, основным образом, химизм, миграцию всех химических элементов верхней земной оболочки – биосферы, миграцию всех химических элементов». О масштабе биогенного процесса говорит то, что на поверхности океанов и морей продуцируется около 110 миллиардов тонн в год сухого вещества планктона, что в четыре раза больше, чем поступает вещества с суши и из вулканов.

Д-р геол.-минерал. наук В. Д. Корж

О СТАТЬЕ С.В. БРУЕВИЧА «ГИДРОХИМИЯ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ ПО РАБОТАМ 1934 г.» *

С.В. Бруевич. Гидрохимия среднего и южного Каспия по работам 1934 г. Труды по комплексному изучению Каспийского моря. Вып. IV. Комиссия по комплексному изучению Каспийского моря (КАСП). Изд. Академии Наук СССР М. – А. 1937. 352 стр. Альбом 114 граф. (приложение). Цена 40 руб. в переплете с альбомом.

Автор дает обширную сводку материала по гидрохимии Каспийского моря, полученного в результате работ четырех экспедиций Всесоюзного научно-исследовательского института рыбного хозяйства и океанографии и АН СССР в течение 1934 г.

Обратимся непосредственно к новым данным, полученным этими экспедициями на Каспии.

Произведенные с большой точностью новые 11 анализов воды Каспия, относящиеся к главным составным частям ее солевой массы Na, K, Ca, Mg, SO_4 , Cl, Br и CO_3 в общем подтверждают прежние данные, принадлежащие, главным образом, А.А. Лебединцеву и его сотрудникам. Хлорный коэффициент – отношение суммы ионов к истинному весовому содержанию хлора в 1 кг воды для Каспия – автор принимает равным 2,396 близким к коэффициенту, полученному другими авторами.

Пользуясь данными по составу солевой массы Каспия и составам речного стока воды реки Волги, автор делает попытку определения «возраста» современного Каспия (т. е. времени самостоятельного существования изолированного водоема, как объясняет автор) по соотношению ионов Cl, SO_4 , Mg и др. Принципиально не может быть сделано никаких возражений против решения этой задачи по соотношениям солей в речном стоке и в море, требующего в общем несложных пересчетов. Расчет, произведенный С.В. Бруевичем, определяет «возраст» современного Каспия в 11.000 лет. В более общей форме, исходя из тех же соотношений солей между морем и речным стоком, эту задачу решает и М.А. Ключко (ДАН, 1937, XVI, № 1, стр. 55), получивший практически то же число 9.000 лет, как он правильно говорит, для «озерного» возраста Каспия. Но, как ясно следует из решения этих задач, этот «возраст» относится к Каспию при условии сохранения объема его водной массы, равной современной, и солености, близкой к 25 % солености океана. Последние условия позволяют и обязывают геолога и гидрохимика, как нам кажется, попытаться приурочить начало летоисчисления «озерного» возраста Каспия к более точным геологическим реперам, нежели к моменту потери связи с Азовским морем или к моменту образования изолированного водоема. Этот момент мог геологически течь весьма длительно. Далее, как нам кажется, соединение двух морей через Маныч действительно могло служить путем для миграции, например, *Cardium edule*. Но это совершенно не указывает еще на резкое нарушение солевого режима Каспия после момента разобщения Каспийского моря и бассейна Черного моря, по сравнению с тем, что было до того. Состав речного стока, как и С.В. Бруевич, так и М.А. Ключко рассчитывают по составу воды современной Волги. Между тем, отношение SO_4/Cl для воды Волги (близкое к 5) значительно отличается от отношения SO_4/Cl для среднего состава всех рек мира или европейской равнины (близкое к 3). Этот частный вопрос, как нам кажется, еще требует дальнейшего научного анализа.

* Вестник АН СССР. 1938. № 4. (Критика и библиография). С. 83-85.

По сравнению с прежними данными по гидрохимии Каспия, помимо распределения $t^{\circ}\text{O}_2$, pH и NH_3 впервые дается подробная картина вертикального распределения в воде Каспия фосфатов, кремнекислоты, нитратов и нитритов. В отношении этих химических элементов автором устанавливается совершенно ясная их стратификация, хорошо известная для других морей. В верхнем слое воды около 100 м, особенно в период летнего развития планктона, происходит резкое уменьшение содержания фосфора, кремния и азота за счет их потребления планктоном, особенно в слое фотосинтеза. Автор называет эту зону зоной обеднения биогенными элементами* и различает в свою очередь в ней подзоны: фотосинтеза и другие. Зона аккумуляции биогенных элементов, где заметно уже сказывается их обогащение, лежит в Каспийском море ниже 100 м, причем это накопление биогенных элементов резко проявляется в Среднем Каспии и менее заметно в Южном Каспии, приближающемся в этом отношении к режиму тропических морей. В связи с зимним охлаждением поверхностных слоев воды, происходит перемешивание вод зоны обеднения с водами зоны аккумуляции.

Весьма своеобразную картину распределения в Каспии представляют нитраты, которые, как оказалось, концентрируются здесь в слое воды от 100 – 400 м. Выше и ниже этой «нитратной» зоны их значительно меньше. Ниже одновременно резко падает содержание кислорода. Не менее замечательным является наблюдение над отдачей водой Каспия в ряде областей Южного Каспия, Красноводского залива и др. в атмосферу углекислоты. Расчет давления CO_2 в воде этих областей Каспия (рассчитанного по таблицам Буха из данных по pH) показал, что оно выше, чем в воздухе. При этом pCO_2 несколько выше зимой, чем летом для вод Среднего Каспия, а для Южного Каспия значительно ниже зимой, чем летом, что связано с влиянием температуры на равновесие CO_2 в воде. Факт отдачи CO_2 поверхностью Каспия в воздух (как это наблюдается и для других приконтинентальных морей) за счет, главным образом, углекислоты гидрокарбонатов, вносимых речным стоком, весьма интересен для геохимической истории CO_2 , и нужно пожелать, чтобы этот процесс в дальнейшем был изучен строго количественно, принимая во внимание потребление CO_2 фитопланктоном и другими организмами, а также интенсивность процессов минерализации органического вещества и т. д. Простым, но надежным приемом (по методу Неуегера* встряхивание с порошком мрамора) автор показал пересыщение вод Каспия CaCO_3 – особенно южных его частей.

Автор рассматривает равновесие разных форм CO_2Ca в воде Каспия, почти совершенно не касаясь влияния на эти равновесия организмов, потребителей CO_2 , Ca например, планктона. Так, он рассматривает, в частности, процессы выпадения Ca в осадки, наблюдаемые, например, на восточном побережье Среднего и Южного Каспия, исключительно с физико-химической точки зрения (он полагает, что соприкосновение пересыщенных CaCO_3 вод с данными кристаллическими осадками CaCO_3 , которое по Мак Клендону и др. вызывает выпадение CaCO_3 из растворов, является единственной причиной этого явления), между тем, это, мелководье с интенсивным развитием планктона и, как сам автор указывает, со значительным понижением давления CO_2 в воде вследствие жизнедеятельности растительных ор-

* Под биогенными элементами—фосфатами, кремнекислотой и т. д. автор, очевидно, понимает не химические элементы, а биологически важные вещества.

ганизмов. Весьма интересной попыткой является далее определение продукции фитопланктона или, как совершенно правильно, говорит автор, условного прироста биомассы планктона по разности между послеполуденным максимумом и пред-рассветным ночным минимумом кислорода и pH^* .

Продукция кислорода, как это принято, пересчитанная на глюкозу, дала, например, для Южного Каспия от 0.30 до 2.5 глюкозы в миллиграммах на литр, а для Северного Каспия – от 0.19 до 3.65 глюкозы в миллиграммах, т. е. в пределах чисел, известных для других морей. Условный прирост биомассы фитопланктона был рассчитан также по убыли других химических элементов P, Si, Ni, сопоставленной с данными по химическому составу планктона, известными в литературе. Это дало 2 г сухого вещества на 1 м³ воды. Прямое определение массы планктона, произведенное В.Я. Яшновым для Каспия, дает до 0,2 г сухого вещества в 1 м². Мы не можем здесь останавливаться на причинах этого расхождения в подсчетах биомассы планктона, представляющих большой научный и практический интерес, и думаем, что помимо косвенных методов исследования продукции и биомассы планктона, необходимо перейти и к непосредственному определению массы и химического состава разных планктонных организмов. Следует обратить внимание на относительно высокое значение pH воды Каспия – поверхность слоев – достигающее в среднем до 8.47 в Южном Каспии и несколько ниже в других частях Каспия. С глубиной значение pH убывает, достигая 7.5. Очень значительно содержание SiO_2 до 3900 мг в 1 м³ (без солевых поправок). Пользуясь этим случаем, я хотел бы горячо пожелать, чтобы, наконец, гидрохимические данные для воды Каспия выражались абсолютными величинами, а не относительными, как это делается по отношению к SiO_2 , CO_2 , P, Cl из-за отсутствия соответствующих поправок, связанных со своеобразием солевого состава Каспийского моря. Таблица этих поправок должна быть получена.

Автор, касаясь, как он называет, в гидрохимическом смысле структурных зон Каспийского моря, поднимает важные и большие вопросы водообмена между отдельными частями Каспия – Южным и Средним Каспием турбулентных вертикальных движений воды и др., могущих быть исследованными на гидрохимической основе. В итоге автор считает, что по характеру гидрологического и гидрохимического режима Каспий не отличается от других внутриматериковых средиземных морей. Меридиональное же расположение Каспия вносит некоторую особенность в его режим, разбивая его на три части: Северный, Средний и Южный Каспий, имеющие некоторые свои индивидуальные гидрологические и гидрохимические черты.

Новые и обширные данные, впервые сведенные нашим крупным гидрохимиком С.В. Бруевичем, на которых мы сейчас кратко остановили внимание читателя, помимо того сопровождаются многочисленными журналами гидрохимических работ экспедиций, картами распределения гидрохимических элементов и, наконец, имеют, в виде особого приложения, альбом график 114 разрезов по Каспию и вместе составляют солидный научный материал, к которому еще не раз возвратятся советские гидрохимики, геохимики и биологи, в связи с их научными интересами при работе на Каспийском море.

* Эта глава впервые появилась в «Сборнике в честь 50летия научной и педагогической деятельности акад. В.И. Вернадского» 1936, стр. 281.

ГЕОХИМИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОРСКОЙ ВОДЫ*

С поверхности океана испаряется огромная масса воды, которая, конденсируясь, захватывает газы атмосферы и вулканические газы, собирается на суше, дренирует её и разрушает.

Реки мира сбрасывают в океан ежегодно тысячи миллионов тонн воды с растворенными в ней солями.

Многие миллионы лет совершается этот грандиозный природный процесс извлечения водой разрушающихся твёрдых горных пород.

Так формировался солевой раствор океана, находящийся в сложном химическом равновесии с газами атмосферы, веществом осадков морского дна, с живым веществом, которое его населяет.

99,9 % солевой массы океана составляют соли Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , Br^- , SO_4^{--} , HCO_3^- , которые при испарении морских бассейнов в процессе морского галогенеза образуют в закономерном порядке отложения разнообразных твёрдых солей.

После ряда работ, в частности Челленджеровской экспедиции, было установлено, что соотношение между главными компонентами морского раствора сохраняется в море постоянным. Хлорное число, солёность, плотность морской воды, ставшие интернациональными единицами сравнения, оказались, таким образом, связанными между собой определённой математической зависимостью.

Таблица 1.
Среднее содержание главных компонентов в морской воде
 $\text{Cl} = 19,000 \text{ ‰}$

Na.....	1,056	Cl.....	1,898
K.....	0,038	Br.....	0,006
Mg.....	0,127	S.....	0,088**
Ca.....	0,040	C.....	0,002***

Интерес к нахождению в океанической воде всех других химических элементов, по весу составляющих всего около 0,1 % солевой массы океана, возник в половине прошлого столетия. Концентрация большинства этих химических элементов в морской воде, как мы ниже убедимся, измеряется 10^{-4} - $10^{-14}\%$. Между тем, морские организмы обладают замечательным свойством концентрировать многие из рассеянных в морской воде химических элементов в тысячи раз. Мы не можем здесь касаться этого чрезвычайно важного явления, тем более что имели уже случай подробно о нем говорить. Естественно, что отсутствие в те времена высоко чувствительных и точных методов анализа создавало затруднения для этих исследований. С точки зрения истории науки небезынтересно заметить, что многие данные, казавшиеся первоначально точными, оказались позже неверными. Для многих рассеянных в морской воде химических элементов мы и до сих пор не имеем вовсе каких-либо данных.

По мере все большего значения химических теорий в изучении морского солевого раствора вопрос нахождения и распределения рассеянных химических эле-

* Успехи химии. 1944. Т. XIII, вып. 1. С. 3-34. (См. так же Избр. тр. «Геохимия океана», 1989 г.).

** 0,2648 % SO_4^{--}

*** 0,0139 % HCO_3^-

ментов в море начал приобретать определённое теоретическое значение. Ниже мы поставили себе целью подвести некоторые итоги исследованиям в этом направлении и коснуться перспектив будущих работ в этой области.

Благодаря многочисленным экспедициям и стационарным морским исследованиям, особенно за последние 20 лет, была подробно выяснена картина распределения и перемещения в толще морской воды так называемых «биогенных» элементов P, Si, N (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+) и др. Эти исследования получили широкое отражение в литературе, что освобождает нас в значительной мере от более подробного освещения этого вопроса. И если мы дальше совершенно схематически излагаем основные результаты этих исследований, то лишь с той единственной целью, чтобы создать у читателя известное представление о возможных путях перемещения в морской воде химических элементов, ещё недостаточно изученных с этой стороны.

Было установлено существование своеобразной стратификации в распределении названных биогенных элементов в толще морской воды в результате жизнедеятельности морских микроорганизмов. В море от 0 м глубины обычно до 200–300 м в весенние и летние месяцы происходит интенсивное развитие фитопланктона. Это зона фотосинтеза. В этой области, особенно в верхних слоях, происходит усиленное извлечение всех биогенных элементов. Практически содержание, например, фосфора становится здесь равным нулю. Резко понижается содержание кремния, нитратов. В зоне ниже зоны фотосинтеза на глубинах 300–400 м, где происходит значительная минерализация вещества мёртвого планктона, количество фосфора, нитратов, нитритов резко возрастает, достигая сотен миллиграмм этих веществ в 1 м³ воды. Зимой, когда развитие планктона резко сокращается, нижние слои воды, богатые биогенными элементами, выносятся на поверхность. Таким образом, создаётся сезонность в содержании этих химических элементов с максимумом в весенне-летние месяцы и минимумом в зимние.

Подобный характер нахождения, возможно, как мы увидим ниже, обнаружится и для ряда других рассеянных химических элементов.

ГАЛОИДЫ

Иод. Косвенные указания на нахождение иода в морской воде появляются вскоре же после открытия иода Courtois в 1811 г. в золе морских водорослей. Непосредственно доказал присутствие иода в воде моря Balard в 1825 г. Затем, в течение почти всего XIX в. шли продолжительные споры по поводу нахождения иода в морской воде. Одни учёные его обнаруживали, другим этого сделать не удавалось.

Marchand в 1851 г. пытается путём осаждения иода в виде AgI определить количество находящегося в морской воде иода. Более правильные результаты появляются лишь после применения методов извлечения иода из морской воды при помощи органических растворителей CS_2 , CCl_4 . Однако и эти методы были ещё достаточно грубыми и могли дать лишь ориентировочные данные. Введение метода экстракции иодидов из морских солей спиртом, впервые применённого Fellenberg, с последующим окислением иодидов в иодаты и микротитрованием, детально разработанным Reith, в значительной мере обеспечили успех всех дальнейших исследований по геохимии иода.

Таким образом, среднее количество иода в морской воде по современным данным близко $5 \cdot 10^{-6}\%$. В прибрежных областях и опреснённых бассейнах содержание иода, как правило, ниже, чем в воде открытого моря. При этом содержанию иода в общем следует параллельно концентрации солей или содержанию хлора. Отношение Cl/I, как увидим, в разных частях океана имеет заметные отклонения – более значительные, чем это наблюдается, например, для коэффициентов B/Cl, Ca/Sr. В известной степени это может быть объяснено тем, что под влиянием самых

разнообразных окислителей – солей Fe^{+++} , Mn^{+++} и солнечного освещения и т. п. из йодидов, особенно в верхних слоях морской воды, может освобождаться свободный иод, который переходит в атмосферу. Действительно, если среднее содержание иода в атмосфере над сушей обычно около $0,01 \text{ } \gamma$ в 1 м^3 , то над морем среднее содержание около $0,5 \text{ } \gamma$ в 1 м^3 . Из атмосферы, как известно, иод сорбируется рыхлыми породами и почвами суши, содержащими значительные количества органического вещества. Нужно кстати заметить, что в атмосферу иод поступает из вулканических эманаций, в которых он был неоднократно отмечен.

Таблица 2.
Содержание иода в морской воде

Море	I % $\times 10^{-6}$	Автор, год
Атлантический океан	900	Marchand, 1850
» »	0,012	Macadam, 1852
Ирландское море (О. Мэн)	180	Sonstadt, 1872
Адриатическое море	2,0	Koettstoffer, 1878
» »	0,34	Holmes, 1893
Атлантический океан	0,36	v. Italie, 1889
Средиземное море (Лионский залив)	250	Gautier, 1899
Адриатическое море	7,5	Bogarsky a. Horvath, 1909
Атлантический океан	0,4	Thorpe, 1932
Адриатическое море	3,8	Winkler, 1916
Тихий океан (Калифорния)	5,0	McClendon, 1922
Гольфштрем (Британская Колумбия)	2,5	Cameron, 1922
Атлантический океан (о-в Wight)	1,3	Fellenberg, 1923–1924
Средиземное море (Капри)	1,7	То же
» » (Thau)	1,1	» »
Атлантический океан (Биарриц)	5,1	» »
Средиземное море	2,2	
Тихий океан (Новая Зеландия)	1,8	Hercus, Benson a. Carter, 1926
Северное море	1,8	Heymann, 1925
» » (Гельголанд)	1,7	Bleyer, 1927
» »	3,2	Isenbruch, 1927
» »	1,1	Matthes a. Wallrabe, 1927
» »	4,5	Reith, 1929
Северное море (фиорды) (4)*	2,0	Gloss, 1931
Баренцево море	4,0	А.П. Виноградов, 1936

* Число в скобках во всех таблицах обозначает число проб.

Таблица 2 (окончание)

Море	I % $\times 10^{-6}$	Автор, год
Белое море (32)	3,6	Скопинцев и Михайловская, 1937
Северное море, 54°28' N, 5°54' E (2)	4,5	Reith, 1930
Атлантический океан, 12°1'-47°11' N 2°53' E 48°51' W (3)	5,1	То же
Средиземное море, глуб. 0 м, 37°13' N, 6°55' E	5,3	» »
Средиземное море, глуб. 900 м	5,4	» »
Красное море, 22°56', 7 N, ...		
37°11', 5 E, глуб. 0 м	6,6	» »
37° 11', 5 E, глуб. 900 м	7,0	» »
Индийский океан, 3° 48' N, ...		
63°48' E, глуб. 0 м	5,0	» »
63°48' E, глуб. 500 м	5,5	» »

В толще морской воды иод частично извлекается морскими организмами, особенно водорослями, в частности диатомовыми, губками, альтионариями, содержащими до 10^{-1} % иода. Вместе с тем, как мы показали, идёт процесс концентрации иода морскими осадками. Илы, содержащие много органического вещества (детрит водорослей) и со значительным содержанием тонкой фракции, концентрируют иод до $10^{-1}\%$ т. е. в десятки тысяч раз больше по сравнению с его содержанием в морской воде. Как легко понять, этот процесс идёт в илах мелкоморья – шельфа. Эти илы и иловая вода являются, таким образом, источником иода так называемых иод-бромных пластовых вод осадочной толщи (рис. 1).

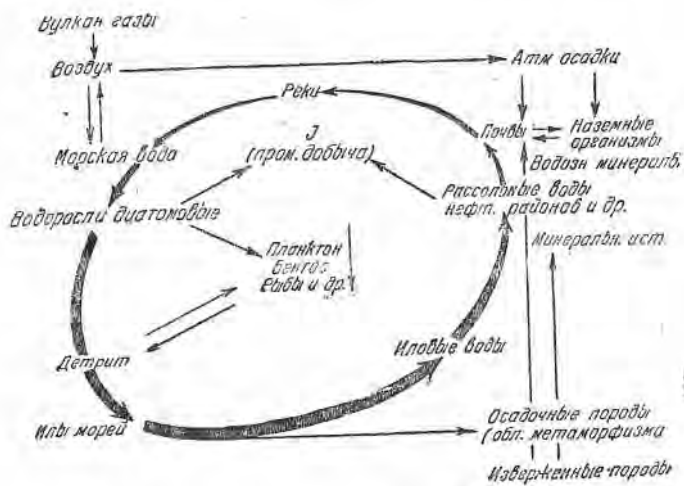


Рис. 1.

На схеме жирной чертой указан путь концентрации иода; тонкой чертой – пути рассеяния иода

Gautier et Clausmann предполагали, что значительная часть иода в воде моря находится в виде иодорганических соединений. Winkler, затем Cameron, Reith и Другие показали, что

органических форм иода в морской воде нет. Winkler и Cameron находили, что большая часть иода находится в виде иодатов и меньшая – в виде иодидов. При этом количество иодатов имело тенденцию увеличиваться в поверхностных слоях воды. Можно представить, что, например, IO_3' может образоваться в зоне накопления нитратов. Известны, наконец, указания на обнаружения в морской воде следов свободного иода в зонах пересыщения морской воды кислородом (например, среди зарослей водорослей).

Фтор. Wilson в 1850 г., а затем и другие качественно обнаружили фтор в морской воде.

Forchhammer делает попытку количественно определить фтор путём прямого осаждения CaF_2 из морской воды, а Carles – путём осаждения BaF_2 . Более сложным путём шёл Carnot. Он осаждал фтор с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, затем, растворив в уксусной кислоте CaCO_3 , из остатка отгонял фтор в виде SiF_4 , собирал его в раствор KCl и взвешивал осадок K_2SiF_6 . Gautier и Clausmann после осаждения BaF_2 , из которого они получали PbF_2 , превращали последний PbS и нефелометрировали. Кстати сказать, этот косвенный метод определения фтора дал наименьшее число для фтора в морской воде. Но и осаждение фтора в виде CaF_2 , BaF_2 и др. не могло гарантировать от ошибок вследствие значительной растворимости этих солей.

Все более современные определения фтора производились при помощи одного и того же метода в той или иной модификации, а именно ализарин-цирконового метода, причём непосредственно или с отгоном фтора, не прибегая к высаживанию его в осадки.

Таблица 3.
Содержание фтора в морской воде

Море	F % $\times 10^{-4}$	F/Cl $\times 10^{-5}$	Автор, год
Балтийское море	0,7	—	Forchhammer, 1850
Атлантический океан	0,82	—	Carnot, 1895
» » (Arcachon).....	1,2	—	Carles, 1907
» »	0,24	—	Gautier et Clausmann, 1912
Средиземное море	0,34	—	» 1912
Атлантический океан	1,19	7,2	Thompson a. Taylor, 1933
» » (глубина около 0–2500 м) (7)	1,23	7,0	То же
Баренцево море.....	1,0	—	Виноградов А.П., 1942
Гренландское море	0,6	—	Тагеева, 1942
Карское море	0,7	—	» 1942

Были высказаны соображения, однако ничем экспериментально не подтверждённые, что фтор находится в морской воде в виде мало растворимой соли FeF_3 . Как мы видим, по отношению даже к наиболее нерастворимой соли фтора CaF_2 морская вода ещё далека до насыщения. CO_2 , а также NaCl и другие соли повышают растворимость CaF_2 , но вместе с тем отмечается (Shepherd) относительное обогащение фтором глубоководных глинистых осадков моря, содержащих в среднем около 0,05 % фтора. Доломиты и известняки морского происхождения содержат около 0,03 % фтора. Отношение Ca/F в них ниже, чем Ca/F , равное 400 в растворе морской

воды. Ещё меньше фтора в гипсах и ангидритах. Среди морских отложений, например, пермских и других, нередко встречается CaF_2 , который, возможно, выпадает из концентрированных растворов морской воды вместе с целестином или несколько позже его перед садкой ангидритов и гипсов. Однако строгой картины распределения фтора по фракциям морских соленосных осадков мы не имеем.

Источником фтора в морской воде являются не только привнос его с продуктами эрозии суши, но и фтор из вулканических газов. HF , NH_4F , H_2SiF_6 , двойные соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, (криптогалит) были обнаружены в продуктах ныне действующих вулканов и в поствулканических фумаролах, в *soffioni fluoriferi* вблизи Неаполя, в горячих источниках Исландии и т. д. По подсчётам Zies газами одного лишь вулкана Katmai ежегодно выбрасывается в воздух $2 \cdot 10^5$ т HF .

Бром. Бром относится к главным составным частям солевой массы океана. Известно много достаточно точных определений брома, например:

	Br	Cl	Cl/Br
Атлантический океан (206 определений)*	$6,63 \cdot 10^{-3}$	1,9485	293 (Dittmar, 1884)
Японское море (45 определений).....	$6,35 \cdot 10^{-3}$	1,863	294 (Васильев, 1937)
Балтийское море (75 определений)	$1,215 \cdot 10^{-3}$	0,36	297 (Zarinš и Ozo linš, 1936)

Поэтому мы считали бы лишним останавливаться на рассмотрении вопроса о нахождении брома в морской воде. Мы хотели привлечь внимание к двум частным вопросам геохимии брома в море, а именно: к вопросу об источниках происхождения брома в морской воде и о геохимическом значении коэффициента Cl/Br.

Магматические породы, по Л.С. Селиванову, содержат:

Магматические породы (27)	$3 \cdot 10^{-2} \% \text{Cl}$;	$1,5 \cdot 10^{-4} \% \text{Br}$
Реки (22)	$5 \cdot 10^{-4} \% \text{Cl}$;	$2 \cdot 10^{-6} \% \text{Br}$

Если мы примем вместе с Гольдшмидтом, что на каждый килограмм морской воды приходится около 600 г. первичной породы, прошедшей весь цикл выветривания, то получим:

Привнесено Br	Содержится в настоящее время в море Br	Содержание в %
$1,2 \cdot 10^{-3}$ г	$6,5 \cdot 10^{-2}$ г/л	5420

Иными словами, количество брома, находящееся в настоящее время в морской воде, не может быть объяснено сбросом брома реками в результате эрозии пород суши. Вспомним, что дополнительным и мощным источником хлора в море является, как известно, HCl из кислых дымов вулканов. Напомним, что только один ныне действующий вулкан Katmai за год выбрасывает в атмосферу миллионы тонн HCl . Для HBr мы ещё не имеем подобных подсчётов и даже достаточных количественных данных. Но вместе с тем бром был обнаружен в вулканических газах, в возгонах и инкрустациях в значительных количествах. Например, Л.С. Селиванов в NH_4Cl из возгонов Билюкай (на Камчатке) нашёл до 0,3 % брома и т. п. Нам представляется, что вследствие близости химических свойств хлора и брома их геохимия имеет много общих черт.

Несколько слов о коэффициенте Cl/Br. Нормальная морская вода могла инфильтровать в своё время древние осадки. Пластовые воды этих пород на огромных пространствах могут при этом сохранять $\text{Cl/Br} = 300$, например, воды всей толщи

* Три смеси из 206 проб воды.

осадков от современных до девонских Русской равнины и другие. Однако коэффициент Cl/Br морской воды может быть нарушен либо в сторону повышения содержания брома (понижение значения коэффициента), либо в сторону понижения содержания брома. Первый сдвиг может быть вызван в результате испарения морской воды, начавшейся садки солей и, может быть, селективной сорбцией галоидов из воды породами. Последний процесс неясен и, по-видимому, не играет большой роли в геохимии. В результате садки солей бром концентрируется в рапе и Cl/Br раствора понижается до 50 и ниже. Далее бром концентрируется при конечной кристаллизации рапы с солями калия, магния, хлора в виде бромистого шестиводного гидрата магния и KBr ; последний образует с KCl сплошной ряд смешанных кристаллов (минералы: карналлит, сильвин и др.). Концентрированный раствор морских озёр, рапа с $Cl/Br = 50$ также может инфильтровать осадки и стать источником подземных пластовых вод с $Cl/Br = 50$, что, как нам кажется, имеет место, если вспомнить состав древних подземных вод Ишимбая, Чусовских городков, Краснокамска, Берикей и др. Эта рапа также может быть источником образования и открытых наземных водоёмов с $Cl/Br = 50$ вследствие смыва солей остаточной рапы метеорными водами в понижения бессточных областей, что, как нам кажется, в свою очередь может объяснить генезис соляных бассейнов, подобных Мёртвому морю, вода которого имеет $Cl/Br = 30$ и т. п.

Другим процессом является сдвиг Cl/Br в сторону понижения брома и повышения коэффициента до 100–10000 вследствие разбавления морской воды или её дериватов (инфильтрующих вод, пластовых вод) водами, содержащими большие количества $NaCl$ (в результате размыва соляных пластов, штоков, соляных куполов).

Очень кратко изложенные здесь процессы, регулирующие величину коэффициента Cl/Br морской воды и её дериватов, позволяют, как нам кажется, использовать этот коэффициент в качестве надёжного показателя при восстановлении истории древних морей.

МЫШЬЯК, СЕЛЕН (ТЕЛЛУР)

Мышьяк. В 1903 г. Gautier и позже годом он же вместе с Clausmann нашли в морской воде у берегов Бретани $1 \cdot 10^{-6}$ и $2,5 \cdot 10^{-7} \%$ As.

Качественные указания на нахождение As в морской воде имеются у Bardet и др. Наиболее подробно было изучено распределение As в морской воде при помощи реакций AsH_3 с $HgBr_2$ Rakestrow a. Lutz. Ими было испытано 155 образцов воды из района Woods Hole. Образцы взяты были с разных глубин от 0 до 4000 м. Федосов тем же методом произвёл определения As в Чёрном, Азовском и Каспийском морях.

Gautier считал, что As в зоне развития фитопланктона поглощается организмами. В глубоких слоях воды, ближе ко дну моря количество As увеличивается. Как он думал, As в большей своей части при этом находится в виде Asорганических соединений. Более поздние исследователи, главным образом Rakestrow, не подтвердили этих наблюдений. Оказалось, также, что резких колебаний в содержании As в зависимости от глубины пробы не наблюдается, и отношение As/Cl в разных частях морской толщи и из разных морей очень близко и колеблется в узких пределах от $0,1 \cdot 10^{-6}$ до $1,5 \cdot 10^{-6}$.

Может быть, в собственно придонном слое воды, где, в частности, наблюдается повышение концентраций Fe, концентрация As может увеличиваться и вот по каким причинам. Orten, а позже и другие в связи с явлениями замора рыб, наблюдавшимися нередко в некоторых заливах и эстуариях, исследовали содержание As как в водах, так и в морских донных осадках. Оказалось, что концентрация As, например, в воде около Nore Lightship, была

до $3 \cdot 10^{-5}\%$, а в донных осадках содержание As иногда достигало 0,12 %. Обычное содержание – около $1,2 \cdot 10^{-3} \% \text{ As}$.

Таблица 4.
Содержание мышьяка в морской воде

Море	As % $\times 10^{-6}$	As/Cl	Автор, год
Атлантический океан. Берег Бретани, глуб. 5 м	1,0	—	Gautier et Clausmann, 1903–1904
Азорские острова (глубина 19 м).....	2,5	—	То же
» » » 335 ».....	1,0	—	» »
» » » 5943 ».....	8,0	—	» »
Английский канал	3,0	—	Barnes, 1932
	3,0	—	Orton, 1924
Чёрное море (11)	1,0	$1 \cdot 10^{-6}$	Федосов, 1940
Азовское море (33)	0,57	$1 \cdot 10^{-6}$	» 1940
Gulf of Maine (35°51'N, 72°46'W).....	0,3	—	I. u. W. Noddack, 1939
глуб. 0 м	5,4	—	Rakestrow a. Lutz 1933
50	2,2	—	То же
100	2,1	—	» »
200	2,0	—	» »
400	2,0	—	» »
600	2,2	—	» »
800	(7,1)	—	» »
1000	1,7	—	» »
1600	1,7	—	» »
2000	1,5	—	» »
2500	1,5	—	» »
3000	1,3	—	» »
Gulf of Maine – средн. (155) (глуб. 0–4000 м)	1,5	—	» »

Как прекрасно известно, гидроокиси Fe захватывают значительные количества арсенидов и арсенатов из раствора. Очевидно, коллоидные гидроокиси Fe и, может быть, гуматы Fe, сбрасываемые с речной водой, несут заметные количества As и при коагуляции в морской воде вблизи берега обогащают вместе с Fe осадки дна. заливов. Наблюдения последних лет показывают, что действительно осадки дна эстуарий приконтинентальных морей или области шельфа моря особенно богаты As. Осадочные породы, как правило, вообще богаче As, чем магматические. Например, ил, который несётся р. Миссисипи, имеет $3 \cdot 10^{-4}\%$ As, а глубоководная красная глина – $8 \cdot 10^{-4}\%$ As. As постоянно обнаруживался в инкрустациях вулканов.

Наиболее вероятная форма существования As в морской воде, как думают Atkins и Wilson, арсениды, но это ещё не доказано.

Селен (и теллур). В одной пробе воды из Северного моря Goldschmidt и Strock методом отгонки селена в виде SeBr_4 с последующей колориметрией взвешенного в водном растворе красного селена нашли $4 \cdot 10^{-7}\%$ Se. Далее, известно из работ Williams и Byers, что в морских илах содержится около $10^{-5}\%$ Se, по-видимому, в виде селенитов, легко восстанавливающихся до селена*. Некоторое обогащение илов селеном обуславливается также, вероятно, осаждением его с гидроокисью Fe. Интересно отметить значительное содержание селена (как и Te, As) в газах вулканов. Поэтому селена относительно много в вулканической сере и лишь ничтожные следы в сульфатах морского генезиса.

Теллур до сих пор не был обнаружен в морской воде.

БОР

Veatch в 1859 г. открыл бор в морской воде у берегов Калифорнии.

Особенно широко исследовал распространение бора в морской воде в 1882 г. Dieulafoy. Он нашёл В в Китайском море, Индийском океане, Красном море, Атлантическом океане и др. В 1914 г. Bertrand и Agulhon определяют его количественно в воде Средиземного моря. Но исключительный интерес к В возникает с 30х годов, когда выясняется его большая физиологическая роль. Вместе с тем совершенствуются методы определения В, в частности, путём отгонки его в виде борно – метилового эфира и микротитрования борно-маннитового комплекса.

За последние годы картина распределения В в морской воде была выяснена с большой точностью.

Особенно многочисленны и систематичны в этом направлении были исследования Igelsrud, Thompson a. Zwicker – 377 проб воды Тихого океана и Rakestrow a. Mahncke – 77 проб воды Атлантического океана, Buch – вод Балтийского моря и др. В результате было выяснено, что от 0 до 5000 м глубины в морской воде содержание В практически остаётся одинаковым и B/Cl , определённое с большой точностью, равняется 0,000239.

Распределение бора по разным глубинам
(ст. 1732,37°21'N, 68°31'W по Rakestrow)

Глубина в м	В в мг на кг	Отношение В/Cl
0	4,45	0,000224
50	4,55	0,000229
100	4,67	0,000223
1050	4,62	0,000238
1725	4,67	0,000241
2710	4,52	0,000234
2830	4,58	0,000238

Igelsrud, Thompson a. Zwicker наблюдали некоторое увеличение B/Cl , равное $2,5 \cdot 10^{-4}$ на глубинах 800–1000 м, но объяснения этого факта не было найдено.**

* Brenner выделил из морских илов *Micrococcus selenicus*, которая восстанавливала селениты.

** Эти слои воды содержали min. O_2 .

Таблица 5
Содержание бора в морской воде*

Море	В % ×10 ⁻⁴	В/Сl ×10 ⁻⁴	Автор и год
Средиземное море**	0,2	—	Dieulafait, 1877
» »	9,8	—	Bertrand et Agulhon, 1914
Атлантический океан	4,0	—	Scofield, 1930
Тихий океан (Ventura, California)	4,27	—	Foote, 1932
Атлантический океан (4°21' S, 20°22' W)	9,3	—	Goldschmidt u. Peters, 1932
Северное море (Гельголанд)	9,3	—	То же
Тихий океан (Калифорния, Флорида, Тортугас, Гавайские острова).....	4,5	2,39	Moberg a. Harding, 1933
Северное море	0,84	—	Wattenberg, 1933
Балтийское море (4)		2,44	Buch, 1933
Северное море (2).....	4,68	2,37	То же
Ламанш (Плимут) (3)	4,97	2,47	» »
Каттегат (3)	3,17	2,33	» »
Каттегат (3)	1,67	2,42	» »
Баренцево море	3,9	2,22	Тагеева, Цейтлин, Морозова, 1934
Японское море	4,1	2,13	То же
Атлантический океан, (северная часть 38°06' N, 68°54' W, глуб. 0–1658 м (16).	4,82	2,44	Rakestrow a. Mahncke, 1935
37°21' N, 68°31' W, глуб. 0–3830 м (7).....	4,58	2,34	То же
36°27' N, 68°38' W, глуб. 0–3500 м	4,73	2,38	» »
40°18' N, 70°22' W, глуб. 10–75 м (5).....	4,46	2,44	» »
42°41' N, 69°29' W, глуб. 0–240 м (9).....	4,57	2,53	» »
44°11' N, 60°51' W, глуб. 0–175 м (7)	4,68	2,56	» »
43°15' N, 65°38' W, глуб. 0–50 м (6).....	4,54	2,60	» »
41°52' N, 65°10' W, глуб. 0–2000 м (13).....	4,96	2,55	» »
Тихий океан (северо-западная часть), глуб. 0–2000 м (49)	4,5	2,42	Igelsrud, Thompson a. Zwicker, 1938
San Juan Archipelago (33).....	4,2	2,43	То же

* Поверхностные пробы, если не указана глубина в метрах, в скобках – число проб.

** См. Егсеговић о В в Адриатическом море.

Таблица 5 (окончание)

Море	В % $\times 10^{-4}$	В/Сl $\times 10^{-4}$	Автор и год
Alaska, Portland Canal (глуб. 0–600 м) (72)	4,0	2,43	» »
Alaska, Hecate Strait a. Dixon Entrance (50)	4,3	2,45	» »
Alaska, Pearse Canal (глуб. 5–100 м) (55)	3,8	2,39	» »
Harostrait, Washington (глуб. 10–100 м) (118)	4,0	2,38	» »
Тихий океан (западная часть)	4,9	2,57	Miyake, 1939
Чёрное море	2,4	2,4	Глебович, 1941
Азовское море	1,5	2,55	» 1941
Баренцово море	4,0	—	Виноградов А.П., 1942
Карское море	4,7	—	Татеева П.В., 1942

Они же наблюдали несколько более высокое значение коэффициента В/Сl в северной части Атлантического океана по сравнению с южной. Коэффициент В/Сl, равный в среднем $2,39 \cdot 10^{-4}$, строго выдерживается даже при значительных разбавлениях морской воды пресной, например:

	Сl	В	В/Сl
Балтийское море	0,687	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$
Азовское море	0,590	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$

Небезынтересно, что моря бессточных областей, подобно морям Каспийскому ($В/Сl = 6,6 \cdot 10^{-4}$) и Аральскому ($В/Сl = 6 \cdot 10^{-4}$), имеют более высокое значение В/Сl, что указывает на питание этих морей водами из зараженных бором областей.

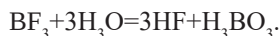
В морской воде В находится главным образом в виде солей метаборной кислоты. Как показал Вич, подробно изучавший влияние боратного равновесия на бикарбонат-карбонатное равновесие морской воды, количество В, находящееся в море, способно сдвигать буферную систему морской воды на $-0,2$ рН.

Источником В в морской воде является (рис. 2):

- 1) бор вулканических и поствулканических газов, минеральных источников;
- 2) бор разрушающихся горных пород суши.

В газах, возгонах и инкрустациях ныне действующих вулканов Липарских островов, Везувия, Вулкано, Этны, Катмая, Авачинской сопки на Камчатке и др. всегда находили сассолин, аммонобораты, KBF_4 , $NaBF_4$ и другие минералы бора. Zies, Allen, изучавшие фумароллы долины 10 000 дымов на Аляске, указывают на вулканические инкрустации с 2 % борной кислоты.

Они считают, что В в кислых дымах находится в виде:



Поствулканическая деятельность – фумароллы, соффиони, термы, гейзеры в областях современного и третичного вулканизма выделяют с парами воды сассолин и другие борные соединения.

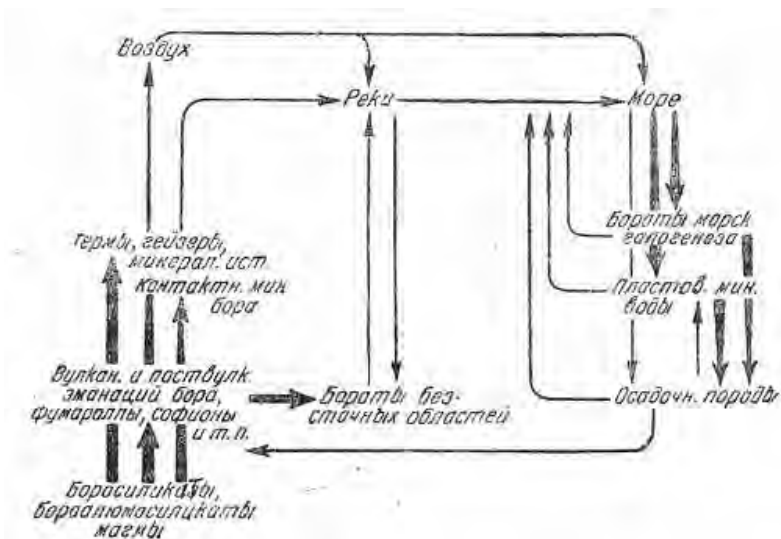


Рис. 2. Обмен бора в земной коре (обозначения те же, что и для рис. 1)

При разрушении горных пород освобождаются небольшие количества В. Осадочные породы, как правило, всегда богаче бором, чем магматические. В процессе отмирания моря В концентрируется в конечных рассолах, вместе с солями К, Mg и др. Но, по-видимому, только борацит в месторождениях солей является первичным борным минералом. Но эти вопросы садки боратов ещё недостаточно исследованы.

ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (Li, Rb, Cs, Sr, Ba)

Литий. Ещё Bunsen в 1859 г. в письме к Roscoe о своих работах с Kirchhoff писал, что им удалось обнаружить литий спектральным методом в 20 г. морской воды.

Таблица 6.
Содержание лития в морской воде

Море	Li % $\times 10^{-5}$	Автор, год
Атлантический океан (порт Fecamp)	2,0	Marchand, 1879
Северное море (Helgoland)	0,7	Goldschmidt, Berman, Hauptmann u. Peters, 1933
Атлантический океан	1,0	Thomas a. Thompson, 1933
Северное море	1,2	Strock, 1936
Атлантический океан	1,7	Bardet, Tchakirian et Legrange, 1937
Тихий ок., зал. Осака	1,0	Masayosi; Isibasi a. K. Kurata, 1939

Тем же методом позже качественно литий обнаруживался в морской воде неоднократно (Dieulaufait, 1879; Thorpe a. Morton, 1871; De Lucas, Quinton, Bardet).

Первые количественные определения лития в морской воде принадлежат Marchand (1879). Но он не указывает сколько-нибудь подробно, какими путями он определил содержание лития в воде моря из района порта De Fecamp.

В течение последних 10 лет был сделан ряд попыток установить более точно содержание лития в море. В 1933 г. это одновременно делают Thomas a. Thompson и Goldschmidt. Вслед за ними Strock (1936) и Bardet (1937) находят лития почти в два раза больше.

К сожалению, количественное распределение лития в различных фракциях морского галогенеза, в илах, морских организмах недостаточно точно изучено, поэтому химия и геохимия лития в море остаются неясными.

Рубидий (и цезий). Первые, но ненадёжные указания о нахождении рубидия в морской воде имеются у Sonstandt и др.

В 1878 г. Шмидт произвёл количественные определения в воде ряда морей и нашёл в среднем содержание Rb 0,00124 %. При ближайшем рассмотрении этих данных стало ясным, что они чрезвычайно высоки, но только через 50 лет после этих работ, наконец, удалось достаточно точно определить содержание Rb в морской воде. В 1932 г. Бурксер, Комар, Рублев и Устиловская двумя путями, выделяя Rb из морской воды в виде Rb_2PtCl_6 и в виде Rb_2SnCl_6 , определяют его в воде Чёрного и Азовского морей. Позже Бурксер и Ковалева (1940) изменяют метод и предварительно выделяют Rb вместе с K, в виде кобальтнитрита рубидия, который переводят в Rb_2SnCl_6 и получают в общем сходные с прежними результаты. В 1933 г. Goldschmidt, Berman, Hauptmann и Peters спектроскопическим методом определяют Rb в воде Северного моря.

Начиная с 1935 г., Т.Ф. Боровик-Романова систематически ведёт работы по повышению точности определения Rb спектральным методом и в 1942 г. даёт обширный материал по содержанию Rb в воде морей, устанавливая его среднее обычное содержание.

Мы оставляем в стороне вопросы о содержании Rb в Каспийском, Аральском морях и других солёных озёрах. Среднее содержание Rb в море может быть принято в настоящее время с большой тонкостью равным $2 \cdot 10^{-5}\%$, а отношение Rb/K постоянным для морской воды и равным 0,0005. Как известно, в процессе садки морских солей Rb в том же отношении к калию концентрируется в карналлитовой и сильвинитовой зонах соляных месторождений.

Прямых определений Cs в морской воде нет. Содержание Cs в морской воде принимается равным $2 \cdot 10^{-7}\%$, исходя из отношения Rb/Cs и K/Cs в карналлитах.

Стронций. Стронций был давно обнаружен в известковых скелетах организмов, в накипи котлов, питавшихся морской водой. Forchhammer, а позже Dieulafait в 1877 г. качественно обнаружили его в морской воде. Dieulafait, проделавший обширные исследования в этом направлении, полагал, что стронций присутствует в морской воде главным образом в виде $SrSO_4$ и частично $SrCO_3^*$. Количественные определения спектральным путём были произведены Desgrez et Meunier в 1921 г., затем Thomas a. Thompson в 1932 г., Noll в 1934 г., Виноградовым А.П. в 1936 г., Webb в 1938 г., Miyake в 1939 г. Все эти данные в общем дают практически тождественные результаты, а именно содержание Sr в морской воде $1,3 \cdot 10^{-3}\%$. Отношение Ca/Sr = 30.

* Качественно Sr в морской воде указан Bugarszky и Horvath, Francis.

Таблица 7.
Содержание рубидия в морской воде

Море	Rb % $\times 10^{-5}$	Rb/K $\times 10^{-4}$	Автор, год
Чёрное море	4,5	—	Бурксер, Комар, Рублев, Устиловская, 1932
» »	3,2	—	То же
» »	4,5	—	Бурксер и Ковалева, 1940
Азовское море.....	2,10	—	» » 1940
» »	2,00	—	Бурксер, Комар, Рублев и Устиловская, 1932
Английский канал	2,40	—	Бурксер и Ковалева, 1940
Средиземное море	3,4	—	» » 1940
Северное море	2,0	—	Goldschmidt, Berman, Hauptmann u. Peters, 1933
Чёрное море (около Евпатории, глуб. 0 м).....	0,9	—	Т. Боровик-Романова, 1942
Чёрное море (около Гагр, глуб. 0 м) ..	1,1	—	То же
» » глуб. 200 м ...	0,92	—	» »
» » глуб. 1500 м....	1,10	—	» »
Баренцево море (3)	2,2	5,8	» »
» » (3).....	1,8	4,7	» »
Карское море (2).....	2,0	5,3	» »
Японское море	2,1	5,6	» »
Море Греческого архипелага	1,9	5,0	» »
Пролив Лонге	1,8	4,7.	» »

Таблица 8.
Содержание стронция в морской воде

Море	Sr % $\times 10^{-3}$	Автор, год
Атлантический океан (Ламанш)	1,35	Desgrez et Meunier, 1921
San Juan Archipelago.....	1,3	Thomas a. Thompson, 1932
Атлантический океан	1,3	Noll, 1933
Баренцево море.....	1,0	Виноградов А.П., 1936–1943
Атлантический океан	1,33	Webb, 1938
Японское море	1,4	Miyake, 1940

По растворимости солей SrCO_3 и SrSO_4 морская вода могла бы оказаться насыщенной при содержании в пять раз больше стронция, чем это имеет место. Нужно иметь в виду, что хлориды щелочных металлов и другие соли увеличивают растворимость стронциевых солей. Следовательно, морская вода не насыщена солями стронция. Если бы SrCO_3 выпадал из морской воды вместе с CaCO_3 скелетов морских организмов или с химическими осадками карбонатов Ca в тех же отношениях Ca/Sr, в каких он находится в морской воде (симбатно), то эти известняки содержали бы около 2,5 % SrCO_3 . Между тем, морские известняки, как правило, содержат десятые доли процента Sr.

Ангидриты	около	0,5 %
Гипсы	<	0,01 %
Арагониты	около	0,8 %
Кальциты	»	0,5 %
Доломиты	<	0,02 %

Изоморфизма между названными солями Ca и таковыми же Sr нет. Причина большой толерантности решёток арагонита и ангидрита к большому иону стронция (радиус $\text{Sr}=1,27\text{\AA}$; $\text{Ca}=1,00\text{\AA}$) не объяснена (см. Noll). Химическая геометрия стронциевых солей при морском галогенезе остаётся не изученной. Между тем, целестин широко распространён в древних морских осадках. Так, например, нам удалось обнаруживать линзы или пласты на контакте артинских доломитов с кунгурскими ангидритами в ТАССР и других местах, содержащие до 10 % Sr. При этом последовательность садки различных компонентов этой породы, если исходить из подобной возможности её образования, как показали наши исследования, была следующей: вначале доломиты, затем целестин (и флюорит), гипсы, ангидриты.

Этот же порядок наблюдался и другими исследователями, но для точного выяснения генезиса целестина в морских осадках недостаёт физико-химических исследований морских солевых систем со стронцием.

Барий. Forchhammer обнаружил барий в морской воде. Orton нашёл 0,2 мг бария в 1 л морской воды, что, как мы сейчас видим, ошибочно. Engelhardt в пробе воды из Северного моря спектральным методом нашёл $5,4 \cdot 10^{-6}$ % Ba. Отсюда можно заключить, что морская вода не насыщена по отношению к BaCO_3 или BaSO_4 ; MgCl_2 , NaCl и другие соли морского раствора увеличивают растворимость этих бариевых солей. В осадках дна моря находили конкреции BaSO_4 . Заметно обогащены барием и марганцевые морские конкреции, что, очевидно, может быть объяснено свойством окисей и перекиси марганца селективно сорбировать соли бария.

ТЯЖЁЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

(Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Ni, Co, V, Cr, Mo, W, Pb, Hg, Bi, Sn, Ga, Ge, Ti и Al)

Железо. О распределении железа в морской воде мы скажем совершенно кратко. Но это не значит, что мы хорошо знаем природу нахождения железа в морской воде.

Окисное и закисное железо в виде солей гуминовых кислот, гидроокисей, карбоната и бикарбоната Fe и других форм в растворе, в виде взвесей и коллоидов в огромном количестве выносятся реками в море. В дельтах рек, в прибрежных областях моря содержание железа иногда достигает $12 \cdot 10^{-4}$ %. Далее происходит коагулирование этих соединений. Присутствие органического вещества может в значительной мере стабилизировать эти коллоиды, и тогда некоторое их количество выносится в море на сотни километров от берега.

В открытом море содержание железа падает до неопределимо малых количеств. Особенно низкое содержание Fe наблюдается в верхней зоне развития фитопланктона. В течение года содержание железа в верхних слоях воды изменяется: максимум приходится на зимние месяцы, а минимум связан с моментом интенсивного развития фитопланктона – с весенними и летними месяцами. В открытом море с глубиной общее содержание Fe несколько увеличивается и заметно повышается у дна.

При коагуляции соединений железа, особенно осадений $\text{Fe}(\text{OH})_3$, происходит соосаждение целого ряда соединений других химических элементов As, Se, Pb, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 9.
Содержание железа в морской воде

Море	Fe % $\times 10^{-6}$	Автор, год
Английский канал	20	Orton, 1923
» »	0,6	Harvey, 1925
Атлантический океан (среднее).....	6,0	Wattenberg, 1927
Берега Норвегии (максимум).....	2,3	Braarud a. Klem, 1931
Баренцево море (среднее)	2,0	C.B. Бруевич, 1931
Тихий океан (San Juan Archipelago) глуб. 1–300 м (19)	8,4	Thompson, Bremner a. Jamieson, 1932
Тихий океан (северо-восточная часть; глуб. 0–2 000 м), шельф (32)	240,0	Thomson a. Bremner, 1935
Gulf of Maine (глуб. 0–340 м)	5,0	Seiwell, 1935
Английский канал (11)	1,5	Cooper, 1935

Содержание железа на разных глубинах Тихого океана
(в районе шельфа) (Thompson a. Bremner, 1935)

Глубина в м	Fe % $\cdot 10^{-6}$
0	168
50	171
100	140
200	145
500	117
700	196
900	196
1200	145
1500	125
2000	537

Таким образом, этот процесс осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ производит огромный геохимический эффект в смысле концентраций ряда элементов в осадках дна моря.

В какой форме находится железо в морской воде? Морская вода имеет pH 7,6–8,6, тогда как pH растворов, при которых начинается выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_2$, около

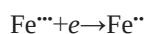
5,5, а для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — около 2,0. На этом основании были попытки определить количество растворенного Fe. Так, Thompson и Bremner, фильтруя морскую воду через бумажный фильтр, могли определить общее количество и количество растворимого Fe. Растворимого Fe они нашли около $1/5$ валового содержания. Содержание растворимого Fe в противоположность поведению валового Fe практически от 0 м до дна моря не менялось. Соорег фильтровал морскую воду через более плотный мембранный фильтр и в общем получил меньше растворимого железа — около $1/10$ валового содержания. Из этих опытов следует, что определение растворимого Fe путём фильтрования воды в большей степени условно*.

Морская вода насыщена кислородом, а в зоне фотосинтеза можно обнаружить пересыщение кислородом. Вследствие этого морская вода обладает высоким окислительным потенциалом. Поэтому железо должно находиться в морской воде в виде окиси. Соорег полагал, что главная масса Fe восстановлена. Из произведений растворимости $[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^3$ и pH морской воды легко найти количества Fe^{2+} , находящегося в ионной форме.

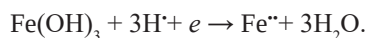
Таблица 10.
Определение произведения растворимости для $[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^3$

Lp	pH	Метод	Автор, год
$10^{-37,8}$	8,0	—	Jellinec a. Gordon, 1924
$10^{-37,7}$	8,0	Электрометрическое титрование ...	Britton, 1925
$2 \cdot 10^{-35}$	3,65	То же.....	Крюков и Авсеевич, 1930
10^{-42}	8,0	Из термодинамических данных.....	Cooper, 1935

Из этих данных следует, что концентрация Fe^{2+} при pH = 8 будет не более 10^{-12} мг/м³, даже принимая во внимание некоторое повышение растворимости вследствие большой ионной силы растворов моря. Имеются недостаточно убедительные указания, что Fe частично находится в морской воде в виде Fe^{2+} . Растворённое железо восстановилось бы либо путём



либо



Нужно, однако, заметить, что восстановление окисного железа требует, как известно, сильных восстановителей, что почти исключено в редоксисистеме морского раствора**. Восстановление Fe^{3+} может идти в результате жизнедеятельности морских организмов, влияния органических веществ.

Произведение растворимости $[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^3$, по определению Whitman, Russel a. Davies, 1925; Schroger, 1929; Krossa, 1909; Lomb, 1910; Shipley a. MacHoffie, 1924. Elder, 1930; Rondall a. Frandsen, 1932; Крюкова и Авсеевича, 1935, около $2 \cdot 10^{-14***}$. Это значит, что концентрация Fe^{2+} при pH = 8 может достичь до $5 \cdot 10^{-2}$ % Fe^{2+} . Подобных количеств ионного Fe в морской воде ещё никогда не находилось.

* На фильтре осталась масса планктона и других организмов, содержащих Fe.

** Области дна с сероводородным брожением, бассейны, зараженные H_2S , и т. п. Здесь образуется FeS .

*** Исключение составляет определение Britton — $4,5 \cdot 10^{-21}$.

Можно считать, что: 1) значительная часть Fe, захваченная организмами и микроорганизмами – в частности Fe, освободившееся после их гибели,* – в морской воде окисляется и 2) другая часть Fe в морской воде находится в виде продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Соотношение различных форм Fe в разных частях моря может варьировать, но наличие O_2 в морской воде определяет основную тенденцию перехода Fe в окисную форму и отсюда переход Fe в осадки дна. В связи с нахождением Fe в морской воде Соорег высказал мнение, что Fe может существовать в виде FeF_3 – мало растворимой соли. Наконец, не исключена возможность существования более сложных комплексных соединений Fe с неорганическими и органическими веществами (типа $\text{FeF}_3 \cdot \text{NaF}$, как $\text{AlF}_3 \cdot \text{NaF}$, и т. п.).

Fe, находящееся главным образом в виде продуктов гидролиза $\text{Fe}(\text{OH})_3$, всё же концентрируется диатомовыми и другими организмами. Поэтому, как правильно заметил Harvey, поглощение Fe идёт не путём диффузии раствора через стенки клеток организмов, а каким-то другим образом.

Марганец. В накипи котлов морских пароходов нередко обнаруживали марганец. Forchhammer, Murray a. Irvine, Dieuiafait u Sondstadt непосредственно нашли его в морской воде. Прямых количественных определений марганца в морской воде немного. У берегов, в зоне выноса, Mn находится в виде суспензий до $2 \cdot 10^{-5}\%$. Фильтры практически не задерживают Mn.

Таблица 11.
Содержание марганца в морской воде

Море	Mn % $\times 10^{-7}$	Автор, год
Тихий океан (северная часть) глуб. 1–750 м (15)	4,4	Thompson a. Wilson, 1935
Баренцево море	23,0	Краснова, 1937
Gullmarfiord	3,0	I. u. W. Noddak, 1939

Содержание марганца в открытом море колеблется от 10^{-7} до $10^{-6}\%$ независимо от глубин. По-видимому, марганца меньше в зоне развития фитопланктона. Мы наблюдали значительную концентрацию марганца фитопланктоном разных морей. Соггес и другие обратили внимание, что илы, как правило, содержат Mn тем больше, чем больше в них органических веществ. Марганец накапливается на дне морей в виде конкреций с содержанием до 50 % окиси Mn, в значительной мере в виде перекисных соединений – пиролюзита. Характер состояния Mn в толще морской воды неизвестен. Можно только высказать предположение, что Mn в морской воде находится в формах, аналогичных формам Fe. Ближе этот вопрос совершенно не освещён.

Медь. Doubree в 1840 г. указал на нахождение меди в морской воде.

Почти одновременно те же указания мы встречаем у Bizio, Malaguti и др. В наши дни были произведены исследования при помощи выделения меди электролизом или колориметрическим путём с различными органическими веществами для определения количества меди в морской воде – Atkins, Pryterch, Д.П. Малюга и др. (табл. 12).

* Birge a. Juday находили значительно больше Fe в наннопланктоне озёр, чем в макро- и микропланктоне.

Таблица 12.
Содержание меди в морской воде

Море	Cu %×10 ⁻⁶	Автор, год
Средиземное море	20,0	Dieulafait, 1877
Английский канал	20,0	Orton, 1924
Gulf of Mexico.....	14,0	Rose a. Bodansky, 1924
Северное море	6,4	Ter-Meulen, 1931
Атлантический океан	9,0	Bardet, Tchakirian et Legrange 1938
» »	10,0	Atkins, 1936
» »	0,6	Pryterch, 1934
Норвежские фиорды	0,4	Gaarder, 1932
Атлантический океан (Саргассово море, 27° N. 80° W и 32°5' N, 64°5' W) (10).....	0,7	Kalle u. Wattenberg, 1938
То же, Roscoff	3,0	Trillat, 1922
Чёрное море, глуб. 0–1700 м (3)	1,5	Малюга, 1942
Баренцево море	0,7	» 1942
Gullmarfiord.....	0,4	I. u. W. Noddack, 1939
Японское море	1,0	Kuroda, 1940

Колебания, наблюдавшиеся при этих исследованиях (помимо методических погрешностей), могли быть объяснены различием мест забора проб. Так, по данным Pryterch и Д.П. Малюги, содержание меди значительно выше в воде рек, чем в воде морей:

	% Cu
Волга (около Горького)	3,8·10 ⁻⁶
Дон (около Ростова)	1,4·10 ⁻⁶
Днепр (около Староселья).....	1,6·10 ⁻⁶
Обь (около Талакан).....	4,2·10 ⁻⁶

Таким образом, речные воды во время низкого стояния уровня морской воды (отлив) обогащают морскую воду медью*, как, вероятно, и другими тяжёлыми металлами. В прибрежной зоне медь захватывается далее осаждающимися гидратами окисей Fe, тонкой мутью, органическим веществом и поступает в илы, иными словами вода открытого моря содержит меди меньше, чем воды прибрежных областей и морей. Известно хорошо, с одной стороны, что устрицы, которые сильно концентрируют Cu, образуют банки, в устьях рек, а с другой стороны, прикрепление их личинок ко дну (что кладёт начало их развитию) совпадает с максимумом содержания меди в морской воде во время отлива, когда на морскую воду напластываются

* Например, в воде морей было при наиболее низком стоянии воды 5·10⁻⁵ %, а при наиболее высоком 6·10⁻⁷ %.

более богатые Cu речные воды. По-видимому, содержание меди в морской воде до больших глубин не изменяется.

Морские илы континентальных шельфов, как правило, более богаты медью. Форма нахождения меди в морской воде неизвестна. Очень давно делались разнообразные попытки объяснения голубого цвета морской воды. Willstätter высказал предположение, что голубой цвет морской воды зависит от окраски медными солями аминокислот*.

Цинк (и кадмий). Определение малых количеств цинка составляет трудную задачу, и таких определений насчитывается ограниченное количество. Dieulaufait первый определил содержание цинка в воде Средиземного моря.

Качественно он был указан Bardet, Tchakirian et Lagrange, Bardet et Bardet.

Bertrand произвёл ряд определений цинка. Определения велись при помощи так называемого цинк-кальциевого метода весовым путём. Эти данные оказались выше данных других авторов в сотни раз. Нужно думать, что они чрезвычайно высоки по сравнению с действительным количеством цинка, находящимся в морской воде. Все другие данные колеблются в пределах 10^{-6} – $10^{-7}\%$. Получены они были путём нефелометрии цинка с органическими реактивами (дитизином и др.).

Таблица 13.
Содержание цинка в морской воде

Море	Zn % $\times 10^{-6}$	Автор, год
Средиземное море	0,2	Dieulaufait, 1880
Английский канал	<10	Orton, 1924
Gulf of Mexico.....	0,7	Bodansky, 1920
Английский канал	0,5	Atkins, 1936
Северное море	310 (!)	Bertrand, 1938
Ламанш (2).....	350(!)	То же
Атлантический океан	310 (!)	»»
Средиземное море	380(!)	»»
Японское море	0,8	Kuroda, 1940
Gullmarfiord.....	1,4	I. u. W. Noddack, 1939

Нам представляется, что содержание цинка несколько выше, чем $10^{-7}\%$, и вот почему. Bodansky, Atkins одновременно с цинком определяли медь, причём содержание меди было несколько больше, чем цинка. Между тем, все морские организмы, даже не концентрирующие эти металлы, как правило, всегда содержат в 3–5 раз больше цинка, чем Cu^{++} . Д.П. Малюга осаждал рубановой кислотой тяжёлые металлы Cu, Zn, Ni, Co, а затем определял их количество в этом осадке полярографи-

* Окраска морской воды объясняется молекулярным рассеянием света.

** Цинк играет важную физиологическую роль – он входит в карбонангидразу крови, регулирующую дыхание.

ческим путём. На полярограммах при определении меди обнаруживалась и волна цинка. По моей просьбе Д.П. Малюга по высоте этой волны рассчитал отвечающее ей количество цинка. Оказалось, что в воде Чёрного моря цинка $6,5 \cdot 10^{-6} \%$, а меди $1,5 \cdot 10^{-6} \%$, а в воде Баренцева моря цинка около $2 \cdot 10^{-6} \%$, а меди $7 \cdot 10^{-7} \%$. Всё это даёт нам основание полагать, что в действительности в морской воде Zn в 3–4 раза больше, чем меди, равно как и в пресных водах содержание цинка относительно выше меди и абсолютно несколько больше, чем в морской воде.

Никель и кобальт. Ранние указания о нахождении никеля и кобальта в морской воде принадлежат Forchhammer. Качественные определения находим у Bardet. Систематически изучал нахождение Ni и Co в морской воде Д.П. Малюга.

Таблица 14.
Содержание никеля и кобальта в морской воде

Море	Ni % $\times 10^{-7}$	Co % $\times 10^{-7}$	Автор, год
Чёрное море	6,0	3,5	Малюга, 1942
Баренцево море	3,4	1,5	» 1942
Северное море (3)	0,12	—	Ernst и. Hörmann, 1936
Gullmarfiord	0,5	0,1	I. u. W. Noddack, 1939

В реках, в общем, содержание Ni и Co выше, чем в морях. Отношение Ni/Co в морской воде отвечает отношению Ni/Co в воде рек, в осадочных породах и т. д. Это отношение отличается от Ni/Co в магматических породах, равного 10–20, и указывает на относительное повышение в морской воде Co по сравнению с никелем.

Ванадий, хром, молибден (и вольфрам). Количественное содержание ванадия, хрома, молибдена (и вольфрама) в морской воде является нерешённой задачей. Хром и вольфрам указаны были при качественном спектральном исследовании морской воды Bardet, Tchakirian et Lagrange. Определение ванадия вначале было безуспешным, и его нельзя было определить даже в 200 л воды. То же можно сказать и о молибдене. Ванадий, как известно, концентрируется асцидиями, которые, по-видимому, извлекают его из илов. Нередко происходит обогащение илов ванадием, причём наблюдается следующая закономерность: чем более богаты илы органическим веществом, тем больше они содержат ванадия.

Таблица 15.
Содержание ванадия и молибдена в морской воде

Море	V %	Mo %	Автор, год
Баренцево море	$1 \cdot 10^{-7}$	—	А.П. Виноградов, 1939
Северное море (4)	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	Ernst u. Hörmann, 1936
Атлантический океан (2)	$4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$	» » 1936
То же	—	$2 \cdot 10^{-7}$	Bardet, Tchakirian et Lagrange, 1938
Gullmarfiord	—	$5 \cdot 10^{-8}$	I. u. W. Noddack, 1939

Алюминий. Известны многочисленные указания на нахождение Al в морской воде, однако безупречных определений Al нет. Thompson и Robinson нашли, что в воде San Juan Archipelago содержится $0,6\text{--}1,4 \cdot 10^{-4} \%$ Al, что, вероятно является загрязнением из стекла посуды. Допускали, что Al в морской воде образует AlFe_3 , а с NaF двойные соли, но это не доказано. Этими данными исчерпываются наши знания о нахождении Al в море.

Свинец. Свинец качественно был обнаружен при спектральных исследованиях морской воды (Bardet et Bardet, Bardet, Tchakirian et Legrange). Chapman в морской воде указывал $4 \cdot 10^{-5} \%$ Pb, что, очевидно, ошибочно. I. u. W. Noddack нашли в воде из Gullmarfiord $5 \cdot 10^{-7} \%$ Pb. Boury в воде Атлантического океана нашёл в среднем $5,2 \cdot 10^{-7} \%$ Pb, а Kuroda в Японском море $1 \cdot 10^{-7} \%$. На малое содержание Pb в морской воде указывает и его ничтожное нахождение в морских солях, например, в NaCl, где он находится в виде аномальных смешанных кристаллов. Born нашёл в NaCl от 0,01 до 0,49 мг Pb на 1 кг. Hevesy нашёл в красной морской глине $7 \cdot 10^{-4} \%$ Pb, т. е. наиболее высокое количество по сравнению с содержанием его во всех других породах. В красной глине Pb замещает Ca карбонатов.

Ртуть. В морской воде Северного моря Stock и его сотрудники определили по разработанному ими методу с дифенилкарбазоном $3 \cdot 10^{-9} \%$ ртути*.

Висмут, олово, германий, галлий и титан. Качественно эти элементы были обнаружены в морской воде Bardet et Bardet; Bardet, Tchakirian et Legrange; Orton; Del Campo et Rodejo. I. u. W. Noddack считали, что в морской воде Gullmarfiord находится $5 \cdot 10^{-8} \%$ Ga, $3 \cdot 10^{-7} \%$ Sn и $2 \cdot 10^{-8} \%$ Bi согласно спектральным определениям. Что касается содержания титана и германия, то оно, вероятно, ниже 10^{-7} но мы никакими данными в этом направлении не располагаем.

ЭЛЕМЕНТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ, ИТРИЙ И СКАНДИЙ

Из известных наблюдений Crookes о нахождении некоторых элементов редких земель в известковых скелетах морских организмов, С.А. Боровика, Servigne et Tchakirian, нашедших в Lithothamnium Pr, Nd и Sm порядка $5 \cdot 10^{-6} \%$, следовало ожидать нахождение этих редких земель и в морской воде в ещё меньших количествах. Goldschmidt в своей лондонской речи приводит следующие данные для содержания редких земель в морской воде:

Sc $4 \cdot 10^{-9}$; Y $3 \cdot 10^{-8}$; La $3 \cdot 10^{-8}$; Ce $3 \cdot 10^{-8}$.

Очевидно, эти данные получены спектральным методом, но более подробных сведений автор не приводит, указывая лишь, что то ещё неопубликованный материал.

ЗОЛОТО, СЕРЕБРО И МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Золото. По-видимому, Sonstadt первому удалось в 1872 г. обнаружить при помощи кассиевого пурпура Au в морской воде. Он вновь возвращается к этому вопросу через 20 лет и находит те же количества Au: около 60 мг в 1 т воды. После Sonstadt вопросу нахождения Au в морской воде уделяется внимание очень многих исследователей. Заметим, что уже Liversidge стал применять микродокиматический метод определения Au в морской воде. Все последующие исследователи значительно усовершенствовали этот приём, и он стал по существу единственным надёжным методом для определения очень малых количеств Au. Им работали Munster, Don, Pack и другие.

* Proust указывал на Hg в морской воде.

С 1902 г. внимание к нахождению Au в морской воде особенно обострилось благодаря Сванте Аррениусу, который с присущей ему широтой научного замысла указал на неисчерпаемые богатства океана. С. Аррениус подсчитал, что в морской воде находится 6 мг Au в 1 т воды, или 8 млрд. т Au во всем океане. Эти данные, как мы теперь знаем, преувеличены. Wagoner, De Wiede и другие находили, однако, подобное количество Au в морской воде. Когда вновь в 1925 г. – 1928 гг. Haber возбудил интерес к Au в морской воде (и в воде Рейна!), то к этому времени было уже известно около 30 разнообразных патентов на получение Au из морской воды.

Таблица 16.
Содержание золота* и серебра в морской воде

Море	Au мг/т	Ag мг/т	Автор, год
Атлантический океан	—	10	Malaguti, Durocher et Sarzeau, 1850
Ирландское море (о-в Мэн)	67	—	Sonstadt, 1872
Тихий океан (Калифорния).....	30	—	Pack, 1884
Северное море (Kristenfiord)	6	20	Munster, 1891
Тихий океан, Новая Зеландия	60	120	Liversidge, 1895
» » » »	4,5	—	Don, 1897
Тихий океан (Калифорния).....	16	—	Wagoner, 1908
Атлантический океан	32	—	De Wiede, 1905
Адриатическое море	1,5	—	Koch, 1918
Бискайский залив	1,0	—	Loevy
Тихий океан (San Francisco, San Salito; поверхн. воды) (47) ...	0,01	0,06	Haber, 1927
То же (Oakland; поверхн.) (42)	0,016	0,29	То же
Атлантический океан, сбор. «Meteor» (глуб. 9–5400 м) (42) ...	0,01	0,71	» »
Атлантический океан, сбор. «Dana», (глуб. 0–500 м) (26).....	0,057	0,26	» »
Атлантический океан, сбор. «Goldthaal» (16).....	0,42	0,33	» »
Океан, средняя проба (около 1500 проб)	0,004	0,0	» »
».....	0,1	—	Glazunow, 1928
Японское море (3).....	11	45	Yasuda, 1926
Атлантический океан (3).....	0,1	—	Claude, 1936
Тихий океан (Oregon, Puget Sound; глуб. 0–180 м) (19).....	0,27	—	Caldwell, 1938

Haber начал свои работы с определения Au в воде Рейна**. Он разработал микрохимический метод во всех деталях. Au высаживалось из раствора HgCl_2 восстановлением. После купелиции осадка благородных металлов с Pb послед-

* Качественно обнаруживали Au Bardet; Trillat нашёл 2 мг/т Au в воде около Роскова.

** Он находил около Karlsruhe $3,9 \cdot 10^{-10}$ % Au и $6,2 \cdot 10^{-10}$ % Ag, а около Leverkusen $2,7 \cdot 10^{-10}$ % Au и $8 \cdot 10^{-10}$ % Ag в воде Рейна.

ний окислялся и получался микроскопический королек Au, который и измерялся под микроскопом.

Haber собрал более 1500 проб воды из разных мест океана (см. табл. 16), в которых определил Au и Ag. Среднее содержание Au он считал 0,004 мг в 1 т воды, а серебра несколько выше, порядка $n \cdot 10^{-9} \%$, в несколько раз больше Au. Было замечено, что воды Южного Атлантического океана несколько беднее Au, чем воды Северного Атлантического океана. Очевидно, вынос золота в северной части океана с материка выше. Он наблюдал случаи высокого содержания Au – до 2,25–8 мг в 1 т воды – лишь между Лабрадорским течением и Ньюфаундлендской банкой*. Haber думал, что золото находится в морской воде в виде микроскопических золотинок, взвешенных в толще воды. Он находил также, что в верхних слоях воды примерно на 20 % Au больше, чем в более глубоких слоях воды, где планктон удерживает золотинок в воде. Почти одновременно с Haber по другую сторону Евразии Yasuda и другие японские исследователи**, применив тот же метод определения Au, нашли в морской воде значительно большие количества Au – до 20 мг в 1 т. Они полагали, что выделение золота из разбавленных растворов морской воды ведёт к потерям, выяснили эти потери и вносили соответствующие поправки. Но, по-видимому, данные Haber и др. оказались более верными, чем данные японских исследователей, нашедших десятки миллиграммов Au в 1 т. Coldwell в 1938 г., работавший с образцами воды из Puget Sound, нашёл в среднем 0,27 мг Au в 1 т. Можно сказать, что в третий раз вновь и вновь возбуждаются страсти в связи с нахождением Au в морской воде. Ещё в прошлом веке были известны попытки концентрации золота на пирите. Мешок с кусками пирита привязывали к кораблю. После возвращения из плавания в пирите находили Au. Осаждение даже из коллоидных растворов сульфидов тяжёлых металлов и особенно пиритом известно давно и идёт очень интенсивно. Однако строго химизм реакции не известен.

В 1928 г. этот метод вновь был предложен для определения и концентрации Au в морской воде (Glasunow), и в настоящее время он остаётся ещё в поле внимания (Claude, 1936 г. и др.).

В связи с вопросом о состоянии Au в морской воде небезынтересно упомянуть ещё одно наблюдение. Au в морской воде может, вероятно, находиться по крайней мере в трех формах: 1) суспензии микроскопических золотинок и коллоидов; 2) Au'» и Au' и 3) Au органических соединений. В частности, существование Au в виде коллоидов не позволяет его осаждать полностью электролизом. Fink разработал приём перевода коллоидного Au в раствор и электролитического его осаждения. Это открывает новые возможности.

В илах морей не наблюдалось исключительных концентраций Au, подобно тому как это имеет место с концентрацией, например, Mn, Cu, V и др. Поэтому остаётся неясной дальнейшая судьба золота морской воды.

Серебро. Proust в 1787 г. указал на нахождение Ag в морской воде. В 1850 г. Malaguti, Durocher et Sarzeaud после сложной обработки морской воды нашли 10 мг Ag в 1 т воды. Известен ряд других указаний на содержание Ag в морской воде. Наиболее систематические определения Ag в морской воде принадлежат Haber. Все известные работы в этом направлении позволяют считать, что Ag в морской воде в 2–4 раза больше Au.

* Ag не было определено.

** Masanori, Isibari.

Платиновая группа элементов. В морской воде непосредственно она не была до сих пор обнаружена*. В морских солях, например, в бесцветных карналлитах, было найдено 0,9 мг суммы всех благородных металлов в 1 т. Эта сумма несколько повышалась с повышением содержания пустой породы в карналлите (глинистых частиц), в которых находилось 15,8 мг благородных металлов в 1 т. Корольки этих металлов были почти белого цвета, что дало основание Goublau и Birckenbach считать, что здесь преобладали не Au, а элементы платиновой группы.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Радий, ноний, торий, уран. Strutt (лорд Rayleigh) в 1906 г. сделал первое определение радия в морской воде. Огромный научный интерес к вопросу распределения радиоактивных элементов в воде и илах моря был вызван Joly в 1909 г. Он считал, что установленная им концентрация радия в глубоководных илах является значительным источником тепла в тепловом балансе планеты. С тех пор накопились многочисленные данные по радия в воде и илах. И если данные по содержанию радия и других радиоактивных элементов в илах в общем оказались сравнимыми у большинства исследователей (Joly, Petterssen, Utterback, Кунашева, Evans с сотрудниками, Hamaguti), то совершенно иное оказалось с данными для радия в морской воде. Проверка содержания радия в морской воде, проведенная при помощи более совершенных методов за последние годы (Evans с сотрудниками, Petterssen с сотрудниками, Бруновский и др.), показала, что в морской воде содержится не более $1 \cdot 10^{-14}\%$ Ra.

Eve, а затем Joly правильно указали, что у берегов радия в воде больше, чем в воде открытого океана. Это повышение обусловлено сносом радия с берега при эрозии пород. Характер этих пород, вероятно, оказывает влияние на содержание радия в прибрежных слоях воды, где радий частично находится в тонкой мути. Utterback а. Sanderman наблюдали около Vancouver различные количества Ra в илах этого района в зависимости от характера породы, из которой они образовались. Все авторы согласны, что в верхних слоях воды содержание радия иногда падает до $n \cdot 10^{-16}\%$. Планктонные организмы при этом содержали $n \cdot 10^{-13}\%$ на живое вещество, т. е. в десятки и сотни раз больше Ra. С глубиной количество радия в воде моря несколько растёт и по новым данным достигает $3 \cdot 10^{-14} \%$.

Распределение радия по глубинам 32°32'N; 117°22'W (по Evans, Kip a. Moberg)

Глубина в м	Ra % $\times 10^{-14}$
0	0,4 $\pm$ 0,15
600	1,4 $\pm$ 0,2
1300 (у дна)	2,9 $\pm$ 0,25
1300 (ил)	$3 \cdot 10^{-10} \%$

Очень возможно, что придонные слои морской воды, переходящие в иловые воды, наиболее богаты радием. Как мы уже сказали выше, все авторы нашли значительную концентрацию радия в морских илах. Мы не можем здесь подробно останавливаться на этом и ограничиваемся приведением, сводной табл. 18.

* Vogt указывает на нахождение Pt в медной обшивке кораблей. Trillat находил 3 мг/т Pt в морской воде около Роскова.

Таблица 17.
Содержание радия в морской воде

Море	Ra % $\times 10^{-14}$	Автор, год
Атлантическим океан (Англия)	23	Strutt, 1906
Атлантическим океан (Англия)	6	Eve, 1907
Средиземное море (11)	255	Joly, 1908
Атлантический океан (6)	9	Eve, 1909
Разные моря (Ирландское, Чёрное, Средиземное, Атлантический и Индийский океаны) (25)	255	Joly, 1909
Северное море (4)	10	Satterly, 1911
Gulf of Mexico	17	Lloyd, 1915
Атлантический и Тихий океаны (20)	284	Mialock, 1916
Тихий океан (California, S.J. Archip., Gulf of Alaska (глуб. 0–1000 м) (58)	50	Devaputra, Thompson a. Utterback, 1932
Атлантический океан (северная часть) Hudson Bay (глуб. 0–900 м) (16)	450	То же
Баренцево море (глуб. 0–200 м) (5)	3,5	Бруновский, 1935
Тихий океан (Калифорния) и Атлантический океан (глуб. 0–1300 м) (14)	0,8	Evans, Kip a. Moberg, 1938
Балтийское море (Kattegat, Skagerak, Bahuslan фиорд (глуб. 0–600 м) (23)	0,87	Föyn, Karlik, Petterssen, a. Rona, 1939

Таблица 18.
Содержание радия в илах (в $\% \times 10^{-10}$)

Красная океаническая глина	Глубоководные глобигериновый и радиоляриевый илы	Терригенный ил	Автор, год
27,0 (3)*	14,8 (9)	—	Joly, 1908
14,5 (14)	6,9 (15)	—	Petterssen, 1930
9,5 (13)	4,3 (10)	3,1 (5)	Piggot, 1933
9,3 (9)	2,7 (5)	—	Evans, 1938
—	—	0,34 (24)	Utterback a. Sanderman, 1938
—	—	0,58 (15)	К.Г. Кунашева, 1940
17,4 (10)	5,8 (2)	—	Hamaguti, 1938
Число проб. (49)	(41)	(44)	
Среднее $15,85 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$0,91 \cdot 10^{-10}$	

* В скобках – число проб.

Красная океаническая глина содержит максимальные количества Ra. Заметим, что в отличие от терригенных осадков образование красной океанической глины связано с осаждением вещества из толщи океанической воды.

Уран был определён по спектру флюоресценции Hergnegger u. Karlik в 5 образцах воды моря с берегов Швеции. В неотфильтрованной воде было найдено от 0,85 до $2,49 \cdot 10^{-7} \%$ U, а в одном случае отфильтрованной пробы $0,36 \cdot 10^{-7} \%$. Авторы считают вероятным нахождение в море около $2 \cdot 10^{-7} \%$ урана, т. е. количество радия в море составляет лишь около одной пятой следуемого по равновесию с ураном. Piggot в противоположность Joly и др. вначале считал, что глубоководные илы концентрируют уран, который в свою очередь является источником радия в этих илах. Однако позже, в работе с Urgu, они показали, что красная океаническая глина содержит урана в среднем не больше, чем магматические породы. Например, содержание Ra в красной глине у поверхности $11 \cdot 10^{-100} \%$, а в той же красной глине на глубине 246 см $0,8 \cdot 10^{-100} \%$. В образце ила из Cauman Trough (около Ямайки) содержание U было только около $\frac{1}{4}$ требующегося по равновесию*. Таким образом, было установлено, что эти илы в своих верхних слоях характеризуются высоким содержанием радия, но не урана.

Попытку определения тория в морской воде сделали Föyn, Karlik, Petterssen a. Rona. Они соосадили торий аммиаком в присутствии железа, получили тория менее 10^{-6} г в 1 л и считают вероятным содержание тория в морской воде $4 \cdot 10^{-8} \%$.

Непосредственных определений других, более коротко живущих радиоактивных элементов помимо радона в морской воде сделано не было. Непосредственно не было определено и содержание Io. Форма нахождения радиоактивных элементов неясна. Каков баланс радиоактивных элементов в море? В решении этого вопроса играет роль время, в течение которого совершается распад радиоактивных элементов. Откуда поступает радий в море? Возможны три случая: первый – привнос радия с континентов реками; второй – образование радия из урана (через Io), находящегося в морской воде, и третий – извлечение радия морской водой из осадков. На основе новых данных можно считать средним содержанием радия в море $1 \cdot 10^{-140} \%$.

Во всем океане, следовательно, $1 \cdot 10^{-16} \text{ Ra} \times 1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3 = 150 \text{ т}$ радия. В каждую секунду распадается в морской воде радия $\lambda 1,39 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}^{-1} \times 150 \text{ т Ra} = 2,1 \text{ мг Ra}$. Реки в среднем содержат максимум $1 \cdot 10^{-14} \%$ и, следовательно, в секунду привносят Ra в море: $1 \cdot 10^{-16} \text{ г Ra} \times 8 \cdot 10^{11} \text{ см}^3/\text{сек} = 0,08 \text{ мг Ra}$, или 0,1 мг, т. е. они не компенсируют убыли радия в море вследствие его распада и покрывают этот расход лишь на 5 %. С другой стороны, в воде моря $2 \cdot 10^{-7} \%$ урана, что отвечает $2 \cdot 10^{-9} \text{ г} \times 1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3 = 2 \cdot 10^{15} \text{ г U}$. Это отвечает в свою очередь образованию $2,7 \cdot 10^{15} \text{ г U} \times 5 \cdot 10^{-18} \text{ сек.}^{-1} = 13,5 \text{ мг}$;
$$\frac{13,5 \cdot 226}{238} = 12,8 \text{ мг Ra}.$$

Очевидно, что для компенсации убыли Ra в морской воде достаточно лишь около одной пятой этого количества U. Поэтому мы можем заключить, что Ra в морскую воду поступает в результате радиоактивного распада урана морской воды. Наконец, о возможности извлечения радия водой из илов. Местное повышение концентрации Ra в придонных слоях морской воды, несомненно, может иметь место. Например, холодные ненасыщенные CaCO_3 , с большим содержанием CO_2 , агрессивные морские воды, растворяющие карбонатные осадки дна моря, будут извлекать также и радий. И если отношение Ra/Ca в море около $1 \cdot 10^{-13}$, то в свежих карбонатах Ca отношение Ra/Ca в среднем в два-три раза выше**. Но общего значения этот про-

* U в илах было найдено 0,65– $1,07 \cdot 10^{-4} \%$.

** См. Kropf, Lahner.

цесс в смысле источника радия морской воды, конечно, не имеет. Итак, уран, находящийся в толще морской воды, является основным источником радия в море. В то же время радиоактивного равновесия между ураном и радием не наблюдается. Какой процесс нарушает это радиоактивное равновесие? Действительно, отношение радия к урану в морской воде, например, в верхних слоях морской воды, $0,8 \cdot 10^{-14} : 3,4 \cdot 10^{-7} = 0,24 \cdot 10^{-7} \%$, т. е. в 5–7 раз меньше Ra, чем требуется по равновесию с U*. Кстати укажем, что отношение тория к урану около 0,2 (вместо 2 и больше для пород). Нарушение радиоактивного равновесия, очевидно, связано с неравномерным увлечением радиоактивных элементов в осадки дна. Возможны 3 случая: 1) увлекается Io (и Th); 2) увлекается Ra и 3) увлекается U. В порядке степени вероятности этих процессов мы их и рассмотрим.

Io и Th изотопы. Геохимия этих элементов, как писал академик В.И. Вернадский, «находится вне водных растворов». По своим химическим свойствам они легко выщаживаются из растворов при соответствующих pH гидроокисями железа. Так поступают при их анализе. Этот же процесс идёт и в океанической толще, где коллоидные гидроокиси Fe, Al, Mn и др. их осаждают и концентрируют в красной океанической глине. Здесь Io становится основным источником Ra этих красных глин или, точнее сказать, верхних слоёв этих осадков. По мере углубления в красную глину** концентрация Ra падает, и практически Ra находится в равновесии с U этих глин. Легко подсчитать, что если Io является основным источником обогащения Ra красных глин и скорость образования этих осадков около 1 см в 10000 лет, то на глубине более 1 м этих красных глин устанавливается радиоактивное равновесие.

Th выпадает вместе с Io. В морской воде Th/U=0,2, тогда как в некоторых известняках это отношение достигает 80.

Другой случай – захват Ra осадками. Известно обогащение Ra железо-марганцевых конкреций***, но они не являются глубоководными образованиями. Piggot наблюдал увеличение Ra в красной глине параллельно с увеличением содержания в ней марганца. Ra, несомненно, захватывается, как это хорошо известно, CaCO₃ (и, конечно, BaCO₃), повышая отношение Ra/Ca в карбонатных осадках. Но все же красная глина богаче Ra, чем глобигериновый ил. Поэтому захват Ra идёт, но не в той степени, в какой идёт осаждение Io. Наконец об осаждении U. Исходя из свойств U и солевого состава морской воды, нет оснований ожидать химических процессов его осаждения, а возможен только какой-либо селективный, ближе неизвестный процесс. Piggot думал, что U осаждается организмами, но красные глины, как сейчас выяснилось, им не обогащаются, и мы не имеем основания поэтому искать каких-либо процессов интенсивного осаждения U из толщи морской воды. В результате мы можем представить следующую схему процессов распределения радиоактивных элементов моря (рис. 3).

* Обратная тенденция, вероятно, имеет место в пресных водах, где содержание Ra около 10^{-14} , а U не выше чем 10^{-7} . Единственный мне известный анализ на уран – из нашей лаборатории в воде реки Невы – М.П. Белой, где было найдено $2 \cdot 10^{-9} \%$.

** Piggot имел возможность добыть 7футовые колонки со дна океана, где он мог обнаружить существование четырёх оледенений и двух вулканических эпох.

*** Курбатов считал, что Ra осаждается гидроокисями Fe. При этом в периферических частях конкреций Ra было больше, чем в центре, что дало основание рассчитать возраст этих конкреций. Известно обычное повышение Ra в марганцевых рудах.

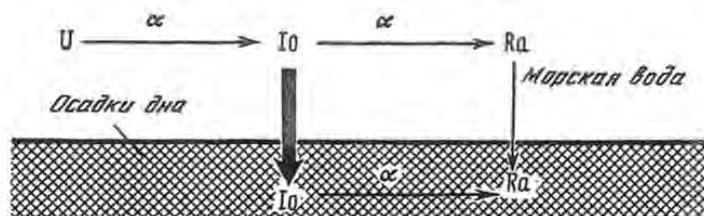


Рис. 3. Обмен Ra, U, Io в море

Выяснение доли Io, Ra, U и других радиоактивных элементов, захватываемой осадками дна океана, построение общего баланса радиоактивных элементов – эти вопросы предстоит ещё разрешить в будущем.

Мы исключаем из рассмотрения редкие газы и изотопный состав морской воды и надеемся к ним вернуться позже.

В результате всего сказанного выше мы кратко остановимся на некоторых вытекающих отсюда общих вопросах. Решение их, как нам кажется, облегчило бы успех развития геохимии и биохимии этих элементов. Сюда относятся форма состояния рассеянных элементов в морской воде, закономерности в их распределении в толще воды, распределение их в морских солевых отложениях и, наконец, баланс этих микроэлементов. В хлоридно-сульфатном натро-магниевом растворе моря с концентрации солей в 3,5 % благодаря буферной карбонатно-бикарбонатной системе поддерживается $\text{pH} = 7,6\text{--}8,6$. В сильном разбавлении в этом растворе находится до 80 химических элементов.

Щелочные и щелочноземельные элементы Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{++} , Ba^{++} (?), галоиды I^- , (IO_3^-) , Br^- , а также B , PO_4^{---} и ряд других, как мы видели, находятся в виде простых солей в количествах, далёких от насыщения. Иначе обстоит дело с элементами группы Fe и ряда тяжёлых металлов. Реакция среды морского раствора обуславливает их осаждение, так как верхний предел pH зоны осаждения многих из них значительно ниже $\text{pH}=8$, например, для всех элементов семейства Fe, затем. Pb, Al, Th, TR и др. Растворимость же гидроокисей этих металлов, как известно, ничтожно мала.

Иными словами, растворимость гидроокисей для большинства этих химических элементов значительно ниже, чем те количества этих же элементов, которые мы встречаем в морской воде. На растворимость гидроокисей оказывает влияние солевой состав морской воды, но оно не изучено. Возможность образования бикарбонатов для некоторых из указанных химических элементов в морской воде также не была изучена. Нахождение в морской воде органических веществ (в океане в среднем около 2 мг на 1 л) создаёт условия возможного стабилизирующего действия органического вещества на коллоиды гидроокисей. С другой стороны, не исключена возможность образования органических комплексов с тяжёлыми металлами. Но точно установлено существование органических соединений только для P (около 1/10 части всего P морской воды находится в виде P-альбуминов). При этом мы исключаем рассмотрение так называемых гуматов Fe, Mn, Al и, вероятно, других металлов, выносимых реками и в своей массе осаждающихся в прибрежной зоне моря.

Не исключена возможность образования сложных неорганических комплексов.

Наконец, присутствие кислорода в морской воде и наблюдающееся иногда пере-
сыщение им морской воды, например, в зоне фотосинтеза, создаёт условия образования высших степеней окисления и перекисных соединений I, Mn.

Таблица 19.
Средний химический элементарный состав морской воды
в весовых процентах (Cl= 19,00 %, 1943 г.)

O	85,82	Al	$<10^{-6}$
H	10,72	Pb	$5,0 \cdot 10^{-7}$
Cl.....	1,89	Mn	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Na.....	1,056	Se	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Mg	$1,4 \cdot 10^{-1}$	Ni	$3,0 \cdot 10^{-7}$
S.....	$8,8 \cdot 10^{-2}$	Sn	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Ca.....	$4,0 \cdot 10^{-2}$	Cs	$2,0 \cdot 10^{-7}$
K	$3,8 \cdot 10^{-2}$	U	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Br	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Co.....	$1,0 \cdot 10^{-7}$
C	$2,0 \cdot 10^{-3}$	Mo	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Sr.....	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Ti.....	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
B	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Ge.....	$<1,0 \cdot 10^{-7}$
F.....	$1,0 \cdot 10^{-4}$	V	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Si.....	$5,0 \cdot 10^{-5}$	Ga.....	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Rb.....	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$4,0 \cdot 10^{-8}$
Li.....	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Ce.....	$3,0 \cdot 10^{-8}$
N	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Y	$3,0 \cdot 10^{-8}$
J	$5,0 \cdot 10^{-6}$	La	$3,0 \cdot 10^{-8}$
P.....	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Bi.....	$<2,0 \cdot 10^{-8}$
Zn.....	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Sc	$4,0 \cdot 10^{-9}$
Ba.....	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Hg.....	$3,0 \cdot 10^{-9}$
Fe	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ag.....	$n \cdot 10^{-9}$
Cu.....	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Au.....	$4,0 \cdot 10^{-10}$
As.....	$1,5 \cdot 10^{-6}$	Ra	$1,0 \cdot 10^{-14}$

Качественно обнаружены: Zr, W, Cd, Sb, Sm, Nd, Pr, MsThI, Rn, инертные газы

Геохимическая роль гидроокисей металлов Fe, Mn, Al и менее ясная для других в смысле соосаждения и концентрации рассеянных химических элементов из морской воды в осадках дна огромна. Грубые суспензии гидроокисей, гуматов и других аналогичных соединений Fe осаждаются в прибрежной зоне в области шельфа, в области формирования будущих осадочных пород. Гидроокиси Fe и других металлов осаждают при этом не только SiO_2 , но As, Se, P, Pb, V, Cu, I и, вероятно, другие, ближе не изученные; гидроокиси марганца соосаждают Ba, Ra. Нам хорошо

известны терригенные илы, встречающиеся локально и характеризующиеся высоким содержанием P, As, I, V, Cu, Mn. Как мы видели, в этом процессе накопления отдельных химических элементов в осадках дна шельфа моря огромную роль играет характер материала, выносимого реками с суши. Вот почему месторождение тех или иных химических элементов, Au, Ra, Cu и др., дренируемых реками, впадающими в открытые моря, в известной мере переносится в область шельфа.

Не меньший интерес представляет факт нахождения в морской воде тяжёлых металлов не в ионной форме, а в виде недиссоциирующих соединений (гидроокисей в первую очередь) в биохимии. Очевидно, способность концентрировать эти металлы не основана на диффузии растворов через клеточные и иные перегородки организмов. Поэтому невольно вспоминается существование именно у беспозвоночных так называемых ацидофильных клеток и механизма так называемого контактного пищеварения. Не является ли это биологическим ответом организмов на характер среды и, в частности, именно на условия существования тяжёлых металлов в воде моря?

В толще воды океана идёт совершенно тот же процесс с той лишь разницей, что осаждение рассеянных элементов с гидроокисями Fe и другими имеет более постоянный и более определённый характер в смысле состава захватываемых ими химических элементов из объёма морской воды. Исключительный интерес в этом смысле представляет процесс соосаждения, например, Iо и других радиоактивных элементов, сказывающийся на всём распределении радиоактивных элементов моря.

Таким образом, рассеянные химические элементы в морской воде находятся либо в виде суспензий, особенно в районе шельфа, либо в виде нерастворимых соединений коллоидов неорганического или органического характера, либо в виде растворённых, но не диссоциированных соединений, либо, наконец, в ионной форме. Однако конкретно, как мы видели, ни в одном случае этот вопрос не получил ещё своего разрешения.

Как мы уже говорили, между главными составными компонентами солевого раствора моря существует постоянное соотношение, не нарушаемое при значительных разбавлениях морской воды. Этому правилу пропорциональности концентраций подчинён и ряд химических элементов, рассеянных в морской воде, что строго установлено, например*,

$$\begin{array}{ll} \text{Fe/Cl} = 7 \cdot 10^{-5} & \text{As/Cl} = 1 \cdot 10^{-6} \\ \text{Br/Gl} = 3,24 \cdot 10^{-3} & \text{Rb/Cl} = 5,5 \cdot 10^{-4} \\ \text{B/Cl} = 2,40 \cdot 10^{-4} & \text{Sr/Ca} = 3,3 \cdot 10^{-2} \end{array}$$

и, вероятно, будет установлено для Li, Cs, Ra, Ba. Коэффициент пропорциональности приобретает характер физико-химических постоянных морской воды, значение которых будет увеличиваться не только потому, что они имеют практическое применение, но и **потому**, что они являются точным основанием нашего знания химии моря.

Значительная часть других химических элементов, рассеянных в морской воде, как мы видели, изменяется по концентрации как в направлении от берега к открытому океану, так и по содержанию на разных глубинах морской воды. Наконец, некоторые из них подвергнуты сезонным изменениям в зоне фотосинтеза вследствие

* Необходимо унифицировать эти коэффициенты и принять отношение либо к Cl, либо к другому элементу. Иногда удобно пользоваться $\text{Ca/Sr} = 33$ или $\text{Cl/Br} = 292$ и т. п.

жизнедеятельности микроорганизмов. Все эти закономерные изменения концентрации, наблюдаемые для Fe, Mn, Cu, имеют место не только в полосе влияния берегового сноса, но и в открытом океане, на состав воды которого эрозия не оказывает влияния. Эта группа элементов не подчиняется строго закону пропорциональности. Дальнейшие исследования должны будут показать, как велики размеры этой группы химических элементов, и может быть удастся установить правило пропорциональности между большинством химических элементов, составляющих солевой раствор, если оно будет относиться, скажем, к какой-нибудь одной форме их нахождения, например, ионной.

В процессе отмирания морских бассейнов происходит садка солей, химическая геометрия которой прекрасно рассмотрена в работах школ Вант-Гоффа и Курнакова. Но вопросы распределения рассеянных химических элементов в этих отложениях солей и их концентрация за редким исключением не привлекла внимания. Мы знаем очень немного о характере распределения в соляных отложениях Br, Rb, отчасти В и ничего не знаем о распределении, о закономерностях сокристаллизации в процессе морского галогенеза F, Li, Sr, Ba и ряда других химических элементов. Между тем, вопрос парагенезиса этих рассеянных химических элементов в осадочных толщах не может быть разрешён без физико-химических исследований морских солевых систем с химическими элементами рассеяния. Этот вопрос ждёт своих исследователей.

Теперь несколько слов об источниках формирования солёной массы океана. Мировой океан содержит $1,3 \cdot 10^{18}$ т воды, в которой растворено $4,5 \cdot 10^{16}$ т солей. Ежегодно с поверхности океана испаряется около $1 \cdot 10^{14}$ т воды. Реки мира сбрасывают с суши в океан ежегодно $2,5 \cdot 10^{13}$ т воды, содержащей $2,7 \cdot 10^9$ т растворённых в ней солей. Ещё Halley (1715) считал возможным по составу моря выяснить его происхождение и возраст. Joly, как известно, предложил определять возраст океана, исходя из простой зависимости

$$\frac{14 \cdot 130 \cdot 10^{12} \text{ тонн Na моря}}{158 \cdot 10^6 \text{ тонн Na ежегодного речного сброса}} = 89 \cdot 10^6 \text{ лет}^*.$$

С теми или иными исправлениями этот метод расчёта был позже неоднократно использован. Но в такой простой форме он порочен и вот почему. Прежде всего он приводит к абсурдному решению. Небольшой возраст океана, получаемый по натрию, может быть, указывает лишь на масштаб времени, достаточный для одного цикла натрия. За время же существования океана натрия и другие соли успели обернуться несколько раз, т. е. весь Na моря несколько раз был отложен в виде солей на суше и вновь столько же раз смыт в океан, но эта возможность не только не принималась во внимание, но даже и не рассматривалась. Другой метод подсчёта – также статистический – основан на том предположении, что среднее содержание химических элементов в первичных породах литосферы равно среднему содержанию тех же элементов в эквивалентном количестве осадочных пород + соли океана.

Третий метод подсчёта баланса основан на сравнении солевого состава океана и состава магматических пород, прошедших весь цикл выветривания. Этим методом пользовался Гольдшмидт. Если мы примем его данные и пересчитаем их для некоторых химических элементов рассеяния, то получим следующие результаты.

* Becker с поправками получил $94 \cdot 10^6$ лет и Hevesy $99 \cdot 10^6$

Таблица 20.
Баланс металлоидов

Элемент	Среднее содержание в магматических породах в г/кг	Привнес в г на 600 г. первичной породы	Содержание в настоящее время в морской воде в г/кг	Содержание в морской воде в процентном отношении к привнесу
Cl	0,5	0,3	18,9	6300
Br	0,002	0,0012	0,065	5420
S	0,5	0,3	0,88	293
B	0,004	0,0024	0,0045	250
I	0,003	0,00018	0,00005	25
Se	0,0007	0,0004	0,000004	1,0
F	0,3	0,18	0,001	0,7
As	0,005	0,003	0,000015	0,5

За исключением щелочных и щелочноземельных элементов Na, K, Ca, Mg, Sr содержание всех других в процентном отношении меньше 0,2. Таким образом, в настоящее время можно утверждать, что значительная часть CO₂, S, Cl, Br, B в морской воде является вулканического происхождения. Это верно в известной доле и для I, As, Se (Te). Наш ориентировочный подсчёт показывает, что около 50 % солевой массы океана привнесено в океан в результате эрозии суши и 50 % солевой массы были привнесены в результате вулканической деятельности. Третьим источником рассеянных элементов в море является образование ряда радиоактивных элементов из радиоактивных же элементов, находящихся в толще океанической воды. Наконец, четвёртым гипотетическим источником являются соли так называемого первичного океана. Но этот вопрос приводит нас к вопросу об изменениях состава солевой массы океана в течение геологического времени. Он выходит за пределы нами выбранной темы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Allen, Cm. Zies.
2. Atkins, *Bioch. J.*, 20, 1223, 1926.
3. Atkins, *J. Mar. Biol. Ass.*, 14, 609, 1927.
4. Atkins, *J. Mar. Biol. Ass.*, 18, 193, 1932 и 20, 625, 1936.
5. Balard, *Ann. chim. Phys* (2), 28, 178, 1825.
6. J. Bardet, G. Bardet, *Soc. hydrol. méd.*, Paris, 4^e sér., p. 4, 1913.
7. Bardet, Tchakirian, *Legrange, C.R.*, 204, 443, 1937.
8. Bardet, Tchakirian, *Legrange, C.R.*, 206, 450, 1938.
9. Barnes, Cm. Thompson a. Robinson.
10. Bertrand et Aguillon, *Bull. Soc. chim. Fr.* (4), 15, 292, 1914.
11. Bertrand, *C.R.*, 207, 1137, 1938.
12. Bizio, *Annali di Scienza del Regno Lomb. – Ven.*, IV, 87–201, 1834.
13. Bleyer, *Bioch. Zschr.*, 170, 266, 1927.
14. Bodansky, *J. Biol. Chem.*, 44, 399, 1920.
15. Born, *Chemie d. Erde*, 9, 66, 1934.

16. Боровик-Романова Т.Ф., К геохимии Rb (диссертация).
- 16a. Boury, Rev. trav. off. peches mar., 11, 157, 1938.
17. Braarud og Klem, Hvalorådets Skrifter., 88, № 1, 1/6, Oslo, 1931.
18. Бруевич, Гидрох. рыб в Баренц. море, Докл. 1 сесс. ГОИН 1927–30, 1931.
19. Бруновский и Кунашева, Труды Биогеохим. лаб. АН СССР, III, 31, 1935.
20. Buch, J. du Conseil perm. intern. p. l'explor. de la mer, 3, № 3, 1933.
21. Buch, Nature, 131, № 3315, 1933.
22. Bugarszky a. Horvath, 1909.
23. Bunsen. См. Ostwald «Männer der Wissenschaft. R.W. Bunsen».
24. Бурксер, Комар, Рублев, Устиновский. Тр. Биогеох. лаб. АН СССР, II, стр. 65, 1932.
25. Бурксер, Ковалев, Докл. АН УССР, 5, 31, 1940.
26. Caldwell, J. Chem. Educat., 15, № 11, 527, 1938.
27. Cameron, Contrib. Gan. Biol. Fisheries, N.S. 1, 75, 1924.
28. Carles, C.R., 144, 1907.
29. Carnot, Ann. d. mines., 10, 175, 1896.
30. Challenger, Reports. Physics and Chemistry, vol. 1, 1884.
31. Chapman, Analyst, 51, 548, 1926.
32. Claude, C.R., 202. 1885, 1936.
33. Gloss. Über das Vorkommen d. Jods im Meer u. in Meerorganismen, 1931.
34. Cooper. Proceed. Royal Soc. London, B. 118, № 810, p. 419, 1935.
35. Correns, Naturwissensch., 26, 13, 1937.
36. Daubrée, C.R., 27, 27, 1848.
37. Del Campo et Rodeja, Ann. Soc. Esp. Phys. et Ghim., 12, 78, 1914.
38. Desgrez et Meunier, C.R., 183, 689, 1926.
39. Deraputra, Thompson, Utterback, J. du Conseil perm. intern. pour Pexplor. de la mer, VII, № 2, 1932.
40. De Wiede, Arch. Sci. Phys. Nat., ser. 19, 559. 1905
41. Dieulaufait, Ann. chim. et phys., 5, 318, 1877.
42. Dieulaufait, Ann. chim. et phys., 18, 359, 1879
43. Dieulaufait, C.R., 84, II, 1309, 1877.
44. Dieulaufait, C.R., 94, 1352, 1882.
45. Dieulaufait, C.R., 88, 656, 1879.
46. Dieulaufait, C.R., 89, 403, 1879.
47. Dieulaufait, C.R., 90, 1880.
48. Dieulaufait, C.R., 96, 718, 1883.
49. Dieulaufait, C.R., 362, 1871.
50. Dieulaufait, C.R., 101, 1298, 1885.
51. Don, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 27, 615, 1897.
52. von Engelhardt, W. Chemie der Erde, 10, 187, 1936.
53. Ercegović, Prirod. Jstž. Kral. Jugoslavije, 20, 81, 1936.
54. Ernst u. Hörmann. Nachricht. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, № 16, 1936.
55. Evans a. Kip. Am. Journ. of Science, 35, 1938.
56. Evans, Kipa. Moberg. Am. J. of Science, 36, 241, 1938.
57. Eve, Phil. Mag., (6) 13, 248, 1907.
58. Eve, Phil. Mag., (6) 18, 102, 1909.
59. Fellenberg, Ergebnisse der Physiologie, 25, 176, 1926.
60. Fellenberg, Biochem. Zschr., 152, 132, 1924.
61. Федосов, ДАН, 27, № 3, 234, 1940.
62. Fink, Nature, № 3345, 171, 1941.
63. Föyn, Arch. Math. – Naturvidensk., Oslo, 41, № 12, 1938.
64. Föyn, Karlik, Pettersen a. Rona, Nature, 143, № 3616, 275, 1939.
65. F. Föyn, B. Karlik, H. Pettersen, E. Rona, Göteborg. Meddel. f. Ocean. Inst., 12 u. 1937, № 11, 1939.
66. Foote, Ind. Eng. Chem. An. ed. 4, 1, 1932.
67. Forchhammer, Edinburgh Phil. J., 48, 345, 1850.
68. Forchhammer, Övirsigt. ov. Kgl. Danske. Vidensk. Forhandl, p. 398. 1856.
69. Forehammer, Pogg. Ann., 95, 70, 1855.
70. Forchhammer, Phil. Trans. R. Soc., 155, 203, 1865.

71. *Francis*, Analyst, 48, 315, 1923.
72. *Gaarder*, Bergen's Museums Arbok., 1932, H. 2, 1, Bergen, 1933.
73. *Gautier*, C.R., 128, 1069, 1899.
74. *Gautier*, C.R., 137, 232, 374, 1903.
75. *Gautier*, C.R., 129, 9, 1899.
76. *Gautier*, C.R., 128, 1069, 1899.
77. *Gautier et Clausmann*, C.R., 139, 101, 1904.
78. *Gautier et Clausmann*, C.R., 158, 1631, 1014, 1914.
79. *Gautier et Clausmann*, C.R., 154, 1469, 1912.
80. *Glazunov*, 8^e Congrès de chim. ind. int., 1928.
81. *Glazunov*, Chem. Listy, 23 č. 8a, 9, 1928.
82. *Глебович*, Геохимия бора в море (диссертация), 1941.
83. *Goldschmidt u. Peters*, Nachricht v. d. Gesellsch. d. Wiss., Göttingen, 1932.
84. *Goldschmidt, Berman, Hauptman u. Peters*, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, 1933.
85. *Goldschmidt u. Stock*, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, 1935.
86. *Goldschmidt*, J. Chem. Soc., London, 655, 1937.
87. *Haber*, Zschr. anorg. Chem., 40, 303, 1927.
88. *Haber*, Zschr. d. Ges. f. Erdkunde Erg. – Heft, 3, 1928.
89. *Hamaguti*, J. Chem. Soc., Japan, № 5, 675, 1938.
90. *Hamaguti*, J. Chem. Soc., Japan, 60, 1, 1939.
91. *Harvey*, J. Mar. Biol. Ass., 13 953, 1925.
92. *Harvey*, J. Mar. Biol. Ass., 14, 71, 1926.
93. *Harvey*, J. Mar. Biol. Ass., 22, 1937.
94. *Hernegger u. Karlik*, Sitzungsber. Ak. d. Wiss. i. Wien, M. – Nat. Kl. II^a, 144, 217, 1935.
95. *Hess*, Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. i. Wien, M. – Nat. Kl. II^a, 127, H. 8, 1918.
96. *Hercus, Benson a. Carter*, J. of Hygiene, 24, 347, 1925.
97. *Hevesy*, Chemical analysis by X – rays a. its applications, 1932.
98. *Heymann*, Water a. Gas, № 4, 1925.
99. *Holmes*, Pharm. J. Trans., № 1184, 735, 1893.
100. *Igelsrud, Thompson, Zwicker*, Am. J. of Science, (5) 35, 1938.
101. *Isenbruch*, Schr. d. Naturf. Ges., Danzig, 18, 112, 1927.
102. *Itallie*, Arch. Pharmac., 227, 1132, 1889.
103. *Jaenicke*, Naturwiss., 1935.
104. *Joly*, Phil. Mag., (6) 15, 385, 1908.
105. *Joly*, Radium and Geology, 1909.
106. *Masagosi, Isibosia*, M. Sinagawe, J. Chem. Soc., Japan, 1265, 1939.
107. *Kallea. Wattenberg*, Naturwissensch., 23, 630, 1938.
108. *Kalle*, Annal. d. Hydrogr., 61, 73, 1939.
109. *Koch*, Kolloid-Zschr., 22, 1, 1918.
110. *Koettstoffer*, Zschr. anal. Chem., 17, 305, 1878.
111. *Краснова*, ЖОХ, 7, 9, 1937.
112. *Kropt, Fritz*, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. i. Wien, Abt. II^a 148, 163, 1939.
113. *Крюков и Авсеевич*, Zschr. f. Elektrochem., № 11, 884, 1933.
114. *Кунашьева К.Г.* Содержание Ra в илах Баренцева моря. Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, т. 7.
115. *Kurbatov*, Amer. J. of Science, (5), 33, 147, 1937.
116. *Kuroda*, Bull. Chem. Soc. Japan, 15, 88, 439, 1940.
117. *Lahner*, Sitzungsber. d. Ak. d. Wiss. i. Wien, II^a, 148, 149, 1939.
118. *Liversidge*, Proceed. R. Soc., N.S. Wales, 29, 335, 1895.
119. *Liversidge*, Journ. R. Chem. Soc., 71, 298, 1897.
120. *Lloyd*, Am. Journ. of Science, 39, 580, 1915.
121. *Macadam*, J. prakt. Chem., 8, 1852.
122. *McClendon*, Science, 50, 269, 1922.
123. *Malaguti, Durocher, Sar – zeaud*, Ann. chim. et phys., (3) 28, 192, 1850.
124. *Malaguti*, C.R., 49, 463, 1859.
125. *Малюжа Д.П.* Геохимия рассеянных Ni и Co (диссертация) 1942.
126. *Marchand*, C.R., 35, 512, 1852.

127. *Marchand, C.R.*, 88, 1084, 1879.
- 127a. *Masayosi, Isibasi a. Kurata*, Chem. Soc. Jap., 60, 1109, 1939.
128. *Matthes u. Wallrabe*, Schr. Phys. – Ökon. Ges., Königsberg, 66, H. 2, 1927.
129. *Mialock*, Anales Soc. Cient., Argentina, 79, 267, 1915.
130. *Миропольский*, Тр. Общ. ест. Каз. унив., (4) 51, 1–61, 1926.
131. *Miyake*, Bull. Chem. Soc., Japan, 14, 29, 1939; J. Chem. Soc. Jap., 60, 1109, 1939.
- 131a. *Moberga. Harding*, Science, 77, 510, 1933.
132. *Münster*, Journ. Soc. Chem. Ind., 11, 351, 1892.
133. *J. u. W. Noddack*, Arkiv för Zoologi, 32 A, № 4, 1939.
134. *Noll*, Chemie d. Erde, 1934.
135. *Orton, J. Mar. Biol. Ass.*, Ser. 2, № 3, 6, 1923.
136. *Orton*, Fish Invest., (2) 6, № 3, 1924.
137. *Pack*, Min. a. Scien. Press., 77, 154, 1898.
138. *U. Pettersson*, Das Verhältnis Thoriums zu Uran i. d. Gestein. u. i. Meer. Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch., Wien, № 400a.
139. *Pettersson*, Teneur en Ra des dépôts de mer profonde. Fasc. 18 des résult. de campagnes scientif. par Albert 1^{er}, Prime Souverain de Monaco, 1930.
140. *Piggot*, Am. J. of Sci., 25, 229, 1933.
141. *Piggot a. Urry*, Am. J. of Sci., 240, 1942.
142. *Piggot a. Urry*, J. Wash. Acad. Sci., 29 (10), 1105, 1939.
143. *Piggot a. Urry*, Am. J. of Science, № 2, 1941.
144. *Proust*, Mera. Musée Hist. N., VII, 1821.
145. *Pryterch*, Ecologic. monographs., 4, 47.
146. *Rakestrow a. Lutz*, Biol. Bull., 62, № 3, 1933.
147. *Rakestrow a. Mahncke*, Ind. Eng. Chem. An. ed., 27, 38, 1925.
148. *Revelle a. Moberg*, 5th Pacific Scient. Congr., Canada, 3, 1930.
149. *Reith*, Dissertation. Utrecht, 1929.
150. *Reith*, Rec. trav. chim. Pays-Bas., 49, 142, 1930.
151. *Rose a. Bodansky*, J. Biol. Chem., 44, 99, 1920.
152. *Satterly*, Proc. Cambr. Phil. Soc., 16, 360, 1911.
153. *Schmidt*, Bull. Ac. St. Pétersb., 24, 231, 1878.
154. *Seiwell*, Ecology, 16, 664, 1935.
155. *Селиванов Л.С.* Труды Биогеох. лаб. АН СССР, 5, 1939; ДАН, 28, 820, 1940.
156. *Shepherd*, Am. J. Sci., 238, № 2, 117, 1940.
157. *Skopinjew u. Michailowskaja*, Int. Revue d. Ges. Hydrol. u. Hydrogr., 34, 488, 1937.
158. *Sonstadt*, Chem. News, 25, 196–241, 1872.
159. *Sonstadt*, Chem. News, 74, 316, 1896.
160. *Sonstadt*, On the presence of gold in sea-waters, Chem. News, 26, 159, 1872.
161. *Stock u. Cucuel*, Naturwissensch., H. 23/24, 390, 1934.
162. *Stock u. Lax*, Zschr. angew. Chem., 44, 205, 1931.
163. *Strock*, Nachricht. v. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, № 15, 1936.
164. *Strutt* Proceed. R. Soc. London., A, 78, 150, 1908.
165. *Тазеева, Цейтлин и Морозова*, ДАН, т. 3, № 5, 360, 1934.
166. *Тазеева*, ДАН, 34, № 4–5, 122, 1942.
167. *Ter Meulen*, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 50, 491, 1931.
168. *Thomas a. Thompson*. См. Thompson a. Robinson.
169. *Thomas a. Thompson*, Science, 77, 547, 1933.
170. *Thompson, Bremner a. Iamieson*, Ind. Eng. Chem. An. ed., 4, 288, 1932.
171. *Thompson Th. a. Bremner*, J. d. Cons. Int. p. l'Explor. d. la Mer, 10, 1, 1935.
172. *Thompson a. Robinson*, Chemistry of the Sea, 1932.
173. *Thompson a. Taylor*, Ind. Eng. Ghem., 5, 87, 1933.
174. *Thompson a. Wilson*, J. Am. Chem. Soc., 57, 233, 1935.
175. *Trillat*, частное сообщ. 1922.
176. *Urry*, Am. J. of Science, № 3, 1941.
177. *Utterback a. Sanderman*, J. Mar. Research., 1, № 3, 1938.
178. *Veatch*, California Acad. of Sci., Proceed., 2, 7, 1859.

179. Вернадский В.И., Очерки геохимии, 1934.
180. Виноградов А.П., Фтор в природе. Санитар. и гигиена, № 3, 1938. 1938.
181. Виноградов А.П., Труды Биохимич. лаб. АН СССР, III, 1935; IV, 1937; VI, 1943.
182. Виноградов А.П., То же, т. V, 1939.
183. Виноградов А.П., О фторе в морск. воде, по неопублик. данным.
184. Виноградов А.П., Успехи химии, т. 7, вып. 5, 645, 1938.
185. Виноградов А.П. и Боровик С.А., Боровик – Романова Т.Ф., О стронции, ДАН, в печати.
186. Wagoner L., The presence of gold and silver in deep sea dredgings, Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng., 38, 704, 1907.
187. Wattenberg, Zschr. Ges. f. Erdkunde, № 5–6, 1927.
188. Wattenberg, Wiss. Erg. d. Meteor. Exp., 8, 132, 1933.
189. Webb, Nature, № 3599, 751, 1938.
190. Winkler, Zschr. angew. Chem., 28, 447, 1915.
191. Winkler, Zschr. angew. Chem., 29, 68, 205, 1916.
192. Wilcox. Ind. Eng. Chem. An. ed., 4, 38, 1932.
193. Williams a. Byers, Ind. Eng. Chem. News ed., 13, № 17, 353, 1935.
194. Wilson, Chem. Gazzet., 7, 404, 1849.
195. Yasuda, Bull. Chem. Soc., Japan, 3, 1928.
196. Yasuda, Bull. Chem. Soc., Japan, 2, 321, 1926,
197. Zies, National. Geogr. Soc., v. I, 1929

О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА*

СТЕНОГРАММА НАУЧНОГО ЗАСЕДАНИЯ В ГОСУДАРСТВЕННОМ
ОКЕАНОГРАФИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ.

19 января 1945 года

Проф. ЗУБОВ (Председатель)

Сегодня будет заслушан сорок первый доклад. Тема сегодняшнего доклада – «О происхождении солевого состава вод мирового океана». Слово для доклада предоставляется А.П. ВИНОГРАДОВУ.

А.П. ВИНОГРАДОВ

То, что я хочу сегодня сказать, не составляет каких-либо особых, малоизвестных вещей. Мне хотелось бы только все, что известно в этой области, более или менее логически связать и — показать, где тут имеются элементы, добытые наукой, и где пока еще существуют элементы фантазии. Я буду говорить о происхождении солевой массы океана.

В этой проблеме — очень занятой и интересной — существуют, собственно, два кардинальных вопроса. Первый вопрос — происхождение и источники этой солевой массы, и вторая проблема — что с этой соляной массой происходило в геологическое время. Проще говоря, солевой состав океана в какой-то геологический промежуток времени менялся в смысле состава солей или такого изменения не происходило.

Дальше мне представляется, что, обрисовывая этот вопрос, мы не можем изолированно подходить и рассматривать солевой состав океана, не затронув вопро-

* АРАН. Ф.1691. Оп.1. Д.63.

са в тех же аналогичных аспектах о газовой оболочке земли и, конечно, о твердой фазе, о континенте. Только комбинируя имеющиеся факты в этом отношении, пользуясь историей отдельных химических элементов, мы можем в настоящее время из всей этой огромной массы полуфантастических, полунаучных данных вытащить некоторое зерно истины.

Дальше я хотел бы еще сказать, что я убежден, что на вопрос о том, как образовалась масса солей и что с ней происходило в геологическое время, можно дать ответ, если мы надлежащим образом осветим некоторые общие вопросы и попытаемся некоторые из них решить экспериментально. Вы увидите, что таких вопросов чрезвычайно много, но все они в пределах возможности.

Позвольте перейти прямо к теме. Что мы имеем, что именно нам хорошо известно? Нам очень хорошо известен современный состав океана. Позвольте мне все цифры, касающиеся соляной массы океана, самой воды, количества солей, приносимых с континента, сейчас не приводить и не повторять — они в достаточной степени известны. Я бы хотел только обратить ваше внимание, что при всех этих рассуждениях нам достаточно будет использовать первые тринадцать химических элементов — первые тринадцать в смысле занимаемого места по количеству содержания в морской воде. Эти первые тринадцать химических элементов, от хлора до фтора представляют собой достаточный материал, чтобы, пользуясь их соотношениями, использовать их для решения отдельных задач, связанных с соляной массой. Вы увидите, что все остальные элементы, дающие соль в состав морской воды, составляют в сумме десяти тысячную долю процента этих первых тринадцати химических элементов.

Какие существовали и существуют представления? Их можно разделить на три больших класса. Первое представление — очень обычное в науке — о том, что весь соляной комплекс океана является результатом разрушения континента и сброса реками, а также выветривания. Это одна из метафор, которая до сих пор держится, несмотря на ее порочность.

Вторая концепция также представлена в науке (я не предполагаю здесь излагать всей истории вопроса). Это второе представление связано с представлением о существовании первичного океана — океана, который существовал в момент образования Земли. Это довольно туманное выражение «момент образования», ничего для геолога не говорит. Но все мы исходим из того, что Земля претерпела огненную фазу, иначе мы не можем себе представить процесса ее образования, и в момент, когда температура дошла до температуры конденсации воды, вода, в момент образования, захватила с собой в парообразной и газообразной фазе эти химические элементы и образовала солевой состав океана.

Вот эти соображения, развиваемые рядом сторонников, находят место в современной литературе.

Третье представление, которое возникло в прошлом столетии, главным образом, со стороны французов, заключается в том, что океан представляет собой карбонаты хлора, частично — как образовавшиеся в процессе вулканической деятельности Земли. Здесь тоже имеется целый ряд вариаций, на них мы более детально потом остановимся.

Эти три концепции являются главными в представлении о солевой массе океана.

Можно было бы привести в отношении каждой из этих концепций целый ряд весьма убедительных фактов, которые в одних случаях можно принять, в других — отбросить.

Скажу по вопросу о реках. Можно было бы привести химические элементы, можно было бы сформулировать, независимо от состава океана, от сноса солей с берега. Разительным примером может быть радий. Радий теряется во всем океане,

примерно, 2 мгр. каждую секунду в результате распада. Реками сносятся в океан тысячные миллиграмма, значит, убыль в океане никак не может компенсироваться пополнением реками. Поэтому пополнение радия никак не может рассматриваться, как пополнение с берега, так как оно совершенно недостаточное.

Можно было бы проследить в таком направлении: один мотив использовать за одну гипотезу, а другой мотив — за другую гипотезу.

Возьмем кальций и возьмем гипотезу, что первоначальный океан был с огромным количеством солей, и другую гипотезу, что первоначальный океан совершенно не содержал солей.

На этом вопросе я тоже не могу остановиться, его можно было бы решить совершенно иначе, если исходить из того, что мы можем представить себе какой-то период существования мирового океана, когда отсутствовал карбонат кальция, в силу того, что атмосфера имела другой состав, было значительно больше угольной кислоты, и поэтому вопрос с тем, богат или беден кальцием был мировой океан — может быть снят и переведен на другие рельсы рассмотрения этого вопроса.

Была попытка рассчитать, применяя самые разнообразные приемы, состав океана, применительно к знанию химического состава основных магматических пород, которые являются основным продуктом для пород осадочного типа. Мы знаем расчеты Джולי, когда он, правильно выбрав натрий, рассчитал время его происхождения, а также целого ряда пород и сделал целый ряд геометрических манипуляций. Но такая попытка также не увенчалась успехом, так как возраст оказался ничтожно малым, исчисляемым 100 тыс. действующих в 6-й степени лет, т.е. миллионы лет, тогда как возраст Земли определяется в миллиарды лет. Такие исчисления были абсурдными, но они представляют интерес, поскольку они определяют цикл нахождения натрия. Натрий, по-видимому, составляет 5-10% (это можно реально подсчитать) от количества натрия, находящегося в океане.

Обывательским языком говоря, океан был несколько более соленым, чем сейчас.

Таким образом, между океаном и этими солями, находящимися на континенте и в морской воде, установилось какое-то равновесие, и время только указывает на возраст целого цикла, но не больше.

Дальше была попытка подсчитать сумму, считая, что если взять магматическую породу, взять всю осадочную толщу, то прибавив к ней растворимые соли, находящиеся в океане, получают всю сумму солей, породы, которые разрушались, и количество этих пород.

Такое решение, очень примитивное, конечно, привело тоже к абсурду, показав состав таких пород, которые никогда в природе не существовали.

Наконец, была сделана третья попытка, очень распространенная в свое время и которая сейчас возобновилась под влиянием необходимости. Это попытка построить баланс, исходя из представления, что существует определенный цикл выветривания пород. Если это перевести на какие-то единицы, то можно себе представить процесс перемещения элементов, происходящий в водном растворе. Этот «расчет по балансу», как его сейчас называют, дает некоторое реальное представление о сносе солей с континента. Но и этот метод тоже приводил к тому же абсурду.

Если мы возьмем содержание хлора, брома, серы, йода и т.д. и выясним, сколько данных элементов находится в килограмме породы, которая претерпевает полный цикл выветривания в среднем (а вы знаете, что в геохимии принято, что породы, которые претерпевают выветривание, представляют собой в среднем по составу 75% гранита и 25% базальта), если мы возьмем средний процент такой смеси, это даст средний состав земной коры, которая подвергается выветриванию. Если мы возьмем цикл, относящийся к породе, мы получим в килограмме такое содержание элементов (таблица).

Подсчеты, которые велись, показали, что в среднем на каждый квадратный сантиметр приходится 600 грамм породы, подвергающейся разрушению, происшедшей из такой смеси. Здесь эти цифры пересчитаны на содержание в одном квадратном сантиметре.

Дальше мы имеем содержание солей в морской воде в одном килограмме. Взяв проценты этих величин от этих, которые были источником разрушения, мы получим количество химических элементов в морской воде. Вы увидите, что хлора окажется 6300%, брома 5400%, серы около 300%, бора 250% и других — несколько меньше. Это прямо показывает абсурдность представления о том, что все элементы эти должны выводиться из выветривания, разрушения континента. Значит, имеются какие-то другие источники этих солей, которые каким-то образом снабжают ими океан.

Помимо таких чисто расчетных представлений, которые имеют большую достоверность, существует целый ряд других приемов, которые в известной мере дают возможность подходить к этим подсчетам и к вопросу — откуда все взялось. Например, есть подсчеты состава морской воды древних морей, как цехштейнового моря, есть попытка подсчета палеозойских морей в Америке, попытки подсчитать при помощи полного выпаривания. Подсчеты показывают, что эти древние моря имеют тот же самый состав.

Наконец, по равновесию объема адсорбционного комплекса в глинах и илах древних морей, считая то представление, которое создалось у исследователей, что глина и ил содержат тот состав, который стоит над ними, — по этим признакам можно тоже прийти к некоторым представлениям о составе океана в прошлом, и это приводит также к абсурдности наших представлений сноса этих солей с континента.

Для того, чтобы несколько суммировать, я должен повторить, что представление о том, что состав солей сносился с континента в результате эрозии на континенте, должно быть в настоящее время отброшено, как не содержащее большого числа элементов.

Я уже сказал, что, рассматривая солевой комплекс водной оболочки, мы не можем отбрасывать представление о газовой оболочке, так как ряд вопросов связан с характером самой атмосферы и с ее эволюцией. Мы знаем состав газовой атмосферы, но, к сожалению, только на небольшой высоте, а что делается за 40-50 км. — мы не знаем.

Поэтому об отлете газов с нашей планеты мы не имеем окончательного суждения. Сейчас это не так важно. Нам важно проиллюстрировать, что и наша газовая атмосфера не постоянная и что воздушная стихия претерпевает какую-то эволюцию.

Возьмем, скажем, кислород. Источников образования кислорода очень много. Основной источник — это фотосинтез. Я на всех деталях останавливаться не могу, скажу лишь, что кислород воздуха способен обменяться в 5 тыс. лет. Такой подсчет, который можно досконально провести, показывает, насколько это не стабильно, насколько эта часть оболочки, составляющая 1/5 часть атмосферы, — насколько она быстро меняется.

Здесь очень интересный вопрос, связанный с изучением этиалической (?) проблемы — я на этом не буду останавливаться.

Другой вопрос с углекислотой, с которой связана вся история Земли. Скажем, такой большой вопрос, как теплопроницаемость Земли, а это связано с содержанием моря, — он связан в большей степени с количеством углекислоты. Но углекислота в атмосфере — в одиннадцатой степени, а захороненной углекислоты — в десятки тысяч раз больше.

Если всю ту воду, которая захоронена и находится в океане, выбросили бы в атмосферу, то оказалось бы, что водяные пары имели бы 300 атмосфер, а если бы мы имели дело с углекислотой, мы имели бы целую атмосферу углекислоты. И возникает вопрос, что это захоранивание происходило в какие-то давно прошедшие времена и образовало собой какую-то эпоху в жизни Земли. Углекислота представляла собой огромный агрессивный фактор в разрешении вопроса.

К тем же вопросам относится и

..... показывает отсутствие гелия, который при современных соотношениях заставляет о многом задумываться; скажем, гелия мы имеем в десять тысяч раз меньше, чем следовало бы иметь по расчетам. Тут возникает масса каких-то вопросов о существовании других процессов. Во всяком случае, если бы взяли любой элемент, составляющий атмосферу, то каждый из них вместе и отдельно характеризовал бы газовый состав атмосферы. Как в отношении моря, так и в отношении атмосферы имелись те же тенденции, существовали разные точки зрения о происхождении атмосферы. Существовали точки зрения о том, что атмосфера была первичной. Эта мысль развивалась многими авторами. Вы представляете себе такую, выражаясь грубо, кислую оболочку, содержащую сернистый серно- Н-бром, Н-хлор. Первый дождь, проливший эти кислые дымы, заменивший их твердой оболочкой, вынес часть этих кислых растворов в океан. Такое представление существовало.

Помимо этих представлений существовало представление, что эти процессы шли без участия какой-нибудь первичной атмосферы, а в результате все время действующей вулканичности Земли. Эта вулканическая деятельность все время выносила огромное количество таких же кислых дымов. И действительно, если мы посмотрим состав ныне действующих вулканов, то увидим, что те же самые элементы, составляющие состав морской воды, в значительном количестве выносятся современными вулканами.

Если мы возьмем 3-4 ныне действующих вулкана, то увидим, что количество выбрасываемых ими материалов исчисляется миллионами тонн. Т.е. можно себе представить, что за время существования Земли этого материала, выбрасываемого ныне действующими вулканами, было бы достаточно для того, чтобы объяснить происхождение соляной массы океана. Действительно, вулканы выбрасывают огромное количество углекислоты, паров воды, бора, брома, йода, серы и т.д. Я бы мог проиллюстрировать влияние этих вулканических эксгаляций на состав воздуха, который меняется вблизи действия вулканов и на отдаленном расстоянии от вулканов. Может быть интересно было бы отметить, если бы мы взяли обычный состав воздуха в смысле содержания SO_2 и хлора, этот состав нельзя объяснить в смысле разбрызгивания солей из морского океана, это не составит состава воздуха.

Так вот, было представление, которое за последнее время особенно сильно укрепились, что эти именно элементы являются продуктами вулканической деятельности, причем здесь боролись две тенденции: одни считали, что это является газом минерализатором, который существует вместе с магнием, и вместе с ним выбрасывается, другие, как Добре, считали, что вулканическая полоса находится около морей и все эти продукты океана являются ничем иным, как разработкой и возрождением газов, то есть, что сами вулканические породы являются здесь чехлом и из толщи вымываются основные продукты. И, действительно, хлористый натрий и сульфатный натрий и разные соли дают месторождение в осадочной толще. Одним словом, эта точка зрения, развиваемая французами, стала в последнее время приобретать массу сторонников.

Мы можем доказать, что этого не может быть, потому что поскольку не было газов, откуда же могли быть эти породы? Таким образом, этот породочный убыток

приводит нас к представлению, что, действительно, имеются минерализаторы, которые выбрасываются вулканами вместе с осадочными породами.

И дальше, если мы начинаем количественно подходить к оценке продуктов, выбрасываемых вулканами, то мы начинаем понимать отношение хлора к бору, соотношения, существующие ныне к морской воде.

Можно привести известные нам соотношения, что они практически тождественны, то есть, что они не только в отношении катионного состава, но и в отношении количественного магматического вулканического состава практически тождественны.

Таким образом, если использовать состав магматических пород и состав осадочных пород, которые содержат практически все эти элементы значительно больше, чем источник, из которого они произошли, — если использовать эти продукты и использовать состав газов, достаточно изученных на целом ряде вулканов, то сравнив его с составом солевой массы океана, подсчитав примерные возможности выноса хлора, брома, серы при выносе магматических пород, — можно сейчас подсчитать и сказать, что, примерно, 60% солевой массы океана являются продуктами таких газовых производных, прошедших цикл магматических вулканических извержений.

Для простоты можно было бы сказать, что вся практическая анионная часть всей массы является продуктом газовой среды, а вся катионная часть — кальций, калий и друг. — является, действительно, разрушением газовых пород. Если мы рассмотрим весь баланс отношения между морем и континентом, мы увидим, что там таких абсурдных вещей нет, и так как там нет никаких других процессов, кроме выноса катионов, можно сказать, что 40% выноса катионного состава следует считать за счет разрушения горных пород.

Если подытожить, сформулировать, как же представляются в настоящее время наиболее вероятными события, которые привели к формированию солевой массы океана, то это выглядело бы таким образом.

Первый вопрос — была ли первичная атмосфера и был ли первичный иной состав солевой смеси океана. На этот вопрос нужно ответить положительно, что, действительно, была иная по составу первичная атмосфера и был иной первичный по составу океан.

Какие мы имеем к этому доказательства? — Как самое большое доказательство мы имеем, во-первых, огромное количество захороненных карбонатов, сульфатов и т.д., которые даже при попытке уложить их во все вулканические события, которые можно себе представить, — не укладываются.

Я не хочу этого развивать, в случае, если будут вопросы, мы вернемся к этому предмету.

Затем существует время, когда можно говорить, что такая агрессивная атмосфера и агрессивный состав океана, содержащий кислые растворы, существовал какое-то время. Нужно сказать, что это время, очевидно, очень коротко, продолжительность существования такого состояния нельзя представить себе в геологическом смысле.

Всякая кислая оболочка была вымыта дождем — первым же геологическим дождем, затем этот агрессивный раствор быстро извлекся из разрушающихся пород и нейтрализовался. В атмосфере могла остаться на более продолжительное время только углекислота и связанная с растворимостью этих газов вода. Можно думать и имеются все основания к тому, что мы имели такой период в истории Земли — период интенсивной разработки пород. Имеются ли какие-либо геологические доказательства об этих событиях? Да, имеются. Мы имеем, например, массовые отложения, знаменитые приуроченные к наиболее древним периодам суще-

ствования Земли, до палеозоя, когда скапливаются главные, основные массы железа. Иначе, как быстрым, интенсивным выветриванием представить их образование было бы придумать очень трудно. Этот период заканчивается практически в палеозое.

Есть признаки глубокого разрушения алюмосиликатных пород, тоже связанного с кислым процессом. Это тоже связано с древними периодами.

Однако, все эти процессы могут быть уложены в существующие факты. Но самым загадочным процессом, сюда относящимся, является процесс возможности появления кислорода и процесс еще более трудный — связывания углекислоты. Если допустить, что были целые атмосферы углекислоты в воздухе, то нужно придумать целый процесс, который углекислоту связывает. Из всех придуманных теорий наиболее верной с моей точки зрения является теория связывания углекислоты биогенным путем. Другой теории мы до сих пор не знаем.

То, что мы имеем в этом смысле, как будто бы не делает этого невероятным, хотя бы тот факт, что в самых глубоких отложениях мы имеем известняки, созданные единственно водорослями. Этот процесс связывания углекислоты водорослями мог бы быть наиболее интенсивным, который обеспечил бы такое связывание. Как далеко растянулся этот процесс связывания углекислоты? К сожалению, этого определить мы не можем. Если взять все цифры, которые мы знаем по отдельным периодам в смысле содержания углекислоты в карбидах и сланцах, мы можем себе на первом этапе представить, что весь этот процесс освобождения атмосферы от кислых продуктов произошел в палеозое, а там мы уже имеем наладившееся равновесие между континентом и морем.

По существу, дальнейший процесс после интенсивного разрушения поверхности континента — был перемывом, переложением существующих осадочных пород. Поэтому существовавшее представление, что горные кряжи перемывались — как бы не вяжется с этим, но если мы посмотрим наши горные кряжи, то они покрыты большой толщей осадочных пород, они касаются магматической части, и этот процесс разрушения магматических пород произошел гораздо раньше, а эти породы как бы хранят их от этого разрушения.

Я постарался то время, которое мне дали, использовать для схематического изложения, а детали можно было бы уточнить в порядке ответов на вопросы.

Проф. ЗУБОВ: Кому угодно будет задать вопросы?

Тов. ЛАППО: У Вас здесь выписано 11 элементов, а Вы сказали, что 13 элементов.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Водород и кислород.

Проф. ЗУБОВ: Насколько я понял, Вы считаете, что океан и атмосфера являются первично когда-то сформировавшимися, причем сформировались они достаточно быстро в какой-то промежуток времени и совершенно не в том составе, в каком мы сейчас наблюдаем.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Да.

Проф. ЗУБОВ: Этот период, в отличие от того, что мы имеем сейчас, разнится по количественному составу, по соотношению. Какие главные соотношения и между какими элементами обнаружены?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Я бы сказал, что имеются все основания считать биологически, что, действительно, существовала первичная атмосфера и первичный океан в смысле их солевого состава.

Какие были соотношения в этом первичном океане и в этой атмосфере, на этот вопрос можно ответить, но каков был солевой состав первичного океана — мы от-

ветить не можем, но мы можем сказать, что в воздухе было несколько атмосфер углекислоты. Вы от этого никуда уйти не можете, вы должны всю эту углекислоту, которая имеется в осадках, перенести сюда. К сожалению, наука находится в таком жалком состоянии, что не может ответить на это простой вопрос. Тогда и никакой жизни не было, она появилась тогда, когда стала убывать углекислота. Что же было в морской атмосфере, какое было равновесие и в каком соотношении находился кальций — к сожалению, мы этого рассчитать не можем. Мы можем рассчитать лишь с обычными сотыми и тысячными долями. Если бы мы могли расчеты продлить на такие растворы экспериментально, то мы могли бы сказать кое-что о составе мирового океана, потому что такой расчет говорил бы нам о солевом составе и о равновесии, если бы представился нам такой океан.

Дальше, чем он еще отличался? Он отличался наличием всех кислых продуктов в огромном количестве, потому что вулканическая деятельность была на всей Земле — это общеизвестно, это основной факт, который отличает те эпохи от более поздних. Океан был насыщен в значительной степени этими кислыми продуктами, очень агрессивными. Это был раствор с другими составами аниона и катиона, но растворимость была бы другая. Однако, ясно представить себе состав нельзя потому, что невозможно их подсчитать.

Но это время тянулось недолго в геологическом смысле, это можно сказать. Более подробно не могу сказать. Нужно сказать, что норвежцы и датчане занимались этим вопросом очень усидчиво, но все это — фантазия, попытка рассказать своими словами как менялись калий, магний, кальций и т.п. Это все — область фантазии, но это основную схему затуманивало, так как рассчитать точно мы не могли. У нас нет данных об активности, поэтому мы не можем даже с точки зрения эксперимента посмотреть, во что бы это вылилось дальше, все это только какие-то допущения. Таких гипотез достаточно много.

Тов. ЗУБОВ — Если, в частности, взять вопрос об углекислоте, то плавного убывания углекислоты в атмосфере ведь нет. Отчасти, поскольку я знаю, каменноугольный период связывают с увеличением углекислоты в воздухе.

Тов. ВИНОВАТОВ — этим вопросом должны заниматься метеорологи и другие специалисты. Но это вопрос исключительно важный, поднятый в свое время Аренiusом, который показал баланс углекислоты в воздухе, где огромное количество тепла адсорбируется, ошибался во много раз, но нужно сказать, что после Аренiusа никто не возвращался к этим идеям. А мы ничего не можем сказать твердо: углекислота постепенно убывала или в какие-то периоды нарастала, мы имеем целый ряд обследований, иногда очень забавных и интересных. Некоторые думают, что было время, когда углекислоты было очень много и поэтому такие тяжелые «аппараты», как летающие ящеры могли существовать в воздухе. Это явная фантазия.

Есть более интересные соображения, связанные с характерным обликом палеозоя — растений мало, вы видите оголенный ландшафт, растения без большого листа; есть соображение, что величина пластинки листа связана с количеством углекислоты в воздухе, поэтому ландшафт палеозоя выглядит так бедно. В перми, где особенно много каменноугольных отложений, это заметно.

Для нас неясен вопрос, действительно ли убывает углекислота. Попробуйте над лесом проверить углекислоту. Практически ее там нет, лес выкачивает углекислоту над собой. Поэтому имеются такие идеи, что мы находимся в таком моменте потери углекислоты из атмосферы, когда ее отсутствие начинает влиять на характер флоры земли. И нужно сказать, что иногда просто поражаешься при подсчетах, насколько действительно атмосфера бедна углекислотой. 10 процентов углекислоты — некоторые растения прекрасно выдерживают.

Таких соображений очень много. Углекислота, очевидно, связана и с ледниковым периодом. Это крайне интересная позиция, но она не разработана. Никто на эту сторону не обращает внимания, а между тем миграция углекислоты несомненно имела место. Если приурочить ее к событиям вулканического времени и невулканического времени — тут можно было бы сделать целый ряд очень интересных производных. Но с этой позиции вопрос никем из советских и зарубежных ученых не исследовался.

Мне представляется, что углекислота захоранивается в атмосфере и извлекается оттуда постепенно. Но какие-то периоды повышения и понижения происходят, и это несомненно связано с процессом.....Земли.

Тов. ЗУБОВ — Известно ли вам, что были попытки изучить древний состав атмосферы, изучая состав воздуха в ледниках?

Тов. ВИНОГРАДОВ — Известно, но даже имея этот состав, мы многого не извлечем для нашего вопроса. Что касается газа, какого-нибудь гелия, который течет через медные трубы и железо — это очень трудно. Имеет значение не кислород и азот, а содержание гелия, отношение аргона к неону, а эти элементы ведут себя совершенно иначе и захорониться им в виде пузырька очень сложно.

Вопрос об анализе древних газов не имел прецедентов в

Тов. БОГОРОВ: Вы говорили, что бывшая вода, морская имела другую соленость. А современная соленость — до какой геологической эпохи спускалась?

Тов. ВИНОГРАДОВ: В зависимости от нашей фантазии.

Тов. БОГОРОВ: Очевидно, вся тема такая?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Нет, некоторые вещи безупречны. Мне кажется, что такого солевого состава вода была до того процесса, когда осадок стал вновь перемываться. Это — самый верх палеозоя.

Этот вопрос был бы очень легко решен, если бы океанографы придумали какой-то способ забора глубокой колонки со дна океана. Тогда можно было бы вытеснить кальций подходящим раствором и получить те соотношения, которые мы имеем. Задача эта решается, но для этого нужно пробурить дно океана.

Тов. БОГОРОВ: Насколько?

Тов. ВИНОГРАДОВ: 11 см. — 10 тыс. лет красной глины. Если взять кембрий — это сотни метров.

Проф. ЗУБОВ: Будем просить Вас разработать такую проблему.

Тов. БЛИНОВ: Вы сказали, что в начале палеозоя состав мирового океана сформировался и не отличался как будто бы по своему существу от современного. Если это так, то выходит, что с начала палеозоя и по сей день береговой сток не оказывал никакого влияния?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Да.

Тов. БЛИНОВ: Значит, вся масса солей, которая сносится реками в океан, должна сбрасываться со счета?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Я сказал, что столько солей, сколько внесено после палеозоя в океан, столько солей океан оставил после своей репрессии на континенте.

Тов. БЛИНОВ: А соотношение?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Примерно такое же соотношение.

Тов. БЛИНОВ: Но ведь в морской воде соль осталась.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Вы меня не понимаете. Я говорю, что то количество, которое внесли в океан.

Тов. БЛИНОВ: А я говорю о соотношении.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Вы говорите о тех соотношениях, какие Вам мировая река дает. Когда Джולי подсчитал, он показал, что количество внесенных солей реками за 100 тысяч лет — ничтожно малое в этом балансе.

Тов. БЛИНОВ: Выходит, что реками оказывается очень мало влияния, реки геологически никакого влияния не оказывают. У меня это никак не увязывается. Или спор о калии и натрии. Спрашивается, калий бывает в океане или нет? Конвей считает, что когда-то калия в мировом океане существовало столько, сколько содержится в горных породах. Но мы видим, что в океане все-таки соотношение натрия к калию меньше, чем в реках и в речных водах меньше, чем в горных породах.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Я считаю, что вопрос о калии и натрии — это вопрос из области фантазии. Возьмите общий геохимический процесс, который существует. Идет огромной силы процесс сорбции глинистыми осадками всех щелочей.

... всегда отдают в определенном количестве калия и некоторые основные щелочи. Калий прекрасно адсорбируется, и не при каких условиях калий не мог быть в процессе выветривания вынесен. Можно подсчитать, сколько при разрушении калия выветривается и сколько выбрасывается реками. Это процесс односторонний.

Что касается соотношения между калием и натрием, выносимым реками, то я думаю, что этот процесс был вековым, всегда был одним и тем же и нарушался только выносом каменной соли, которая, так сказать, увеличивала содержание натрия, нарушала ту пропорцию, которую давали горные породы.

Тов. БЛИНОВ — Выходит, что в океане имел место процесс метаморфизации, хотя адсорбционное количество калия все же увеличивалось.

Тов. ВИНОГРАДОВ — При всех условиях выветривания мы имеем совершенно определенное соотношение калия и натрия.

Тов. БЛИНОВ — Вопрос мой сводится к чему? Поскольку калий адсорбируется больше, значит в океане должен накапливаться натрий. Тогда океан не может иметь тот же состав натрия в конце палеозоя, натрия должно быть больше.

На протяжении большого количества времени количество хлора должно возрастать. Мне непонятно, каким образом в начале палеозоя океан имел тот же состав, какой и теперь, поскольку процесс метаморфизации имел место.

Пусть береговой сток мало влияния оказал, но все-таки оказал, и на протяжении времени от палеозоя до кайнозоя это должно было дать какие-то изменения.

Тов. ВИНОГРАДОВ — Возьмем калий, натрий, хлор и бром, их отношения. Повторяю, что не могу говорить о судьбе океана от палеозоя до наших дней — слишком короткий для геолога период времени при современном знании процессов, которые протекают в океане. Породы разрушаются, они постоянно отдавали калий и натрий в воду в определенном отношении. Адсорбционные процессы регулируют калие-натриевую пару. Это процесс вековый, никогда не бывало, чтобы калий начинал лучше адсорбироваться, чем натрий.

Я имел в виду только единственный процесс. Мы знаем случаи засоления — возьмите нашу Эмбу, когда огромное количество эмбинских засаливает и Аральское море. Такие явления выступают и перекрывают обычный речной сток большим содержанием натрия, нарушая общий континентальный характер сноса. Я говорил о повышении натрия в этом определенном локальном месте.

А так вообще эта пара всегда регулируется глиной.

Также и хлор - бром — постоянный коэффициент. Мы знаем процессы, которые разрушают этот коэффициент, в той или иной степени. А если мы возьмем хлор -

бром в толщах, в магматических породах, мы видим, что те соотношения, которые имеются в море, отличаются от всех соотношений, которые имеются в газовой среде.

Таким образом, существуют известные соотношения геохимические между парами химических элементов, они всегда проявляются, и они позволяют утверждать, что ни о каком резком изменении состава мирового океана у нас нет оснований говорить. Можно говорить о каком-то временном изменении соотношения, но ни о каком составе солевой массы в 3,5% говорить нельзя, потому что процесс сноса тоже существует веками, и существует какой-то оборот. Конечно, вулканы прибавляют, эта прибавка, может быть, и увеличила содержание солей в мировом океане, но ведь океан отдает огромное количество солей на континент, чего не было до палеозоя. Поэтому создается впечатление уже установившегося процесса отдачи морем континенту и отдачи континентом океану своих продуктов чего не было до палеозоя.

Тов. БЛИНОВ: Значит, выходит, что существует процесс и обратный?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Если Вы собираетесь говорить о казанском или уфимском ярусе, то локальное различие разительное, может быть, между какими-то периодами было нарушено.

Но я думаю, что и они не сыграли большой роли в общем изменении состава мирового океана.

К этому можно привести десятки доказательств, скажем, из жизни организмов. Все-таки жизнь клеток регулируется определенным буфером, каким-то составом седы, и их регуляторные органы показывают, что и они не претерпевали каких-то особых изменений. У меня создалось такое впечатление, что организмы палеозоя не меняли своего химического облика. Но тут мы заходим в другую область.

Тов. БЛИНОВ: Макколеум говорил об этом процессе.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Он ошибался.

Тов. ЛАППО: Не отмечались ли изменения после действия подводных вулканов.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Да, должно быть был период, когда подводные вулканы вносили изменения, но это частное явление и об этом никто не говорил.

Тов. ЛАППО: В каких пределах солёности?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Там даже дело не в солёности, а просто состав менялся, менялись отношения между отдельными катионами и анионами.

Тов. ЛАППО — Казалось бы, что соотношения не должны были меняться.

Тов. ВИНОГРАДОВ — Нет, почему, они могут меняться при вулканизме.

Если я правильно понял вопрос, то Вы имеете в виду, что фаза вулканизма в свою очередь имеет свои стадии — бывают хлорные стадии, сульфатные стадии и т.п. А я говорю о суммарном действии вулканов в больших пространствах.

Тов. КЛЕНОВА — У меня три вопроса. Вы говорите, что эволюция океана закончилась в палеозое, а дальше наступило равновесие, и с палеозоя до наших дней океан был в одинаковом состоянии.

Второй вопрос — как вы смотрите: вулканизм продолжал действовать, но со времен палеозоя он не достигал такого огромного размера развития. Был ли сделан какой-либо подсчет, какое количество углекислоты поступало в атмосферу в течение этих периодов, когда все же изливались огромные покровы базальта.

Последний вопрос, с этим связанный — вопрос с фазами диастрофизма. Они были до палеозоя и после палеозоя?

Тов. ВИНОГРАДОВ — Относительно того, как смотреть на те продукты, которые выбрасывались вулканами на поверхность Земли после палеозоя. К сожалё-

нию, их подсчитать можно только, взяв среднее представление о существовании вулканов, получается так: в одном случае, когда вы примете одни лимиты, что все количество этих газов, которое сейчас находится захороненным, можно так

При более ограничительной позиции вы можете дотянуть до этого, получатся цифры того же порядка.

Да, вулкан выбрасывал новые вещества, он не выбрасывал газы, он заново выбрасывал новые продукты на поверхность. Правда, мы до сих пор не можем представить, в каких равновесиях существуют эти продукты с теми расплавленными массами магмы и, несмотря на попытки поставить дело экспериментально, мы не можем этого выяснить. Эта коллизия сейчас же возникает, как только принимаем эту точку зрения. Но я считаю, что это заново появляющиеся материалы на поверхности Земли и какая-то часть их сносится в океан, несомненно. Но океан успел занести на поверхность Земли примерно такое же количество солей.

Получается так на так. Но это трудно подсчитать. Мы не знаем, сколько каменной соли находится в недрах Земли. Я брал крупные месторождения каменных солей, скажем американские, мексиканские, в районе Эмбы, мы можем брать хорошо разработанные месторождения солей, скажем Соликамские и друг. — сколько вообще солей находится на континенте?

О фазах геоморфизма. Этот вопрос в науке, насколько мне представляется, недостаточно разработан, нет никакого взгляда о периодизме вулканизма, об его интенсивности.

Тов. СКОПИНЦЕВ: Правильно ли я понял, что 60% солевого состава — продукт вулканической деятельности, а 40% — соли материка. Значит, был период, когда вулканическая деятельность играла большую роль.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Да, до палеозоя. Барелл первый высказал предположение, что все процессы разрушения горных пород в интенсивной форме протекали до палеозоя. А что касается осадков, то эта концепция, поддерживаемая многими геологами, представляется наиболее позиционной.

Эта позиция является для меня очень убедительной, и отсюда могут быть все следствия.

Тов. СКОПИНЦЕВ: А если сопоставить количество вымываемых солей из почвы и из горных пород — можно ли говорить о преобладании солей в почве?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Сейчас, по-видимому, геологи и гидрологи стали на правильную точку зрения. Верн..... стал на точку зрения, что существуют два стока вод, один — подрусловый и другой — верховодки. Сброс верховодки с континента выводили с разных сфер. Сейчас позиция такова, что эта вода формируется с почвой. Если взять отжатый раствор, то состав этого почвенного раствора точно представляет раствор реки. Именно почва дает вам представление, где наиболее интенсивно происходит процесс выветривания.

Тов. БРУЕВИЧ: Вы говорили, что есть только геогенный путь. А как же быть с процессом выветривания карбонатной части, с процессами, связанными с угольной кислотой.

Тов. ВИНОГРАДОВ — Какой процесс связывания углекислоты?

Тов. БРУЕВИЧ — Идет же процесс химический при выветривании горных пород за счет вытеснения кремневой кислоты угольной кислотой.

Тов. ВИНОГРАДОВ — А тогда кремневая кислота куда поступает?

Тов. БРУЕВИЧ — Образовался гидрокарбонат кальция и магния.

Тов. ВИНОГРАДОВ — Я понимаю, что угольная кислота разрушается. Когда вы говорите, что угольная кислота вытесняет кремневую кислоту, образует кальциевые соли углекислоты — этот процесс несомненно идет. Но я не склонен думать, что именно этот кальций карбонат в пай участия углекислоты в осадках.

Тов. БРУЕВИЧ — В соляном составе речного стока будет карбонат кальция. Этот карбонат образуется далеко не всегда и не в полной мере за счет растворения такого карбоната. В тех условиях, когда известковых осадков нет, идет процесс непрерывного мощного постепенного разрушения алюмосиликатов угольной кислотой, причем угольная кислота, в первую очередь, соединяется с кальцием и магнием. Калия в составе катиона речного стока очень много.

Этот процесс вы опускаете, он у вас не в поле зрения, — процесс химического выветривания алюмосиликатных пород.

Тов. ВИНОГРАДОВ — Как же я его выпускаю? Я же говорил именно об агрессивности кислот. Вы говорите, что углекислота разрушает горные породы. Кто же в этом сомневается? Но разве углекислота, которая разрушила твердую породу, вступила в твердую фазу? Для того, чтобы захоронить угольную кислоту, ее надо обратить в твердую фазу. Не об этом процессе должна идти речь, а о тех процессах, где углекислота попадает в твердую фазу. Первый — химический процесс, когда она из гидрокарбонатов образуется и второй процесс — биогенный.

Я не могу поверить этому процессу. Сколько я ни видел этих кальций-карбидов, когда с ними начинаешь обращаться более интимно, вы имеете все основания утверждать, что это связано с жизнью либо прямо, либо косвенно.

Поэтому вы можете только сказать, именно в противовес единственному утверждению, которое, собственно, трудно доказать, что помимо процесса связывания угольной кислоты организмами, конкретно водорослями, которые могут связывать ионы и выводить кальций из фазы единственное это могут делать животные, но животных в то время не могло быть.

Вы считаете, что существовал такой процесс, когда кальций из карбонатов должен был выпадать. Вы говорите о палеозое. А до палеозоя мог быть только процесс растворения выведенного кальция из твердой фазы. А что это за процесс, который это прекратил и заставил кальций пойти вспять — я этого не могу понять — что это за процесс, что угольная кислота стала убавляться, что это за механизм, который вдруг остановил процесс и повернул его вспять?

Тов. БРУЕВИЧ: Я задал свой вопрос в отношении химически выветренных горных пород, т.е. в отношении первичного связывания свободной угольной кислоты в атмосфере.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Я про это не говорю.

Второй процесс — высаживание из карбонатов и осадков. Вы большое значение придаете геогенному процессу. Несомненно, этот процесс идет на акваториях океана. Несомненно, здесь основной путь — геогенные насаждения. Не во всех мелких водах идет прямое химическое осаждение карбоната.

Относительно Вашего вопроса — почему этот процесс мог пойти вспять. Можно логически рассуждать, у Вас было огромное количество угольной кислоты и громадная ее концентрация. Все это сопровождалось растворением горных пород.

... должен был наступить какой-то момент, когда кальционов получилось так много, что с этого времени должно было начаться осаждение.

Что касается нынешнего состояния атмосферы, то вы сами привели чрезвычайно убедительные цифры соотношений между угольной кислотой, которая находится в атмосфере и угольной кислотой захороненной в виде карбонатного осадка. Это примерно 1: 1000.000, один в пятой степени. Это дает вдвое более того, что дела-

ется сейчас, что угольная кислота в нынешней атмосфере представляет собой переходящую стадию, это не есть неподвижное состояние, это есть результат двух динамических процессов — процесса поступления углекислоты в атмосферу из механических сгалаций и процесс....

Тов. ТИМОНОВ: Я хотел бы услышать о тех экспериментальных работах, которые ведутся для разрешения этой проблемы.

Тов. САМОЙЛЕНКО: Вы говорите, что для того, чтобы представить себе древнюю атмосферу, мы должны представить себе, и тогда это количество выразится в нескольких атмосферах, вероятно, в нескольких десятках. А если бы представить эту атмосферу в сопоставлении с настоящей, с учетом процесса отлета из атмосферы?

Тов. ВИНОГРАДОВ: Я хочу ответить Семену Владимировичу, относительно того, что в нашем море делается. Может быть химическое связывание сильнее, чем биогенное, я не могу спорить. Я хочу сказать о другом, о том моменте, который заставил количество угольной кислоты, пребывающей в море, переходить в твердую фазу. Вы ответили, что произошел геохимический процесс, в результате насыщения моря карбонатами кальция началось выведение кальция из морской воды. Этого процесса найти в анналах геологической истории Земли нельзя. Такого процесса, который подсказал бы, что в какой-то период вдруг на огромных пространствах началось такое изменение — найти нельзя. Наоборот, те времена, к которым приурочивается огромная интенсивность накопления кальция карбоната, связываются с накоплением колоссального количества сине-зеленых водорослей. Я не мыслю и не вижу другого процесса.

Относительно того, какие экспериментальные вопросы можно продвинуть по происхождению солевой массы мирового океана.

Тут экспериментальных работ можно было бы представить большое количество. Сейчас работают над Камчатскими вулканами. Конечно, можно было бы поставить вопрос о соотношении фаз в этих камчатских вулканах. Эта сторона еще не доработана. Отношение хлора к бромю известно, а бора к фтору — неизвестно.

С вулканами можно было бы связать редкие благородные газы, в частности, гелий.

Потом, если мы говорим, по каким признакам мы можем еще экспериментально судить — мы должны изучить классическое равновесие морской воды. Это нам неизвестно.

К стыду нашему мы не могли ответить — фосфоритами морская вода насыщена, или нет. Рассчитать равновесие кальция в карбонатах мы не можем, все это надо экспериментально проделать. Мы могли бы представить себе жизнь океана экспериментально. Кривые охарактеризовали бы целые события, но эти кривые нам неизвестны. Несомненно, или, с точки зрения того адсорбционного комплекса, который захоронен, они, несомненно, сохранили следы прошлого в смысле диффузии и т.д.

Экспериментальных работ я мог бы назвать очень много, но сумеем ли мы их поставить?

Попытки представить себе атмосферы давления делалась. Можно хорошо представить себе угольную кислоту, примерно, с десятков атмосфер, но дело в том, что мы это приводим либо к нулю, либо к комнатной температуре. Но какой была тогда атмосфера мы не знаем, и поэтому мы никаких надежных экспериментов делать не можем. Такие попытки делались, но все это — «картинки», а не серьезные вещи.

Относительно отлета газов. Одни развивают теорию эмунности, потерь газов Землей. Вы не можете представить себе, почему гелия в 45 раз меньше в воздухе, чем потеря его — этого нам не объяснить.

С другой стороны, из молекулярно-кинетических представлений видно, что скорость движения 7 миль в секунду достаточна, чтобы от нашей Земли отлететь.

К этой скорости приближается гелий. Но это опять-таки при комнатной температуре. А если мы будем переносить в температуру несколько более высокую или в температуру, которая существует на некоторой высоте над Землей, тогда это отложение будет свойственно не только гелию, но и водороду.

Но это «проклятые вопросы». Мы до сих пор не знаем, существует ли там гелиевая оболочка или другая. Вопрос отлета газов экспериментально ненадежен.

Тов. ЗУБОВ — кому угодно высказаться по существу?

Проф. КЛЕНОВА — Вы считаете, что эволюция океана началась, конечно, очень давно и прекратилась во времена палеозоя. Но почему собственно? Причин к этому я не вижу в вашем докладе, почему в палеозойные времена прекратилась эта эволюция? Если она существовала вообще, эта эволюция, она, конечно, продолжалась и потом.

Мне неясно следующее. Вы ссылаетесь на, но он приложил свою теорию цифр до палеозоя, потому что все последующие отложения были меньше, но теперь теорию можно повторять сколько угодно — полная аналогия.

Мне кажется, что этот путь, когда Вы говорите, что эволюция океана прекратилась и имеется какое-то равновесие — путь неправильный. Эволюция прекратиться не может, процесс идет, как он идет, мы не знаем, но некоторые предположения можно высказать, и вы сами к ним приходите.

Вы делали подсчеты (порядок один и тот же, подсчеты приблизительные) и порядок цифр показывает, что те вулканические поступления, которые были, они такого же порядка количественного, как то, что из океана извлекается, но извлекается неравномерно.

Вы говорите о калии и натрии. Они поглощаются глинами, но они входят в молекулу глины и больше не вымываются.

Куда снова попадут эти ионы, частицы, атомы? Они снова попадут в оборот и когда-нибудь попадут обратно в океан. А натрий поглощается, но он не входит в состав элемента глин, и он не вымывается. Натрий оборачивается гораздо скорее, чем калий. Калий тоже оборачивается, но гораздо меньше, а марганец (или магний) не оборачивается. Получается вывод такой, что мы ничего не знаем, даже не знаем, куда направлен процесс. Этот вывод преждевременен. Процесс имеет определенную направленность, и мы эту направленность можем выявить.

Вопрос о почвах тоже недаром задавался. Ведь было время, когда почв не было, потому что не было почвообразовательного процесса. Если почвы и были, то они были другого состава.

Я несколько не опровергаю Ваше утверждение относительно состава первичного океана, но вопрос — во времени. Я считаю, что это было до, после этого был многочисленный геострофизм. Пояса рудные и вулканические — связаны.

Если мы возьмем геологическую колонку, все-таки существуют известные фазы во времени. Значит, во времени менялся состав солевой, менялся сток рек. Все многочисленные потоки, поступления которых мы совершенно не учитываем они количественно дают гораздо больше. А если Александр Павлович говорит, что эволюция кончилась до палеозоя и после этого наступило равновесие — я с этим не согласна. Уже с тех пор, как эволюция перешла геологическую стадию, тут шел какой-то процесс в ту или другую сторону, причем он шел с известными отступлениями и повторениями, и схему этого процесса мы можем в некоторых чертах повторить. Но если мы будем ставить свои исследования с той точки зрения, с какой Вы говорите, то, право, не стоит этим заниматься.

Тов. БОГОРОВ: Справедливо было бы говорить, что целый ряд проблем фантастических и по своему объему, и по материалу, который имеется. Но фантастические

вещи перестают быть фантазией, когда они находятся на реальном пути к разрешению. Сейчас, мне кажется, у нас есть практические возможности к этому вопросу подойти. Потому что до сего времени наши океанографы совершенно не выходили на океан, а сейчас они на океан выходят. Поэтому очень важно, что этот вопрос мы не бросили, не оставили, а наметили практические пути к их разрешению. Мы можем даже сейчас иметь целый ряд вещей, которые важно практически разрешить.

Тов. ВИНОГРАДОВ: Мне, собственно говоря, ответить мало.

Я только удивляюсь Марии Васильевне. Можно, конечно говорить, что мы можем думать и что эволюция может существовать и т.д. Я пытался использовать только материал фактический, который, действительно, позволяет из него что-то делать. У меня не было никаких оснований говорить, что существует какая-то эволюция состава океана. Я утверждал совсем другое, что интенсивность этого процесса изменения шла не совсем в звездной стадии Земли. Тогда, когда была вода на Земле, это не звездная стадия, это геологическое время.

Значит, в геологический период, процесс размывания пород, их переработки был несравнимо интенсивнее того, что мы сегодня видим. Было время, когда было разрушено огромное количество пород магматического характера, процесс, который потом никогда не повторялся. Этот процесс приурочивается к определенному геологическому периоду жизни Земли. Все остальные процессы были только процессами перемива готовых осадочных пород.

С первым процессом и связано это состояние агрессивности атмосферы и агрессивного состава моря, иначе невозможно сразу пустить в оборот это представление о существовании двух огромных, различных по характеру периодов. Тот период носил один характер, был достаточно длительным в геологическом смысле, может быть более коротким, чем второй, но очень интенсивным, компенсирующим по своим результатам. Второй период — очень длительный период, который мы точно датировать сейчас не можем, начался вероятно в Альгонке, но несомненно, особых эволюций мы в этот период не знаем, они незначительны с точки зрения общего состава океана, потому что тут совсем другой процесс смыва берега шел — омывалась не голая Земля, а уже ее чехол, осадочные породы.

Тут установилось вековое равновесие, но равновесие это кажущееся, это вступление в другую стадию, изменение процессов в ту или иную сторону. Это изменение без некоторой фантазии мы рассмотреть не можем. Говорить о каких-то морях — Пермском море или море Териасовом или Юрском мы не можем, у нас для этого нет достаточных оснований.

Влияла ли стадия катастрофизма? Несомненно, влияла, но это влияние ничтожно на установившийся состав океана. Это совершенно различные вещи.

Я сугубо остерегался детализировать, потому что детализация приведет к очень неверному толкованию. Я ограничился только схемой, которую можно доказать, потому что для первого периода интенсивного выветривания можно привести огромные геологические факты, которые показывают, что это было, это отрицать мы не можем. И помимо геологических, есть ряд других фактов, которые совершенно совпадают с этим представлением.

Я бы был рад, если бы эти вопросы были бы конкретизированы. Тогда можно было бы конкретнее о них поговорить. Можно специально сказать о калии, натрии...

Проф. ЗУБОВ: Позвольте поблагодарить докладчика за чрезвычайно интересный и насыщенный доклад, который мы в нашей деятельности Океанографического Института используем.

На этом разрешите закончить.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР, Москва, СССР*

В докладе рассматриваются несколько геохимических проблем, связанных с эволюцией океана, а именно: образование базальтической океанической коры, источников материала неконсолидированных донных отложений, общий баланс вещества между океаном и континентами.

Показывается, что образование оболочек Земли – результат выплавления и дегазации вещества мантии. Механизм подобной дифференциации аналогичен зонному плавлению. Основным источником тепла, за счет которого происходит плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, является кристаллизация на нижней границе зоны. В этом процессе происходит поднятие вверх не более легких, а более легкоплавких компонентов. Выплавление базальтов одновременно ведет к выносу определенного количества воды и газов. Это позволяет рассмотреть процесс образования оболочек – базальтической и водной – в кинетическом аспекте.

Образование неконсолидированных осадков (и осадков второго сейсмического слоя), возможно, имеет два главных источника материала. В частности, форма нахождения химических элементов в океанической воде, время их пребывания и т. п. указывают на характер формирования осадков дна океана.

Баланс вещества на поверхности Земли позволяет определить основные этапы эволюции океана. С этой целью был рассчитан баланс вещества между океаном и континентами сравнительно различными методами – учета мощностей отложений, скоростей осаднения по радиохимическим методам и др.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА**,**

Существует ряд геохимических проблем, связанных со становлением и эволюцией океана. Я остановлюсь лишь на одной из них, а именно на образовании океана (его водной и солевой массы, океанической земной коры) как едином геологическом процессе. Мне кажется, периодически следует возвращаться к этой кардинальной проблеме, тем более, что гипотезы, излагающие образование макрорельефа Земли в глобальном аспекте, как правило, не считаются ни с изменением во времени объема водной массы океана, ни с его уровнем в каждый данный геологический момент.

Как и многие исследователи в настоящее время, я исхожу из представления о первично «холодном» состоянии Земли и последующем её разогревании, и дифференциации на оболочки. Изучение баланса тепла Земли, генерируемого радиоактивными элементами, показало, что происходило разогревание её недр, вещества мантии, близкого по составу, как мы теперь знаем, к веществу наиболее распространенных каменных метеоритов — хондритов.

* II-ой Межд. океанографический конгресс. Москва, 30 мая-9 июня 1966 г. Тезисы докладов. С. 89-90.

** Вестник АН СССР. 1966. № 9. С. 93-97.

*** Публикуемые в этом разделе статьи А.П. Виноградова, Г.Б. Удинцева и В.Г. Богорова по ведущим проблемам изучения океана подготовлены авторами на основе докладов, которые были прочитаны ими на конгрессе.

В течение всей геологической истории происходил направленный необратимый процесс обогащения поверхности Земли веществом из её глубоких недр, более легкоплавким и легколетучим, чем вещество мантии. В результате этого процесса образовалась оболочечная структура Земли, породы верхней мантии отделились от иных по своему составу пород континентальной и океанической земной коры, как и последние, в свою очередь, от гидросферы и атмосферы.

Возникает основной вопрос о механизме процесса образования оболочек, который бы объяснил извлечение из твёрдой в целом Земли и подъём к её поверхности вещества, слагающего в настоящее время внешние оболочки нашей планеты, и в частности океаническую кору, водную оболочку и атмосферу. Все геохимические данные, рассмотренные нами в своё время, показали, что дифференциация Земли на оболочки определяется процессом выплавления и дегазации легкоплавких и легколетучих компонентов мантии. Далее нам представилось возможным экспериментально показать, что подобная дифференциация вещества на оболочки Земли идёт по механизму зонного плавления.

Кратко повторю принципиальную основу этого процесса, чрезвычайно важную для понимания всего последующего изложения.

В процессе зонного плавления вещество делится на фазы. В нашем случае — на оболочки планет. Если иметь в виду вещество мантии Земли и взять для эксперимента вещество метеоритов (например, хондритов) в форме цилиндра и нагревать его в узкой полосе до проплавления, то образуется расплавленная зона с несколько отличным от остального твёрдого тела поперечным сечением. И поскольку плотность расплавленной зоны в нашем случае, как мы показали, меньше, чем плотность твёрдого вещества, то мениск будет иметь выпуклый характер с сечением, несколько большим сечения твёрдой фазы. Данное обстоятельство не должно забываться геологами и геофизиками. Если при этом нагреватель медленно двигать все время в одну сторону, например, снизу-вверх (т.е. от нагретого тела к холодному), то произойдёт следующее: часть вещества будет в виде паров и газов дегазироваться, твёрдое же вещество разделится на две фазы — легкоплавкую, которая соберётся, как мы наблюдали при эксперименте, у верхнего конца цилиндра, и тугоплавкую, которая займёт остальное пространство до нижней границы цилиндра. В процессе зонного плавления все компоненты вещества метеоритов или мантии закономерно

распределятся по этим фазам, а именно вещества, понижающие температуру плавления щелочи, многие литофильные элементы (например, U, Ca, Th и др.) преимущественно переходят в легкоплавкую фазу, а компоненты, повышающие температуру плавления (это, как правило, элементы мафического характера — Fe, Ni, Co, Mg, а также Cr и др.), преимущественно остаются в тугоплавкой фазе. Распределение различных компонентов по фазам в простых случаях поддаётся математической обработке. При зонном плавлении для расщепления вещества на фазы совершенно не требуется полного его расплавления.

С химической точки зрения расщепление вещества метеоритов или мантии Земли при высоких температуре и давлении на две фазы представляется как результат реакции инконгруэнтного распада метасиликатов $2 \text{MeSiO}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{SiO}_4$ (+ примеси, растворенные



Рис. 1. Схематическое изображение процесса выплавления легкоплавкой фазы по механизму зонного плавления: 1 — выплавленное вещество (легкоплавкая фаза), 2 — расплавленная зона, 3 — остаток, обогащенный тугоплавкими компонентами. Штриховкой условно показана доля легкоплавких компонентов.

в тугоплавкой фазе) + SiO_2 (+ примеси, растворенные в легкоплавкой фазе) + легколетучие вещества. Таким образом, в процессе выплавления и дегазации мантии по механизму зонного плавления происходит расщепление её вещества на тугоплавкую фазу — перидотиты, дуниты (т.е. горные породы верхней мантии), легкоплавкую — базальтическое вещество (горные породы земной коры, в частности океанической) и, наконец, легколетучие вещества — преимущественно пары воды и отгоняемые с ней легколетучие газообразующие вещества, дымы.

Механизм зонного выплавления вещества мантии даёт объяснение малой мощности земной коры, особенностей её химического состава и других геологических и геохимических качеств этой области планеты. Процесс выплавления вещества и дегазации мантии привёл к образованию также гидросферы и частично современной атмосферы. Только вещество мантии могло обеспечить создание этих оболочек Земли. Я хочу особенно подчеркнуть общность происхождения этих двух оболочек из одной летучей фракции вещества мантии путём дальнейшей её дифференциации на поверхности Земли. Но прежде чем рассматривать проблемы взаимоотношения между базальтической фракцией Земли и H_2O и газами — продуктами зонного выплавления мантии, я должен кратко остановиться на физической картине зонного плавления в оболочках Земли.

Появление в условиях мантии Земли расплавленной зоны требует, очевидно, пересечения кривой температуры плавления с глубиной и кривой хода реальной температуры, как показано на рис. 2. В возникшей достаточно протяжённой на глу-

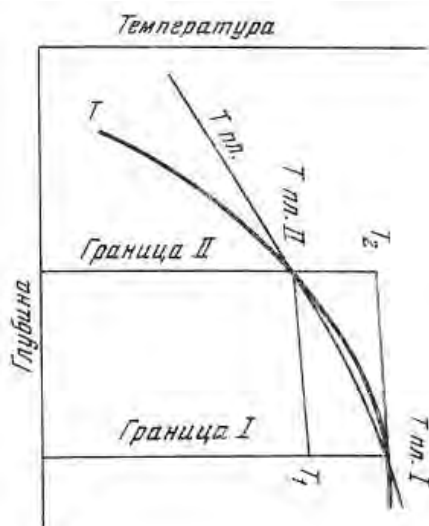


Рис. 2. Принципиальный характер распределения температур в мантии в области возникновения расплавленной зоны: $T_{пл}$ — ход температуры плавления с глубиной, T — ход температуры мантии с глубиной, $T_{пл. I}$ и $T_{пл. II}$ — соответствующие температуры плавления вещества, $T_2 - T_{пл. I}$ и $T_{пл. II} - T_1$ — адиабаты, границы I и II — нижняя и верхняя границы расплавленной зоны

бину расплавленной зоне должен установиться температурный градиент, равный градиенту температуры плавления в этих условиях. По имеющимся данным этот градиент (он равен $2-3^\circ$ на 1 км) приблизительно на порядок выше адиабатического градиента (около $0,5$ на 1 км), который является предельным условием стабильности любой системы в гравитационном поле. В силу указанных соотноше-

ний в расплавленной зоне эти условия стабильности оказываются нарушенными, расплав становится механически неустойчивым и в нём должны начаться процессы конвективного перемешивания. В ходе их нижние участки расплава, поступая к верхней границе зоны по адиабате, окажутся перегретыми, будут отдавать принесённое с собой тепло, которое пойдёт на подогрев и плавление пород кровли. С другой стороны, верхние участки расплава, поступая также по адиабате к нижней границе, окажутся там переохлаждёнными, начнут кристаллизоваться с выделением теплоты кристаллизации и нагреются до температуры плавления в этих условиях. Продолжающееся перемешивание расплава (и связанный с этим перенос тепла от нижней границы вверх) будет непрерывно сопровождаться кристаллизацией внизу и плавлением вверху, и вся расплавленная зона будет перемещаться вверх по механизму зонного плавления. Этот процесс, как уже указывалось выше, будет сопровождаться химической дифференциацией вещества с накоплением и тем самым подъёмом вверх более легкоплавких и легколетучих, понижающих температуру ликвидуса компонентов расплава.

Накопление в расплавленной зоне по мере её перемещения и дифференциации легкоплавких компонентов будет непрерывно изменять температуру ликвидуса расплава и повлияет на условия теплового баланса процесса — увеличение его температурного интервала, скорости плавления (при всех остальных аналогичных условиях), интервала глубин, на которых он развивается; все это будет способствовать проникновению расплава в более высокие горизонты мантии.

Таким образом, основным источником тепла, за счёт которого происходит плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, является процесс кристаллизации на нижней границе зоны. В этом отношении зонное плавление в условиях земных оболочек представляет собой механизм, который несёт необходимый ему для перемещения и дифференциации запаса тепла с собой, в известной степени вне зависимости от температурного режима окружающих пород мантии. Этот запас тепла, равный скрытой теплоте плавления вещества, расплав получает в момент своего образования. Конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных диффузионных механизмов, малая скорость которых даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния.

Итак, в результате плавления и дегазации мантии по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали не лёгкие, а легкоплавкие вещества, в основном три фракции вещества мантии: 1) базальтическая магма, 2) растворенная в ней вода, 3) растворенные в ней газы.

Что касается базальтов, то в пределах обсуждаемой проблемы нас интересует, в каком количественном соотношении они распределяются между океанической и континентальной земной корой. Как хорошо известно из многочисленных данных, особенно опубликованных за последние годы (например, К. Энгелем и др.), базальты дна океана и основания материков представляют собой примитивные базальты с малым содержанием многих редких элементов, а также Р, U, Th, К и т.п. Это так называемые толеитовые базальты. На Земле их, вероятно, во много сотен раз больше, чем щелочных базальтов.

Для того чтобы показать отношения базальтов континентов и океанического дна, напомним некоторые цифры. В основу расчёта положены наиболее достоверные данные, полученные Пальдерваартом и Кюененом, а также собственные. Плотность базальтов принята 2,7; при этом поверхность дна океана (имея в виду пелагические глубины) составляет $2,68 \cdot 10^8$ км². Средняя мощность базальтовой оболочки под океаном обычно колеблется в пределах 6–8 км. Примем её равной

в среднем 7 км, исходя из чего масса базальтов составит $1,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Сюда же необходимо добавить массу горных пород, слагающих континентальный склон. Очевидно, при нашем расчёте 50% этих пород следует отнести к океанической коре (т.е. $3,1 \cdot 10^7 \text{ км}^2$) и столько же к континентальной. Таким образом, общая масса кристаллических пород дна океана, т.е. базальтов, составит $2,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$.

Континентальная кора занимает ареал в $1,0 \cdot 10^8 \text{ км}^2$. Средняя её мощность — 35,5 км, т.е. объём всех континентов составляет $3,7 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ (мы полагаем, что все породы континентов — производные первичных базальтов). К этому следует прибавить половину объёма пород континентального склона $3,1 \cdot 10^6 \times 8 \text{ км} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ км}^3$, затем объём горных пород молодых поясов и пород области шельфов, что в общем составит $6,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Весь этот несложный расчёт мы привели для того, чтобы показать, что масса или объём кристаллических пород континентов в три раза больше, чем кристаллических горных пород дна океана, или базальтов океанической коры. Заметим, кстати, что возраст континентов, или, точнее, их наиболее древних пород, сегодня непосредственно определяется до $3,5 \cdot 10^9$ лет.

Но нас в данном случае интересуют массы горных пород дна океана и континентов в связи с историей воды на нашей планете. Мы должны поставить вопрос: имела ли место функциональная взаимосвязь между количеством излившихся базальтов и поступавшей одновременно на поверхность Земли ювенильной водой. Прежде всего легко установить, что масса океанической воды ($1,6 \cdot 10^{24} \text{ г}$) составляет 6,7% по отношению к массе всех горных пород земной коры ($2,4 \cdot 10^{25} \text{ г}$)*. Вместе с тем непосредственные наблюдения в расчёты по многим данным, например, полученным у нас на Камчатке и в других местах, показывают, что количество воды в виде паров, сопровождающих известные вулканические излияния базальтов, колеблется обычно в пределах 3-5%, доходя в ряде случаев до 8% по отношению к массе излившихся базальтов. Так, Дж. Гилюли считал, что количество воды, дегазированной при излиянии базальтов, составляет 4-8%. О.П. Толстихин приводит много случаев, когда количество воды, выделявшейся при вулканических извержениях, составляло примерно 3-5% от массы базальтов. Е.К. Мархинин считает, что количество воды в извержениях камчатской группы вулканов в среднем равно примерно 3 %. Необходимо заметить, что эти визуальные определения количества воды, поступающей в атмосферу при излияниях базальтов, несомненно содержат значительную ошибку (преимущественно занижение данных по воде), но с порядком цифр мы должны считаться. Наконец, известны эксперименты по определению в расплаве базальта воды. При полном расплавлении базальта ($T^\circ \sim 1000^\circ \text{ C}$ и $P \sim 5\text{-}10 \text{ тыс. атм}$) в нем растворяется ~7-8% воды.

Таким образом, все эти данные, полученные совершенно разными способами, в совокупности не противоречат друг другу и позволяют предположить, что в результате дегазации излияние базальтов всегда привносило на поверхность Земли в среднем до 7 вес.% ювенильной воды в виде водяного пара или в жидком состоянии. В то же время на основе всего известного материала мы склонны считать, что отношение между массой излившегося базальта, водой и газами в геологическом времени мало изменялось. Если принять, с одной стороны, существование этой постоянной зависимости между количеством излившегося базальта и количеством воды, которое одновременно поступало на поверхность планеты из глубоких недр Земли, а с другой, — различие в массах горных пород океанической и континентальной коры, о чем говорилось выше, то можно видеть, что главная масса воды

* Конституционная H_2O пород земной коры составляет небольшую величину — меньше 1 % от веса пород.

должна была поступать на поверхность Земли в процессе становления и развития континентов, и лишь меньшая её часть — в процессе формирования базальтической океанической коры. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод приводит нас к мысли о том, что изменение объёма воды в океане и его уровня преимущественно определялось эволюцией континентов.

Совершенно также, по-видимому, в геологическом времени мало изменялось в процессе дегазации отношение между количеством воды и газов. Отношение H_2O к C , HCl и многим другим газам и дымам на поверхности Земли не отличается, как известно, от аналогичных отношений H_2O к газам при вулканических эксгаляциях (так, в среднем в парах воды при вулканической дегазации выносятся примерно 3,5% C или 2% HCl и т.д.). Если допустить постоянство этих отношений, считаясь, конечно, с возможностью некоторой их флуктуации, то мы должны признать, что изначально океаническая вода, вследствие дегазации кислых дымов и нейтрализации их веществом разрушившихся эффузивных и других горных пород земной коры, уже содержала растворенные соли примерно в тех же отношениях, с какими мы встречаемся и в настоящее время.

При рассмотрении более поздней истории формирования солевой массы океана мы, вероятно, должны будем внести некоторые поправки на различный характер выветривания горных пород в последующие геологические эпохи. Например, при непосредственном разрушении базальтов выносилось больше Mg , чем при разрушении гранитов, которые в свою очередь были источником повышенного содержания в природных растворах K . При отсутствии достаточного количества кислорода в атмосфере в течение первого миллиарда лет истории Земли океанические соли не могли содержать много сульфатов, но могли в заметном количестве содержать NH_4 и т.п. Современная атмосфера лишь частично является продуктом дегазации мантии. Главная масса газов современной атмосферы — биогенного, вторичного происхождения, а это значит, что состав атмосферы также эволюционировал.

КАК ОБРАЗОВАЛСЯ ОКЕАН*

Каково происхождение океана и других оболочек Земли? Изменялось ли количество воды в океане и содержание солей в океанической воде? Эти и другие геохимические проблемы интересуют многих наших читателей.

Образование океана — океанической земной коры, его водной и солевой массы представляет единый геологический процесс.

Это — одна из кардинальных проблем современной науки о Земле. Между тем гипотезы, излагающие образование макрорельефа Земли в глобальном аспекте, как правило, не считаются ни с изменением во времени объёма водной массы океана, ни с его уровнем в каждый данный геологический момент.

Многие исследователи в настоящее время исходят из представления о первично «холодном» состоянии Земли и последующем её разогревании и дифференциации — с обособлением различных оболочек. Изучение баланса тепла Земли, выделяемого радиоактивными элементами, показало, что происходило постепенное разогревание земных недр.

* Земля и Вселенная. 1966. № 6. С. 4-8.

В течение всей геологической истории нашей планеты происходил необратимый процесс обогащения поверхности Земли веществом из её глубоких недр, более легкоплавким и легколетучим, чем вещество мантии. В результате процесса обогащения образовалась оболочечная структура Земли. Как мы теперь знаем, вещество мантии близко по составу к наиболее распространённым каменным метеоритам – хондритам. Известно также, что породы верхней мантии отличаются по составу от пород континентальной и океанической земной коры, а последняя, в свою очередь – от гидросферы и атмосферы.

Как же образовались оболочки Земли? Каков **механизм** извлечения из твёрдой в целом Земли и подъёма к её поверхности вещества, слагающего сейчас внешние оболочки и, в частности, океаническую кору, океан и атмосферу?

Все геохимические данные, в своё время рассмотренные нами, показали, что дифференциация Земли на оболочки определяется процессом **выплавления и дегазации** легкоплавких и легколетучих компонентов мантии.

В дальнейшем представилось возможным экспериментально показать, что подобная дифференциация вещества на оболочки идёт по механизму **зонного плавления**. Рассмотрим принципиальную основу этого процесса, чрезвычайно важную для понимания всего дальнейшего. В процессе зонного плавления вещество делится на фазы. В нашем случае – на оболочки планет.

Возьмём для эксперимента образец вещества метеоритов-хондритов, например, в виде цилиндра и будем нагревать его в узкой зоне до проплавления (рис. 1). При этом образуется расплавленная зона.

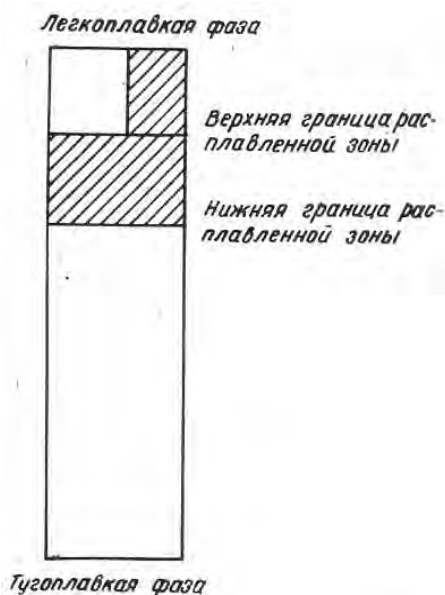


Рис. 1

Плотность вещества расплавленной зоны оказывается меньше плотности твёрдого вещества. Сечение образующегося при этом выпуклого мениска будет несколько больше, чем у твёрдой фазы. Если нагреватель медленно двигать всегда в одну и ту же сторону, например, вверх, то произойдёт следующее: часть вещества будет в виде паров и газов дегазироваться, Твёрдое же вещество разделится на две фазы – легкоплавкую, которая соберётся у верхнего конца цилиндра, и тугоплавкую, которая займёт остальное пространство до нижнего его конца.

В процессе зонного плавления все компоненты вещества метеоритов или мантии закономерно распределяются по этим фазам. Вещества, понижающие температуру плавления вещества хондрита или мантии, – щелочи, а также такие элементы, как уран, кальций, торий и многие другие, преимущественно пе-

реходят в легкоплавкую фазу. Компоненты же, повышающие температуру плавления (железо, никель, кобальт, хром, магний и другие), остаются в тугоплавкой фазе. Распределение различных компонентов по фазам в простых случаях поддаётся математической обработке. При зонном плавлении этот эффект расщепления вещества на фазы совершенно не требует полного расплавления.

С **химической** точки зрения расщепление вещества метеоритов или мантии Земли представляется как результат реакции распада метасиликатов. Именно так,

в процессе выплавления и дегазации мантии по механизму зонного плавления, происходит расщепление вещества мантии на тугоплавкую фазу – перидотиты, дуниты, т. е. горные породы верхней мантии, и на легкоплавкую фазу – базальтическое вещество, т. е. горные породы, в частности, океанической коры, и, наконец, легколетучие вещества – пары воды и, главным образом, отгоняемые с водой легколетучие газообразующие вещества.

Но прежде чем дальше рассматривать проблемы взаимодействия базальтической фракции Земли, воды и газов, нужно кратко остановиться и на **физической** картине зонного плавления в оболочках Земли.

Положение зоны расплавленной мантии определяется пересечением кривой температуры плавления $T_{пл}$ с глубиной и кривой хода реальной температуры T , как это показано на рис. 2. В возникшей таким образом достаточно протяжённой (по глубине) расплавленной зоне должен установиться температурный градиент, равный градиенту температуры плавления при этих условиях. По имеющимся данным этот градиент (примерно 2-3 град/км) приблизительно на порядок выше адиабатического градиента (около 0,5 град/км), являющегося предельным условием стабильности любой системы в гравитационном поле. В результате в расплавленной зоне эти условия стабильности оказываются нарушенными, расплав станет механически неустойчивым, и в нём должны начаться процессы конвективного перемешивания.

В этом процессе перемешивания нижние участки расплава, поступая к верхней границе по адиабате $T_{ад}$, окажутся перегретыми. Они будут отдавать принесённое с собой тепло, которое расходуется на подогрев и плавление пород, лежащих выше (породы кровли). С другой стороны, верхние участки расплава, поступая также по адиабате к нижней границе, окажутся там переохлаждёнными. Они начнут кристаллизироваться с выделением теплоты кристаллизации и нагреются до теплоты плавления в этих условиях. Продолжающееся перемешивание расплава и связанный с этим перенос тепла от нижней границы вверх будет непрерывно сопровождаться кристаллизацией внизу и плавлением вверху, и вся расплавленная зона будет перемещаться вверх по механизму зонного плавления. Этот процесс, как уже указывалось выше, будет сопровождаться химической дифференциацией вещества с накоплением и подъёмом более легкоплавких и легколетучих компонентов расплава.

При некоторых упрощающих допущениях из условий баланса тепла на нижней и верхней границах расплавленной зоны можно получить уравнения, связывающие скорости основных процессов переноса тепла и вещества при подъёме этой зоны.

Из этих уравнений следует, что скорость кристаллизации всегда больше скорости плавления за счёт того, что часть тепла, выделяющегося при кристаллизации, расходуется на предварительный подогрев пород кровли до температуры плавления. В результате объём расплавленной зоны по мере её перемещения вверх сокращается.

Кроме того, упомянутые уравнения позволяют оценить скорость уменьше-

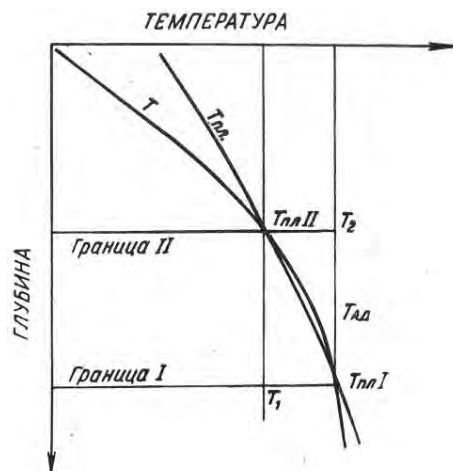


Рис. 2

ния ширины поднимающейся зоны в мантии, интервал глубин, на котором развивается процесс зонного плавления, начальную мощность расплавленной зоны, скорость её подъёма и другие важные характеристики.

Накопление легкоплавких компонентов в расплавленной зоне по мере её перемещения и дифференциации будет непрерывно изменять температуру кристаллизации расплава и повлияет на условия теплового баланса процесса зонного плавления. В результате увеличится температурный интервал, в котором протекает этот процесс, возрастет скорость плавления (при всех остальных аналогичных условиях), увеличится интервал глубин, на которых процесс развивается, а это будет способствовать проникновению расплава в более высокие горизонты мантии.

Таким образом, основным источником тепла, за счёт которого происходит плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, является процесс кристаллизации на нижней границе зоны. Зонное плавление в условиях земных оболочек играет роль механизма, поставляющего запас тепла, необходимый для перемещения и дифференциации вещества. В известной степени это происходит вне зависимости от температурного режима окружающих пород мантии. Запас тепла, равный скрытой теплоте плавления вещества, расплав получает в момент своего образования. Конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных диффузионных механизмов, малая скорость которых даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния.

Итак, в результате плавления и дегазации мантии по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали не лёгкие, а **легкоплавкие** вещества. В основном это были три фракции вещества мантии – базальтическая магма, растворённая в ней вода и растворённые в ней газы.

В пределах обсуждаемой проблемы нас будет также интересовать соотношение между количеством базальтов, принадлежащих океанической и континентальной земной коре. Как хорошо известно из многочисленных данных, особенно опубликованных в последние годы, например, американским учёным А. Энгелем и другими, базальты дна океана и основания материков представляют собой породы с малым содержанием редких элементов, а также фосфора, урана, тория, калия и т. п. Это так называемые толеитовые базальты. Их количество на Земле, вероятно, во много раз больше, чем щелочных базальтов.

Чтобы показать соотношение базальтов континентов и океанического дна, приведём некоторые цифры. Так, поверхность дна океана (имея в виду глубины его ложа) составляет $2,68 \cdot 10^8$ км. Среднюю мощность базальтовой оболочки под океаном можно принять равной 7 км. Следовательно, объём базальтов составит $1,9 \cdot 10^9$ км³. К этому необходимо добавить горные породы, слагающие континентальный склон. Тогда общий объём кристаллических пород дна океана, т. е. базальтов, составит $2,9 \cdot 10^9$ км³. Континентальная кора занимает площадь $1,0 \cdot 10^8$ км². Её средняя мощность – 35,5 км, т. е. объём всех континентов составляет $\sim 3,6 \cdot 10^9$ км³. Затем следует прибавить породы континентального склона, а также молодых складчатых поясов и области шельфов. В общем всё это составит $6,6 \cdot 10^9$ км³. Таким образом, объём (или масса) кристаллических горных пород континентов более чем в 2 раза превышает объём (или массу) кристаллических пород дна океана или базальтов океанической коры. Заметим, что возраст континентов или, точнее, их наиболее древних пород сейчас оценивается в $3,5 \cdot 10^9$ лет.

Но нас интересуют массы горных пород дна океана и континентов в связи с историей воды на нашей планете. Мы должны поставить вопрос, имела ли место взаимосвязь между количеством изливавшихся базальтов и водой, поступавшей од-

новременно с ними на поверхность Земли. Прежде всего установлено, что масса воды всех океанов равна $1,6 \cdot 10^{24}$ г. Это составляет около 7 % массы всех горных пород земной коры – $2,4 \cdot 10^{25}$ г.

Вместе с тем непосредственные наблюдения и расчёты количества водяных паров, сопровождающих вулканические излияния базальтов, по многим данным (например, полученным при изучении вулканов у нас на Камчатке и в других районах) приводят к величине около 3–5 %, а в ряде случаев до 8 % по отношению к массе излившихся базальтов. Необходимо заметить, что эти определения несомненно содержат значительную ошибку, но с порядком цифр мы должны считаться.

Наконец, известны эксперименты, при которых определялось содержание воды в расплаве базальта. При полном расплавлении базальта (температура около 1000°C и давление $5000\text{--}10\,000$ атм) в нём растворяется 7–8 % воды.

Таким образом, все эти данные, полученные, как мы видим, совершенно разными способами, позволяют предположить, что излияние базальтов всегда доставляло на поверхность Земли в результате дегазации около 7 весовых процентов ювенильной воды (из магматических очагов). Эта вода поступала в виде водяного пара или жидкости.

Кроме того, на основании всего известного материала мы склонны считать, что отношение между массой излившегося базальта, водой и газами за геологическое время мало изменялось. Если принять существование этой постоянной зависимости, а также учесть различие в массах горных пород океанической и континентальной коры, о чём только что говорилось, то можно видеть, что главная масса воды должна была поступать на поверхность Земли в результате становления и развития континентов, и лишь меньшая её часть поступала в процессе формирования базальтической океанической коры. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод приводит нас к мысли о том, что изменение объёма воды в океане и его уровня преимущественно определялось эволюцией континентов.

Совершенно также, по-видимому, за геологическое время мало изменилось в процессе дегазации и отношение между количеством воды и газами. Отношение H_2O к C, HCl и ко многим другим газам и дымам на поверхности Земли не отличается от аналогичных отношений воды к газам при выделениях из вулканов. Если допустить постоянство этих отношений (считаясь, конечно, с возможностью некоторых колебаний), то мы должны признать, что изначально океаническая вода уже содержала растворенные в ней соли примерно в тех же отношениях, с какими мы встречаемся и в настоящее время.

Итак, мы можем сформулировать следующие выводы:

1. Вещество горных пород земной коры, вода и газы на земной поверхности появились в результате выплавки и дегазации вещества мантии Земли по механизму **зонного плавления**. При этом произошло расщепление вещества мантии на две фазы: тугоплавкие породы – дуниты, перидотиты, т. е. остаток первичной мантии, и легкоплавкие породы – базальты (и легколетучие вещества), составляющие породы земной коры.

Подъём расплава в оболочках Земли в этом процессе заключается не во всплывании более лёгкой жидкости в гравитационном поле, а в последовательном проплавлении пород кровли с компенсирующей его кристаллизацией снизу. В этом процессе происходит движение вверх не более лёгких, а **более легкоплавких и легколетучих** компонентов.

2. Количество выплавленных пород, в том числе базальтов, в два с лишним раза больше для континентальной коры, чем для океанической. Поэтому изменения объёма воды океана и его уровня определяются становлением и развитием континентов.

3. Между выплавленными базальтами и одновременно дегазированной в этом процессе ювенильной водой существовали установившиеся определённые отношения, а именно, изливавшиеся базальты несли около 7 % паров или жидкой ювенильной воды.

4. Аналогично существовало известное постоянство отношений между продуктами дегазации – океанической водой и газами (дымами), откуда следует вывод, что изначально океаническая вода содержала соли примерно в тех же отношениях, в каких мы встречаем их в океане сегодня.

ОБРАЗОВАНИЕ ОКЕАНА*

Настоящая статья касается лишь одной проблемы, а именно образования океана, его океанической земной коры, водной и солевой массы как единого геологического процесса.

Нам кажется, что время от времени следует возвращаться к этой кардинальной проблеме, тем более что гипотезы, излагающие образование макрорельефа Земли в глобальном аспекте, как правило, не считаются ни с изменением во времени объёма водной массы океана, ни с уровнем океана в каждый данный геологический момент.

Как и многие исследователи, мы в настоящее время исходим из представления о первично «холодном» состоянии Земли и последующем её разогревании и дифференциации на оболочки. Изучение баланса тепла Земли, генерируемого радиоактивными элементами, показало, что происходило разогревание недр Земли, вещества мантии, близкого, как теперь известно, по составу к веществу наиболее распространённых каменных метеоритов – хондритов (2, 5).

В течение всей геологической истории Земли происходил направленный необратимый процесс обогащения поверхности Земли веществом из глубоких недр Земли более легкоплавким и легколетучим, чем вещество мантии. В результате этого процесса образовалась оболочечная структура Земли. Теперь хорошо известно, что породы верхней мантии отделяются по своему составу от пород континентальной и океанической земной коры, как и последние, в свою очередь, от гидросферы и атмосферы. Возникал основной вопрос о механизме этого процесса образования оболочек Земли, с помощью которого можно было бы объяснить извлечение из твёрдой в целом Земли и подъем к поверхности планеты вещества, слагающего в настоящее время её внешние оболочки и в частности океаническую кору, водную оболочку и атмосферу.

Все геохимические данные, рассмотренные нами, в своё время показали, что дифференциация Земли на оболочки определяется процессом выплавления и дегазации легкоплавких и легколетучих компонентов мантии Земли (5, 15).

Далее нам представилось возможным экспериментально показать, что подобная дифференциация вещества на оболочки Земли происходит аналогично механизму зонного плавления (4, 6).

Хотя всё это уже излагалось нами в 1957–1958 гг. (6), однако нам кажется необходимым очень кратко напомнить о принципиальной основе этого процесса, чрезвычайно важной для понимания всего последующего изложения. В процессе

* Изв. АН СССР. 1967. № 4. С. 3-9.

подобного зонного плавления вещество делится на фазы. В нашем случае – на оболочки планет.

Если иметь в виду вещество мантии Земли и взять для эксперимента вещество метеоритов-хондритов, например, в виде цилиндра, и нагревать его в узкой полосе до проплавления, то образуется расплавленная зона, которая имеет несколько отличное поперечное сечение, чем остальное твёрдое тело. И так как плотность расплавленной зоны в нашем случае, как мы показали, меньше, чем плотность твёрдого вещества, то мениск будет иметь выпуклый характер и сечение его будет несколько больше твёрдой фазы. Это обстоятельство не должно забываться геологами и геофизиками. Если при этом нагреватель медленно передвигать всегда в одну сторону, например, снизу вверх, т. е. от нагретого тела к холодному, то произойдёт следующее: часть вещества будет в виде паров и газов дегазироваться, твёрдое же вещество разделится на две фазы – легкоплавкую, которая соберётся, как мы наблюдали при эксперименте, у верхнего конца цилиндра, и тугоплавкую, которая займёт остальное пространство до нижней границы цилиндра. В процессе зонного плавления все компоненты вещества метеоритов или мантии закономерно распределятся по этим фазам, а именно: вещества, понижающие температуру плавления, щелочи, многие литофильные элементы, например, U, Ca, Th и многие другие, преимущественно переходят в легкоплавкую фазу. В то же время компоненты, повышающие температуру плавления, а это, как правило, элементы мафического характера (Fe, Ni, Co, Mg, а также Cr и другие) преимущественно остаются в тугоплавкой фазе. Распределение различных компонентов по фазам в простых случаях поддаётся известной математической обработке. При зонном плавлении этот эффект расщепления вещества на фазы совершенно не требует полного расплавления вещества.

С химической точки зрения расщепление вещества метеоритов или мантии Земли при высоких температуре и давлении на две фазы представляется как результат реакции инкогруэнтного распада метасиликатов: $2\text{MeSiO}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{SiO}_4$ (+ примеси, растворенные в тугоплавкой фазе) + SiO_2 (+ примеси, растворённые в легкоплавкой фазе) + легколетучие вещества. Таким образом, в процессе выплавления и дегазации мантии по механизму зонного плавления происходит расщепление вещества мантии на тугоплавкую фазу – перидотиты, дуниты (т.е. горные породы верхней мантии) и на легкоплавкую фазу – базальтическое вещество (горные породы земной коры, в частности, океанической коры) и, наконец, легколетучие вещества – пары H_2O и главным образом отгоняемые с H_2O легколетучие газообразующие вещества – дымы. Механизм зонного выплавления вещества мантии объясняет малую мощность земной коры, особенности её химического состава и другие геологические и геохимические качества этой области планеты (4, 5). Процесс выплавления вещества и дегазации мантии привёл к образованию и гидросферы, и частично современной атмосферы. Только вещество мантии могло обеспечить создание этих оболочек Земли. Хотелось бы особенно подчеркнуть общность происхождения этих двух оболочек из одной летучей фракции вещества мантии путём дальнейшей её дифференциации на поверхности Земли.

Однако прежде чем рассматривать дальше проблемы соотношения между базальтической фракцией Земли и H_2O и газами – продуктами зонного выплавления мантии Земли, о чём речь пойдёт ниже, следует кратко остановиться и на физической картине зонного плавления в оболочках Земли.

Появление в условиях мантии Земли расплавленной зоны требует, очевидно, пересечения кривой температуры плавления с глубиной и кривой хода реальной температуры. В возникшей таким образом достаточно протяжённой на глубину расплавленной зоне должен установиться температурный градиент, равный градиенту температуры плавления в этих условиях. По имеющимся данным, этот градиент

(порядка 2 – 3 град/км) приблизительно на порядок выше адиабатического градиента (около 0,5 град/км), который является предельным условием стабильности любой системы в гравитационном поле. В силу указанных соотношений в расплавленной зоне эти условия стабильности оказываются нарушенными, расплав становится механически неустойчивым, и в нем должны начаться процессы конвективного перемешивания. В этом процессе перемешивания нижние участки расплава, поступая к верхней границе зоны по адиабате, окажутся перегретыми, будут отдавать принесённое с собой тепло, которое расходуется на подогрев и плавление пород кровли. С другой стороны, верхние участки расплава, поступая также по адиабате к нижней границе, окажутся там переохлаждёнными, начнут кристаллизироваться с выделением теплоты кристаллизации и нагреются до температуры плавления в этих условиях. Продолжающееся перемешивание расплава и связанный с этим перенос тепла от нижней границы вверх будет непрерывно сопровождаться кристаллизацией внизу и плавлением вверх, и вся расплавленная зона будет перемещаться вверх по механизму зонного плавления. Этот процесс, как уже указывалось выше, будет сопровождаться химической дифференциацией вещества с накоплением и тем самым подъёмом вверх более легкоплавких и легколетучих, понижающих температуру ликвидуса компонентов расплава.

При некоторых упрощающих допущениях из условий баланса тепла на нижней и верхней границах расплавленной зоны можно получить принципиальные уравнения, связывающие скорости основных процессов переноса тепла и вещества при подъёме зоны вверх.

Например, уравнение, связывающее скорость кристаллизации со скоростью конвекции, теплотой кристаллизации и степенью переохлаждения расплава на нижней границе:

$$\frac{dV_c}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m}. \quad [1]$$

Это уравнение подчёркивает, что поступивший к нижней границе объем расплава нагревается за счёт тепла, выделившегося при кристаллизации из расплава объёма твёрдой фазы.

Далее приведём уравнение, связывающее скорость плавления со скоростью конвекции, теплотой плавления, степенью перегретости расплава на верхней границе и скоростью оттока тепла вверх:

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} - \frac{1}{d_l \rho_l \Delta h_m} \frac{dQ}{dt}. \quad [2]$$

Из этих уравнений следует, что скорость кристаллизации всегда больше скорости плавления за счёт того, что часть тепла, выделяющегося при кристаллизации, расходуется на предварительный подогрев пород кровли до температуры плавления. Это приводит к тому, что объём расплавленной зоны по мере её перемещения вверх сокращается. Из первых двух уравнений можно получить условие сокращения мощности расплавленной зоны (скорость уменьшения его объёма):

$$\rho_l \Delta h_m \frac{dV_l}{dt} = \rho_s C_{pl} \Delta T_m \frac{dV_c}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad [3]^*$$

* Обозначения: $\frac{dV_c}{dt}$ – скорость кристаллизации; $\frac{dV_m}{dt}$ – скорость плавления; $\frac{dV}{dt}$ – скорость перемешивания; $\frac{dV_l}{dt}$ – скорость уменьшения объёма жидкой фазы; $\frac{dQ}{dt}$ – течение тепла через верхнюю границу зоны в породы кровли; C_{pl} – теплоёмкость жидкой фазы; Δh_m – удельная теплота плавления; ΔT_m – различие в температуре плавления нижней и верхней границ зоны; ρ_l – плотность жидкой фазы; ρ_s – плотность твёрдой фазы.

Скорость теплового потока в породы кровли над расплавленной зоной определяется характером распределения температуры в них и непосредственно значением градиента температуры в твёрдых породах на верхней границе зоны.

Принимая то или иное распределение температуры плавления в мантии и задаваясь значением скорости конвекции в расплавленной зоне или скорости оттока тепла в породы кровли, можно получить количественные решения этих уравнений и оценить скорость уменьшения ширины поднимающейся зоны в мантии, интервал глубин, на котором развивается процесс зонного плавления, начальную мощность расплавленной зоны, скорость её подъёма и т. д.

По мере перемещения дифференциации расплавленной зоны в ней будут накапливаться легкоплавкие компоненты. Это вызовет непрерывное изменение температуры ликвидуса расплава и повлияет на условия теплового баланса процесса. Это влияние сводится к увеличению температурного интервала процесса, увеличению скорости плавления (при всех остальных аналогичных условиях), увеличению интервала глубин, на которых развивается процесс зонного плавления, что будет способствовать проникновению расплава в более высокие горизонты мантии.

Таким образом, основной источник тепла, за счёт которого происходит плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, — это процесс кристаллизации на нижней границе зоны. В этом отношении зонное плавление в условиях земных оболочек является механизмом, который несёт необходимый ему для перемещения и дифференциации запас тепла с собой, в известной степени вне зависимости от температурного режима окружающих пород мантии. Этот запас тепла, равный скрытой теплоте плавления вещества, расплав получает в момент своего образования. Конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных диффузионных механизмов, малая скорость которых даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния. Итак, в результате плавления и дегазации мантии по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали не лёгкие, а легкоплавкие вещества, в основном три фракции вещества мантии: базальтическая магма, растворенная в ней H_2O и растворённые в ней газы.

Что касается базальтов, то в пределах обсуждаемой проблемы нас интересует соотношение между их количествами, принадлежащими океанической земной коре и континентальной земной коре. Как хорошо известно из многочисленных данных, особенно опубликованных за последние годы, например, Энгелем и другими (11), базальты дна океана и основания материков представляют примитивные базальты с малым содержанием многих редких элементов, а также Р, U, Th, К и т. п. Это так называемые толеитовые базальты. Их количество, вероятно, во многие сотни раз больше, чем количество щелочных базальтов на Земле. Для того чтобы показать отношения базальтов континентов и океанического дна, необходимо напомнить некоторые цифры. В основу расчёта положены наиболее достоверные данные, полученные Польдервартом (14), Кьюненом (13) и наши расчёты. Плотность базальтов принята равной 2,7 (5). Поверхность дна океана (имея в виду пелагические глубины) составляет $2,68 \cdot 10^8 \text{ км}^2$. Средние мощности базальтовой оболочки под океаном обычно колеблются между 6–8 км. Мы примем в среднем мощность базальтового слоя в океане равной 7 км. Это составит $1,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ базальтов. К этому необходимо добавить массу горных пород, слагающих континентальный склон. Очевидно, при нашем расчёте 50 % этих пород, т. е. $3,1 \cdot 10^7 \text{ км}^2$, следует отнести к океанической коре и столько же — к континентальной коре. Таким образом, общая масса кристаллических пород дна океана, т. е. базальтов, составит $2,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Континентальная кора занимает ареал в $1,0 \cdot 10^8 \text{ км}^2$. Средняя мощность 35,5 км, т. е. объём всех кон-

тинентов составляет $3,7 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ *. Затем следует прибавить $1/2$ объёма пород континентального склона (50%) $3,1 \cdot 10^6 \times 8 \text{ км} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ км}^3$, затем объём горных пород молодых поясов и пород области шельфов, что в общем составит $6,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Весь этот несложный расчёт мы привели для того, чтобы показать, что масса или объём кристаллических пород континента в 2–3 раза больше, чем кристаллических горных пород дна океана или базальтов океанической коры. Заметим, кстати, что возраст континентов или, точнее, его наиболее древних пород сегодня непосредственно определяется до $3,5 \cdot 10^9$ лет. Но нас интересуют непосредственно массы горных пород дна океана и континентов в связи с историей воды на нашей планете. Мы должны поставить вопрос, существовала ли функциональная взаимосвязь между количеством излившихся базальтов и поступающей одновременно на поверхность Земли ювенильной водой? Прежде всего, легко установить, что океаническая вода, а именно $1,6 \cdot 10^{24} \text{ г}$, т. е. по отношению всех горных пород земной коры, а именно $2,4 \cdot 10^{25} \text{ г}$ составляет $6,7 \%$, т. е. не больше 7% ** . Вместе с тем, непосредственные наблюдения и расчёты количества воды в виде паров, сопровождающих известные вулканические излияния базальтов, по многим данным, например, у нас на Камчатке, на других вулканах колеблются обычно до $3\text{--}5 \%$, а в ряде случаев – до 8% по отношению к массе излившихся базальтов. Так, Гиллули (12) считал, что количество воды, дегазируемой при излиянии базальтов, составляет $4\text{--}8 \%$. Толстихин (9) в своей сводной работе приводит много случаев наблюдений над водой, выделяющейся при вулканических извержениях. Количество воды колебалось $\sim 3\text{--}5 \%$ от массы базальтов. Мархинин (8) для Камчатской группы вулканов считает в среднем $\sim 3 \%$ H_2O и т. д. Необходимо заметить, что эти визуальные определения количества H_2O , поступающей в атмосферу при излияниях базальтов, несомненно несут значительную ошибку: по преимуществу занижая данные по воде, но с порядком цифр мы должны считаться. Наконец, далее известны эксперименты с расплавленным базальтом, определения в расплаве базальта воды. При полном расплавлении базальта (при температуре $\sim 1000^\circ$ и давлении $\sim 5\text{--}10$ тыс. *атм.*) в нём растворяется $\sim 7\text{--}8 \%$ воды. Таким образом, совокупность всех этих данных, полученных как мы видим совершенно разными способами, непротиворечива и позволяет предположить, что излияние базальтов всегда приносило в результате дегазации на поверхность Земли в среднем до 7 вес. % ювенильной воды в виде водяного пара или жидкой воды. С другой стороны, на основе всего известного материала мы склонны считать, что отношение между массой излившегося базальта, водой и газами в геологическом времени мало изменялось. Если принять во внимание существование этой постоянной зависимости между количеством излившегося базальта и количеством воды, которое одновременно поступало на поверхность планеты из глубоких недр Земли, а с другой стороны – различие в массах горных пород океанической коры и континентальной, о чем упоминалось выше, то можно видеть, что главная масса воды должна была поступать на поверхность Земли в процессе становления и развития континентов и лишь меньшая её часть поступала в процессе формирования базальтической океанической коры. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод приводит нас к мысли о том, что изменение объёма и уровня воды океана определялось преимущественно эволюцией континентов. Совершенно так же, по-видимому, в геологическом времени мало изменялось в процессе дегазации отношение между количеством воды и газами. Можно видеть, что отношение H_2O

* Мы полагаем, что все породы континентов – производные первичных базальтов.

** Конституционная H_2O пород земной коры составляет небольшую величину, меньше 1% от веса пород.

к С, HCl и к многим другим газам и дымам на поверхности Земли не отличается, как известно, от аналогичных отношений H_2O к газам при вулканических эксгаляциях, так в среднем в парах воды при вулканической дегазации выносятся 3,5 % С и 2 % HCl и т. д. Если мы допустим постоянство этих отношений, считаясь, конечно, с возможностью некоторой флуктуации этих отношений, то мы должны признать, что изначально океаническая вода вследствие дегазации кислых дымов и нейтрализации их веществом разрушившихся эффузивных и других горных пород Земной коры уже содержала растворенные в ней соли примерно в тех же отношениях, с каким мы встречаемся и в настоящее время. При рассмотрении более поздней истории формирования солевой массы океана мы, вероятно, должны будем внести некоторые поправки на различный характер выветривания горных пород в последующие геологические эпохи.

Например, при непосредственном разрушении базальтов выносилось больше Mg, чем при разрушении гранитов, которые, в свою очередь, были источником повышенного содержания в природных растворах K. При отсутствии достаточного количества кислорода в атмосфере в течение первого миллиарда лет океанические соли не могли содержать много сульфатов, но могли содержать NH_4 в заметном количестве и т. п. Современная атмосфера представляет собой лишь отчасти продукт дегазации мантии. Главная масса газов современной атмосферы биогенного, вторичного происхождения. Это значит, что состав атмосферы также эволюционировал. Но это частные вопросы в аспекте рассматриваемой нами проблемы, и здесь на них останавливаться нецелесообразно, тем более, что они уже неоднократно нами рассматривались (3).

Если кратко подытожить все изложенное выше, то возможны следующие главные выводы.

1. Вещество горных пород земной коры, вода и некоторые газы на земной поверхности появились одновременно, в результате единого процесса выплавления и дегазации вещества мантии Земли по механизму зонного плавления. При этом произошло расщепление силикатного вещества мантии на две фазы – тугоплавких (дуниты, перидотиты, остаток первичной мантии) и легкоплавких пород (базальты – породы земной коры и легколетучие вещества, вода и кислые дымы).

Движение расплава в оболочках Земли направлено снизу-вверх. При этом суть процесса заключается не в том, что более лёгкая жидкость всплывает в гравитационном поле, а в последовательном проплавлении пород кровли с компенсацией его кристаллизацией снизу. В ходе этого процесса поднимаются вверх не более лёгкие, а более легкоплавкие и легколетучие компоненты.

2. Количество выплавленных пород, в том числе базальтов, в 2–3 раза выше для континентальной коры, по сравнению с океанической. Поэтому изменения объёма воды океана и его уровня определяются становлением и развитием континентов.

3. Между выплавленными базальтами и одновременно дегазированной в этом процессе ювенильной водой существовали установившиеся определённые функциональные отношения, а именно: изливавшиеся базальты содержали в среднем до 7 % ювенильной воды в виде паров либо жидкой. Следовательно, количество воды на поверхности Земли увеличивалось во времени параллельно с развитием континентов.

4. Совершенно так же существовало известное постоянство отношений между продуктами дегазации – океанической водой и кислыми газами, главным образом кислыми дымами, которые нейтрализовались основаниями горных пород земной коры. Отсюда следует сделать вывод, что изначально океаническая вода содержала соли примерно в тех отношениях, в каких мы встречаем их сегодня в океане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана (в печати).
2. Виноградов А.П. Вещество метеоритов, Геохимия, № 11, 1965.
3. Виноградов А.П. Газовый режим Земли. В сб. «Химия земной коры», т. II. Изд-во АН СССР, 1964.
4. Виноградов А.П. О происхождении вещества земной коры. Геохимия, № 1. 1961.
5. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. Первое чтение имени В.И. Вернадского. Изд-во АН СССР, 1959.
6. Виноградов А.П. Meteorites and the Earth's Crust. 2nd Internat. Congr. Peaceful uses Atomic Energy, Geneva, 1958.
7. Виноградов А.П., Ярошевский А.А. О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. Геохимия, № 7, 1965.
8. Мархинин Е.К. Роль вулканов в формировании вещества земной коры (тезисы доклада). Изд-во АН СССР, 1964.
9. Толстухин О.П. К вопросу о количествах ювенильной воды, выделяющихся при вулканических извержениях, из излившихся пород. Геохимия, № 11, 1961.
10. Хитаров Н.И., Лебедев Е.В., Ренгартен Е.В., Арсеньева Р.В. Характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах. Геохимия, № 5, 1959.
11. Engel C.G., Fischer R., Engel A.E. Igneous Rocks of the Indian Ocean Floor. Science, vol. 50, No. 3696, 1965.
12. Gilluly J. The water content of magma. Amer. J. Sci., vol. 33, 1937.
13. Kuenen P.H. Geochemical Calculation concerning the total mass of Sedimentation on the Earth. Amer. J. Sci., vol. 239, 1941.
14. Poldervaart A. Chemistry of the Earth's Crust (Crust of the Earth). 1955.
15. Vinogradov A.P. Upper Mantle – Earth's Crust. JCSH, 1964.

Статья поступила в Редакцию
16 декабря 1966 г.

ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ ОКЕАНА*

ВВЕДЕНИЕ

С поверхности океана испаряются огромные массы воды, которая конденсируется, захватывает газы атмосферы, пары и газы вулканов, собирается на суше, дренирует её и разрушает горные породы. Реки всего мира сбрасывают в океан ежегодно многие миллиарды тонн воды с взвешенными в ней частицами и растворенными веществами, солями, органическими соединениями — продуктами разрушения горных пород и почв континентов. Огромная масса продуктов разрушения материков необратимо уносится на дно мирового океана, будучи выведена из цикла на многие сотни миллионов лет.

Таким образом, в океане с его поверхностными и глубинными течениями и общей циркуляцией воды установились сложные динамические химические равновесия между водным раствором — океанической водой — и газами атмосферы, твёрдым веществом горных пород, слагающих берега и дно, взвешенными в воде суспензиями, непрерывно отлагающимися осадками дна, веществом живых организмов, населяющих толщу воды и дно, продуктами их жизнедеятельности и т.д.

Существует грандиозная система равновесия — донные отложения океана, солевой раствор и живое вещество и, наконец, газы атмосферы.

Этот мир больших и малых установившихся океанических равновесий, многовековых или очень кратких в геологическом времени, мог нарушаться тектоническими, вулканическими и другими глобальными процессами. Океанические воды время от времени заливали сушу, образуя мелководные моря, изменяя конфигурацию материков. Нарушения возникали и в результате флуктуации размеров ледяного покрова Земли, в связи с наблюдавшимся изменением теплового режима поверхности Земли или в результате изменения положения материков и т.д. Но инертность всей системы равновесий, циклов, устанавливавшихся в океане, настолько велика, что мы за геологически короткие промежутки времени не видим в них изменений и поэтому привыкаем к мысли о вечности и неизменяемости океана, его водного объёма или его состава и т.д.

Океан сегодня покрывает 2/3 поверхности планеты. И когда мы говорим об океане, то, по существу, имеем в виду всю гидросферу, всю водную оболочку Земли. Воды континентов составляют не больше 5 % всей массы воды на поверхности Земли, да и они в большой степени являются метаморфизованной водой океана. По глубокому смыслу все процессы, идущие в океане, особенно в водном растворе, имеют непосредственное отношение к отдельным задачам физической химии. И мы могли бы в этом направлении химической океанологии рассмотреть, какие ещё проблемы ставит перед нами океан. Но все равновесные и направленные, необратимые, процессы в океане идут неопределённо долгое время. Они имеют свою геологическую историю, и на разных стадиях завершённости огромный масштаб. Многие из них носят циклический характер. В этом случае, например, масса вещества возвращается к исходному положению, изменившись по составу, осложняя основные циклы.

Вода, H_2O , испаряющаяся с поверхности океана и возвращающаяся обратно в виде речного стока, изменяется по своему изотопному составу — по содержанию изотопов H_2 и O_2 . Точно так же растворённый кислород воды, проникая в глубокие

* М.: Наука, 1967. 215 с.

Геохимия океана. Избр. тр. М., «Наука». 1989. С. 36-216.

водные слои океана, становится более «тяжёлым» вследствие преимущественного извлечения из него биологическими процессами более лёгкого изотопа кислорода.

Таким образом, все процессы в океане — результат смешения многих разнообразных и разносторонних магматических, химических, биохимических влияний. Донные отложения океанов формируются под влиянием жизнедеятельности морских организмов, вулканической деятельности и в какой-то степени привноса космического, внеземного вещества. Объём водной массы океана регулировался интенсивностью процессов выплавления и дегазации мантии. Вся сложность процессов, которые привели к образованию современного океана, заставляет рассматривать их в аспекте геохимии. Именно это побудило автора, равнодушного к океану, написать эту книгу и было основной его целью. Вот почему, хотя он и имел в виду главным образом проблемы химической океанологии, однако счёл более правильным назвать её «Введением в геохимию океана». Именно в этом аспекте представляется важным на фоне современных достижений науки рассмотреть полный количественный состав океанической воды с растворёнными и взвешенными в ней веществами и газами, с живыми организмами и продуктами их жизнедеятельности, представить себе способы переноса вещества в океане, законы, управляющие их дифференциацией и распределением по океаническим фазам, — водному раствору, донным отложениям, живому веществу, атмосфере и т.д. Очень важно понять эти процессы, идущие благодаря разнообразным химическим, биохимическим и изотопным реакциям — ионному обмену, сорбции, осаждению и т.д. Далее хотелось попытаться представить себе весь этот грандиозный баланс вещества. Наконец, невольно возникали кардинальные вопросы об источниках океанической воды на поверхности Земли и солевой массы океана, о постоянстве и непостоянстве состава океана, о его химической эволюции во времени и пространстве и о силах, которые приводили к этой эволюции. Нам представлялось, что даже далеко не полное освещение задач, которые сегодня возникли в области геохимии океана, будет способствовать их решению и, следовательно, полному и всестороннему развитию океанологического знания. В этом автор находит оправдания для своего труда.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Океанические впадины — самые крупные элементы рельефа поверхности планеты. Материки вздымаются над уровнем океана, образуя по периферии сложный рельеф, уступы, опускающиеся в океанические впадины. В настоящее время установлены следующие подразделения рельефа дна и переходной области к материкам. Материковый шельф — мелководная часть, окаймляющая континенты; глубже лежит краевое плато с материковым склоном, круто падающим ко дну океана. В основании материкового склона расположено материковое подножие. Дно океана представляет собой равнины со срединноокеаническими хребтами, поднятиями и подводными горами, рифтовыми долинами, вулканическими конусами.

Поверхность океанов без окраинных и средиземных морей занимает $3,2 \cdot 10^8$ км² (с окраинными морями $3,6 \cdot 10^8$ км²), т.е. покрывает 70,8 % всей поверхности планеты. На долю материков приходится 29,2 % площади. Континенты расположены на планете асимметрично. В северном полушарии площадь континентов составляет до 60,7 %, а океан занимает 39,3 % поверхности Земли. В южном полушарии до 80,9 % поверхности Земли принадлежит океанам и только 19,1 % площади — континентам.

Можно предполагать, что эта асимметрия рельефа планеты возникла в результате негомогенности её первичного состава и связана с историей образования первично-холодной Земли. В Мировом океане выделяется Тихий, Атлантический, Индийский

и Северный Ледовитый океаны*. Площади океанов различны, как и площади континентов, принадлежащие к речным бассейнам разных океанов (см. ниже табл. 55).

Средняя глубина океанов (без окраинных морей) 3795 м, причём 36,6 % их площади относится к областям с глубинами 4000—5000 м. Объём всех океанов $1,37 \cdot 10^{24}$ см³. Моря окраинные и средиземные занимают около 10 % поверхности Мирового океана, или 2,7 % объёма воды океанов.

В океане различают поверхностные слои (активная область фотосинтеза), глубже — переходные и, наконец, — глубокие слои. Благодаря значительной мощности океанической воды в океане имеют место значительные градиенты температуры и плотности воды, а также зависимость других физико-химических факторов от глубины. Вследствие огромной акватории совершенно так же изменяются свойства океанической воды в горизонтальном плане: в зависимости от широты положения и сезона имеют годовой ход температуры, плотность, солёность и т.д. Около 95 % объёма океана имеют среднюю температуру 3,8°C.

Как в вертикальном разрезе, так и в горизонтальном направлении в океане различают области с одинаковыми гидрологическими свойствами. Следует отметить при диагенезе роль гидростатического давления воды на состояние донных отложений океанов. Поверхностные слои воды, непосредственно соприкасающиеся с атмосферой, в результате перемешивания поглощают газы атмосферы. Вместе с тем в воду проникают лучи солнца, являющиеся главным источником тепловой энергии. Они преломляются в воде, постепенно ослабляясь с глубиной. Благодаря этому поверхностный слой воды, обычно называемый активным слоем океана, является областью интенсивного развития фитопланктона, продуцирующего первичное органическое вещество в результате фотосинтетического процесса. Толщина этого активного слоя около 150—200 м, но наиболее интенсивно процесс фотосинтеза проходит в первых 50 м. Глубже активного слоя — на глубинах до 1000-1500 м располагается область с минимумом содержания растворённого кислорода. Ещё глубже переходного слоя лежат глубинные и придонные слои воды — более плотные, с пониженными температурами, с более низким значением pH и т.п.

В океане могут образовываться гомогенные водные массы с одинаковым и определённым значением температуры, солёности. Благодаря многим причинам, и прежде всего ветровому режиму, различию температуры воды высоких и низких широт, рельефу дна в океане устанавливаются вековые, сезонные, поверхностные и глубинные течения, которые приводят к перемешиванию вод океана. Многие установленные океанические течения хорошо изучены были океанографами [481]. Но исследование общей циркуляции океанических вод далеко ещё не завершено и является сложнейшей гидрологической проблемой.

Вода образует на поверхности Земли практически сплошной слой, так как все воды планеты связаны между собой. Исключительное значение для процессов, идущих на поверхности планеты, имеют известные тепловые свойства воды, а именно теплопроводность, удельная теплоёмкость, теплота испарения, тепловое расширение и т.д. Малая теплопроводность, очень высокая теплота испарения воды и другие её свойства создают как бы защитный слой против резких изменений теплового режима на поверхности Земли. Всё это вместе создаёт устойчивую консервативную систему жидкой подвижной оболочки Земли, определяющую общие свойства поверхности планеты.

* В ряде случаев рассматривают Южный полярный океан как самостоятельный. Однако выделить из всей массы аналитического материала данные, относящиеся именно к нему, в настоящее время в большинстве случаев трудно. Поэтому в этой книге я придерживаюсь подразделения Мирового океана на четыре океана.

Таким образом, холодная вода образует мощную и практически сплошную оболочку Земли, состоящую из одного рода ассоциированных молекул H_2O . Вода, однако, состоит из разных видов молекул, так как водород и кислород имеют несколько изотопов — у водорода H, D (и T), у кислорода ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . В результате возможно образование нескольких разных видов молекул воды путём комбинации всех этих изотопов H и O. Наибольшее распространение имеют молекулы $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ — 99,4 %, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ — 0,2 %, а, например, молекулы $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ находятся в количестве $n \cdot 10^{-9}\%$. Если мы примем во внимание ещё и нахождение T, то число возможных комбинаций состава молекул воды ещё более возрастёт.

Несмотря на очень малое распространение D и ^{18}O , свойства воды заметно изменяются, например, в процессе испарения воды с поверхности океана (когда теряются в атмосферу преимущественно "лёгкие" молекулы воды) или при образовании льдов (когда также идёт, как мы увидим ниже, фракционирование изотопов) и т.д.

Физико-химические свойства воды определяют равновесие её с твёрдым веществом пород Земли, газами и т.д. Они связаны с особенностью строения молекулы воды — её несимметричностью, вследствие чего молекулы воды образуют электрические диполи, ведущие к их ассоциации, к появлению особых свойств воды. Большой дипольный момент молекул воды приводит к высокой диэлектрической постоянной воды, что делает её сильным растворителем в отношении многих соединений, легко диссоциирующих в водных растворах. Растворимость — кардинальная проблема химии — создала всю картину нашего мира. Отсюда грандиозная роль воды в процессах выветривания и осадкообразования. И, как мы более подробно познакомимся ниже, океаническая вода представляет собой раствор солей со значительной концентрацией — около 3,5 %, что, в свою очередь, сказывается на понижении точки замерзания, на повышении точки кипения и понижении упругости паров океанической воды — свойств, также определяющих характер поверхности планеты. Соли и другие вещества находятся в океанической воде преимущественно в виде ионов, значительно меньше в виде взвесей и, наконец, в виде газов. В океанической воде были обнаружены все химические элементы и все их изотопы. Основную массу солей составляют одиннадцать так называемых главных ионов океанической воды: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- и H_3BO_3 , которые в сумме дают 99,9 % веса всех растворённых в океанической воде соединений, и только около 0,1 % по весу приходится на все остальные химические элементы или их соединения. В общем, как мы увидим в итоге нашего изложения, поведение элементов в океане регулируется не только их распространённостью, растворимостью их соединений и т.п., но и потенциалом, в частности ионным потенциалом, равным Z/R_i (Z — заряд иона, R_i — радиус иона). Ионы с низким ионным потенциалом, т.е. с большим R_i и малым Z гидратируются в той или иной степени и перемещаются в растворе. К ним относятся щелочи, щелочноземельные и другие элементы. Ионы со средними значениями Z/R_i гидролизуются в воде, образуя нерастворимые гидраты или оксигидраты (например, тяжелые металлы, Fe, Ni, Ti, Sc, PЗЭ, Nb, Ta, Th и др.). Наконец, ионы с высоким ионным потенциалом образуют растворимые комплексы, оксисоединения, прочно соединённые с H_2O (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , UO_2^{2+} , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} и др.). Газы атмосферы, кислород и другие проникают через всю толщу океанической воды, создавая фон их высокого окислительного потенциала раствора океанической воды. Окислительный потенциал зависит от парциального давления O_2 . Наконец, исключительную роль в процессах, протекающих в толще океанической воды и в донных отложениях, стало играть на какой-то стадии эволюции Земли живое вещество и продукты его жизнедеятельности.

ТЕПЛО ЗЕМЛИ

Как мы увидим ниже, дифференциация Земли на оболочки — литосферу, гидросферу (океан) — была вызвана и поддерживалась энергией тепла земного шара, как и все другие процессы в земной коре — горообразование, метаморфизм пород и др.

В настоящее время тепло земного шара генерируется за счёт радиоактивного распада U, Th и ^{40}K . В далёком прошлом имело значение также тепло адиабатического сжатия первичной Земли и др., а радиогенного тепла было больше почти на порядок. Во всей проблеме баланса тепла в Земле исключительное значение имеет точное знание количеств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{40}K в веществе мантии и земной коры. Возможно, помимо этих радиоактивных элементов, в Земле находились и другие радиоактивные элементы, например, трансурановые — ^{237}Np , ^{244}Pu , ^{247}Cm , а также и долгоживущие ядра ^{26}Al , ^{60}Fe и др. Но они распались, так как их период полураспада меньше 10^6 – 10^8 лет. Однако их пай в генерации тепла и не мог быть очень значительным из-за их, вероятно, малой распространённости. Однако непосредственное определение U, Th и ^{40}K в породах мантии Земли невозможно. Поэтому количества U, Th, ^{40}K в мантии рассчитывают по содержанию этих радиоактивных элементов в каменных метеоритах, главным образом в хондритах. Полагают, что они находятся в железном ядре в ничтожно малых количествах, практически не влияющих на общее содержание U, Th и ^{40}K в Земле.

Точное определение U, Th, ^{40}K стало возможным лишь за последние годы, когда использовали нейтронно-активационный анализ, исключающий загрязнение материала U, Th и ^{40}K при анализе каменных метеоритов. В среднем каменные метеориты (хондриты) содержат K $8,5 \cdot 10^{-2}$, Th $\sim 3,8 \cdot 10^{-6}$ и U $\sim 1,5 \cdot 10^{-6}$ %. Расчёты показывают, что теплосодержание планеты, находящейся при температуре плавления, составит $3 \cdot 10^{38}$ эрг. Эта цифра лимитирует содержание радиоактивных элементов в Земле за время $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Распределение U, Th и K в Земле, в её породах, неодинаковое. В железоникелевом ядре содержание их ничтожно мало по сравнению с их содержанием даже в каменных метеоритах. В породах мантии, т.е. в каменных метеоритах (хондритах), их значительно меньше, чем в породах земной коры, и максимальные количества этих элементов обнаруживаются в базальтах, и особенно в кислых гранитных породах.

Обогащение горных пород земной коры, например, базальтов и гранитов, K, U, Th связано, как мы увидим, с процессами выплавления и дегазации легкоплавкого вещества мантии под влиянием тепла, генерируемого этими элементами. Данные по теплу, генерируемому радиоактивными элементами, по которым можно установить потери тепла Землёй, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Генерация тепла в Земле, эрг/г

Элемент	Тепловая энергия, генерируемая за год	Тепловая энергия, генерируемая за год в настоящее время мантией (вещество хондритов)	Общее количество тепла на грамм вещества мантии, образовавшееся в течение $4,5 \cdot 10^9$ лет
^{40}K	$0,912 \cdot 10^7$	0,920	$1750 \cdot 10^7$
^{232}Th	$0,824 \cdot 10^7$	0,313	$157 \cdot 10^7$
^{235}U	$18,02 \cdot 10^7$	0,019	$162 \cdot 10^7$
^{238}U	$2,95 \cdot 10^7$	0,439	$285 \cdot 10^7$
	$22,706 \cdot 10^7$	1,7	$2354 \cdot 10^7$

Из этих данных следует, что общее количество энергии за счёт радиоактивного тепла, освобождённого земным шаром, будет $2354 \cdot 10^7$ эрг/г $\cdot 4 \cdot 10^{27}$ г (силикатная фаза Земли, мантия и земная кора), т.е. составит $9,4 \cdot 10^{37}$ эрг за $4,5 \cdot 10^9$ лет (возраст Земли), или $1 \cdot 10^{38}$ эрг. Поэтому происходило разогревание недр Земли.

Тепло, генерируемое радиоактивными элементами, частично теряется Землёй. Известны многочисленные попытки определить среднее значение теплового потока Земли. Тепловой поток на континентах в среднем несколько ниже, чем на дне океана. Так, например, в северной части Тихого океана этот поток через дно мы оцениваем в среднем в $50,1$ эрг/см²/с⁻¹, а через дно Атлантического океана (северо-западной его части) — в $40,9$ эрг/см²/с⁻¹. Наблюдали повышение значения теплового потока иногда в несколько раз, в основании срединных океанических хребтов — в рифтовых долинах этих хребтов и ниже по обе стороны хребтов. Для континента также известны области с нормальным значением теплового потока и области с высоким его значением, например, области недавнего и современного вулканизма.

Большинство известных попыток определить среднее значение теплового потока для поверхности Земли вследствие малого различия в общем между тепловым потоком на континенте и на дне океана свелось в среднем к представлению о 50 эрг/см²/с⁻¹.

Мы и приняли эту величину за среднее значение теплового потока. При этом потери тепла за год в настоящее время всем земным шаром составят $9 \cdot 10^{27}$ эрг.

Если наши определения U, Th, ⁴⁰K и величина среднего теплового потока верны, то наблюдается некоторый дефицит в элементах-генераторах тепла, что может быть объяснено неполнотой знания условий потери Землёй тепла. Например, мы не учитываем тепло, сохранившееся от давно исчезнувших элементов-генераторов тепла и т.п. Естественно, что, определяя содержание радиоактивных элементов в Земле в настоящее время, мы устанавливаем их содержание в отдельные периоды жизни Земли в прошлом и, следовательно, её тепловую историю.

Дифференциация Земли на оболочки, в частности образование водной оболочки — океанов, поддерживается и регулируется грандиозным и непрерывным процессом радиального выплавления и дегазации вещества мантии, происходящим вследствие выделения тепла при самопроизвольном распаде самых непрочных, радиоактивных, атомов.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК

Способ дифференциации Земли на оболочки — атмосферу, гидросферу, литосферу, мантию и т.д. — основная проблема в науках о Земле. Вопрос заключается в том, произошло ли это разделение Земли на оболочки в момент образования планеты из горячего звёздного вещества, или этот процесс дифференциации на оболочки происходил в геологическое время существования Земли, образовавшейся из холодного космического материала, подобного веществу метеоритов?

С образованием нашей планеты долго связывали представление о существовании в далёком прошлом «первичной», «примитивной», «тяжёлой» атмосферы, состоящей из H₂O и кислых дымов. Вещество Земли конденсировалось, по этим представлениям, из «горячего» звёздного материала, сейчас мы бы сказали — из высокотемпературной плазмы, и далее происходило отделение силикатного вещества от железного ядра. Все легколетучие вещества — пары и газы — оказались на периферии планеты. По мере охлаждения огненножидкой Земли пары и газы конденсировались и, наконец, обрушивались в виде осадков на остывающую поверхность Земли, образовав «первичный» океан — гидросферу — и атмосферу. Кратко напоминая об этой идее, господствующей в науке со времени Канта — Лапласа и до на-

ших дней, я не хочу приводить их аргументацию, так как она сейчас потеряла силу. Существование этих «первичных» атмосферы и океана в осадочных слоях земной коры не находит отражения. Существование их было невозможно. Действительно, если допустить существование подобной «первичной» обстановки, то, например, давление паров воды исчислялось бы сотнями атмосфер, давление CO_2 — многими десятками атмосфер, парциальное давление паров и газов HCl , HF , H_2S и др. — десятками атмосфер. Все эти продукты «первичных» атмосферы и океана должны были бы находиться в равновесии с твёрдыми горными породами, минералами, которые в то время образовались. Последние должны были бы соответственно содержать их значительные количества. Таких пород и минералов в земной коре нет. Именно в осадочных, наиболее древних, архейских породах должно было бы геологически одновременно накопиться огромное количество всех этих газообразных продуктов «первичной» атмосферы. Например, количество карбонатных пород в осадках древнего архея должно было бы составлять $\sim 10^{23}$ г, чтобы сохранить углекислоту, находившуюся в соответствии с этими взглядами в «первичной» атмосфере. В действительности в архее карбонатов мало, но они распространены в отложениях всех других эпох. В составе современной атмосферы должны были бы сохраниться огромные количества нейтральных тяжёлых газов — Kr , Xe , Ne , Ar и т.д., чего также нет. Одним словом, в составе наиболее древних горных пород, в их структуре, не находится даже следов подобной картины первично огненно-жидкой Земли. Вот почему возникли совершенно иные представления.

Планета образовалась из холодного космического вещества [513, 27 и др.] путём его агломерации. В процессе роста планеты удары метеоритов могли вызвать локальное расплавление и появление газов. Но этот этап в жизни планеты остаётся в тени, и мы не можем здесь на этом останавливаться.

В настоящее время не вызывает сомнения, что вещество Земли в целом по своему составу отвечает составу метеоритов [29]. В условиях существовавших температур и высокого вакуума в состав метеоритного вещества входили только те вещества, которые образовывали с силикатным веществом метеоритов химические твёрдые соединения. Каменные метеориты состоят из ряда фаз, как это видно на рис. 1.

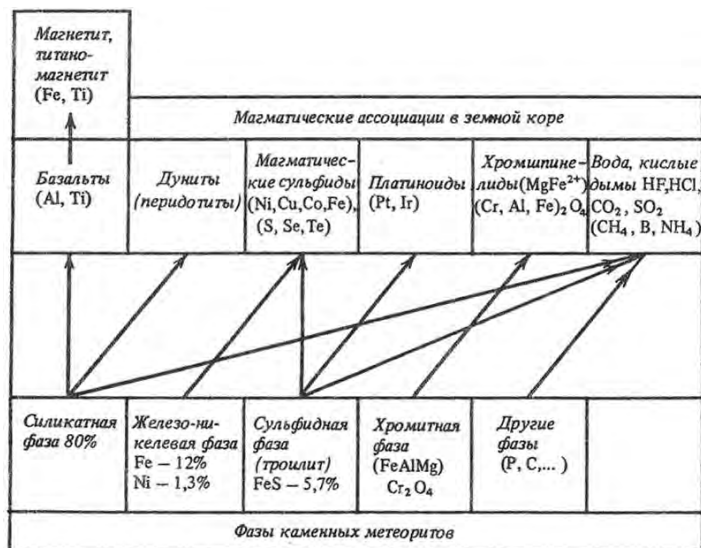


Рис. 1. Фазовый состав каменных метеоритов (хондритов) и аналоги этих фаз в земной коре.

Здесь же приведены земные аналоги этих метеоритных фаз — хорошо известные ассоциации в земной коре. Силикатное вещество каменных метеоритов (хондритов) близко к составу оливиновых пород Земли — перидотитов, дунитов. Эти породы встречаются на поверхности Земли (в земной коре), например, в виде обширных дунитовых интрузий, в геосинклинальных областях, затем в виде ксенолитов оливиновых пород в диатремовых (алмазных) трубках, в виде оливиновых бомб и лапиллей при вулканических извержениях, в современных и древних вулканических лавах. Они появляются при «прорывах» современной земной коры и, в частности, океанической коры со стороны мантии Земли. Таким образом, материалом мантии Земли было вещество, отвечающее по составу каменным метеоритам. Это первично холодное вещество планеты подверглось вторичному разогреванию благодаря энергии сжатия — гравитационной, и главным образом под влиянием тепла, генерируемого радиоактивными элементами — U, Th, ^{40}K , которых около $4,5 \cdot 10^9$ лет назад было в Земле в 8—9 раз больше, чем теперь. Под влиянием этого разогревания Земли происходил односторонний, направленный процесс дифференциации вещества её на оболочки. Механизм этого грандиозного процесса выплавления и дегазации мантии Земли был нами воспроизведён экспериментально. Воспроизвести этот процесс можно при помощи так называемого зонного плавления. Если мы, например, возьмём цилиндр из вещества каменного метеорита и будем его плавить в узкой зоне печкой и медленно продвигать зону в одном направлении, то из материала цилиндра выплавится конус легкоплавкого вещества (рис. 2) [519].

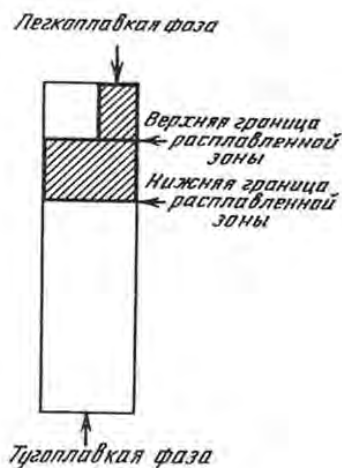


Рис. 2. Схема зонного плавления

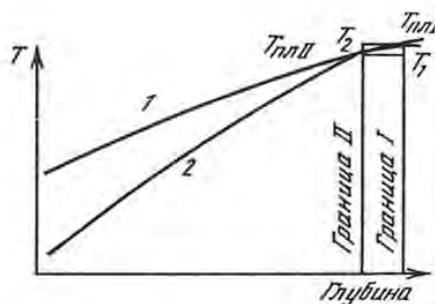


Рис. 3. Принципиальный характер распределения температур в мантии в области возникновения расплавленной зоны.

1 — ход температуры плавления с глубиной;
2 — ход температуры мантии с глубиной;
 $T_{плI} — T_2$ и $T_{плII} — T_1$ — адиабаты

Силикатное вещество метеоритов (или планеты) при подобном процессе разделяется на две главные фазы: легкоплавкую, которая выплавляется из вещества мантии и по составу отвечает базальтовому стеклу, т.е. базальтам земной коры, и тугоплавкую, представляющую собой остаток от выплавления силикатной

части метеоритов и по составу отвечающую дунитам или перидотитам — породам мантии Земли. Образование легкоплавкой фазы сопровождается дегазацией прежде всего воды, H_2S , HCl , HF , NH_3 и др., т.е. веществ, образовавших позже океан и атмосферу. Все химические элементы при подобном зонном проплавлении вещества распределяются закономерно. Вещества, повышающие температуру плавления — Mg , Fe , Ni , Co , Cr и др., остаются по преимуществу в тугоплавкой фазе (в породах мантии). Щелочи, щелочноземельные элементы и многие другие, так называемые литофильные элементы — U , Th , PЗЭ и т.д. — переходят в легкоплавкую фазу, в базальтическое вещество земной коры.

Химический характер процесса зонного плавления силикатного вещества планеты в той части, которая нас сейчас занимает, заключается в том, что имеющиеся в метеоритном веществе метасиликаты магнезия и других элементов инконгруэнтно распадаются при разогревании до 1500°C по уравнению:

$2 \text{MeSiO}_3 \rightarrow \text{Me}_2\text{SiO}_4$ (+ вещества, повышающие температуру плавления) + SiO_2 (+ вещества, понижающие температуру плавления)*.

Вместе с этим процессом, который представлен был схематически, идёт дегазация H_2O и вместе с ней многих других паров и газов. Как можно видеть из диаграмм состояния $\text{MgO} + \text{SiO}_2$, понижать температуру плавления легкоплавкой фазы будут H_2O , HCl и другие летучие, щелочные элементы и многие другие. Максимальная зарегистрированная температура изливающихся лав около 1300°C . Легкоплавкая фаза, зародившаяся глубоко в мантии, при движении вместе с теплом к поверхности насыщается на длинном пути многими легкоплавкими и легколетучими веществами.

Легколетучая фракция, выделяющаяся при выплавлении и дегазации мантии Земли, содержит космические, радиогенные и другие газы. Основную массу их составляет H_2O и не только потому, что распространённость H_2O при формировании вещества Земли была очень высокая. Это объясняется ещё и тем, что H_2O при прочих равных условиях больше поглощается силикатным расплавом, чем другие пары и газы, например, CO_2 , O_2 . Поэтому H_2O при дегазации мантии отделяется преимущественно. Газы, богатые H_2O , подвергаются фракционированию как в процессе дегазации на разных уровнях мантии, до выноса на поверхность Земли, так и на поверхности Земли. В последнем случае это происходит благодаря конденсации воды при её охлаждении, когда вместе с H_2O конденсируются и многие газы, растворяющиеся в воде, а именно: HCl , HF , HBr , HI , B(OH)_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а также частично соединения серы, все вместе образующие таким путём океанический раствор (гидросферу). Следовательно, образование океанической воды происходит за счёт выделения H_2O из глубоких недр Земли.

Другая часть газов, не растворяющихся или слабо растворяющихся в воде, не конденсируется с H_2O , подобно всем инертным газам — He , Ar , Ne , Kr , Xe , N_2 , а также CH_4 , частично CO_2 и другим, и вследствие этого они сохраняются в газовой оболочке Земли. Так образуется газовая оболочка. В своё время эту сумму жидких веществ и газов, появляющихся на поверхности Земли при выплавлении земной коры (её базальтического основания), имея в виду общность их происхождения и химической эволюции, я назвал особой планетной фракцией [26]. Земля никогда не была полностью расплавлена, т.е. этот процесс выплавления и дегазации не носил катастрофического характера. При этом механизме выплавления и дегазации, о котором только что шла речь, тугоплавкая фаза вообще может быть не расплавлена

* Можно рассчитать возможное количество легкоплавкой фазы, летучих и глубину мантии, с которой идет процесс, по составу метеоритов, земной коры, дунитов [27].

полностью. Этот всеобщий процесс выплавления и дегазации захватывал всю поверхность Земли, покрывая её бесчисленным количеством вулканов.

Но прежде чем дальше рассматривать проблемы взаимоотношения между базальтической фракцией Земли и H_2O и газами — продуктами зонного выплавления мантии Земли, я должен кратко остановиться на физической картине зонного плавления в оболочках Земли.

Появление в условиях мантии Земли расплавленной зоны требует, очевидно, чтобы на некоторой глубине кривая температуры плавления пересекалась с кривой хода реальной температуры, как это показано на рис. 3. В возникшей таким образом достаточно протяжённой на глубину расплавленной зоне должен установиться температурный градиент, равный градиенту температуры плавления в этих условиях. По имеющимся данным, этот градиент (порядка 2—3 град/км) приблизительно на порядок выше адиабатического градиента (около 0,5 град/км), который является предельным условием стабильности любой системы в гравитационном поле. В силу указанных соотношений в расплавленной зоне эти условия стабильности оказываются нарушенными, расплав становится механически неустойчивым, и в нём должны начаться процессы конвективного перемешивания. В этом процессе перемешивания нижние участки расплава, поступая к верхней границе зоны в соответствии с адиабатой, окажутся перегретыми, будут отдавать принесённое с собой тепло, которое расходуется на подогрев и плавление пород кровли. С другой стороны, верхние участки расплава, поступая также в соответствии с адиабатой к нижней границе, окажутся там переохлаждёнными, начнут кристаллизироваться с выделением теплоты кристаллизации и нагреются до температуры плавления в этих условиях. Продолжающееся перемешивание расплава и связанный с этим перенос тепла от нижней границы вверх будут непрерывно сопровождаться кристаллизацией внизу и плавлением вверху, и вся расплавленная зона будет *перемещаться вверх в соответствии с механизмом зонного плавления*. Этот процесс, как уже указывалось выше, будет сопровождаться химической дифференциацией вещества с накоплением и тем самым подъёмом вверх более легкоплавких и легколетучих, понижающих температуру ликвидуса, компонентов расплава.

При некоторых упрощающих допущениях из условий баланса тепла на нижней и верхней границах расплавленной зоны можно получить принципиальные уравнения, связывающие скорости основных процессов переноса тепла и вещества при подъёме зоны вверх.

Многу приняты следующие обозначения:

dV_c/dt — скорость кристаллизации;

dV_m/dt — скорость плавления;

dv/dt — скорость перемешивания;

dV_l/dt — скорость уменьшения объёма жидкой фазы;

dQ/dt — течение тепла через верхнюю границу зоны в породах кровли;

C_{pl} — теплоёмкость жидкой фазы;

Δh_m — удельная теплота плавления;

ΔT_m — различие в температуре плавления нижней и верхней границ зоны;

ρ_l — плотность жидкой фазы;

$\rho_s = \alpha \rho_l$ — плотность твёрдой фазы.

Например, уравнение, связывающее скорость кристаллизации со скоростью конвекции, теплотой кристаллизации и степенью переохлаждения расплава на нижней границе:

$$dV_c/dt = (dV/dt)(C_{pl}\Delta T_m)/\alpha \Delta h_m. \quad (1)$$

Это уравнение подчёркивает, что объём расплава, поступивший к нижней границе, нагревается за счёт тепла, выделившегося при кристаллизации из расплава объёма твёрдой фазы.

Далее приведём уравнение, связывающее скорость плавления со скоростью конвекции, теплотой плавления, степенью перегретости расплава на верхней границе и скоростью оттока тепла вверх:

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{dV}{dt} \frac{C_{p1} \Delta T_m}{a \Delta h_m} - \frac{1}{a p_1 \Delta h_m} \cdot \frac{dQ}{dt}. \quad (2)$$

Из этих уравнений следует, что скорость кристаллизации всегда больше скорости плавления за счёт того, что часть тепла, выделяющегося при кристаллизации, расходуется на предварительный подогрев пород кровли до температуры плавления. Это приводит к тому, что объём расплавленной зоны по мере её перемещения вверх сокращается. Из первых двух уравнений можно получить условие сокращения мощности расплавленной зоны (скорость уменьшения её объёма)

$$\rho_l \Delta h_m \frac{dV_l}{dt} = \rho_s C_{p1} \Delta T_m \frac{dV_c}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \quad (3)$$

Скорость теплового потока в породах кровли над расплавленной зоной определяется характером распределения температуры в них и непосредственно значением среднего градиента температуры в твёрдых породах на верхней границе зоны.

Принимая то или иное распределение в мантии температуры плавления и задаваясь значением скорости конвекции в расплавленной зоне или скорости оттока тепла в породах кровли, можно получить количественные решения этих уравнений и оценить скорость уменьшения ширины поднимающейся зоны в мантии, интервал глубин, на котором развивается процесс зонного плавления, начальную мощность расплавленной зоны; скорость её подъёма и др.

Накопление легкоплавких компонентов в расплавленной зоне по мере её перемещения вверх и дифференциации будет непрерывно изменять температуру ликвидуса расплава и повлияет на условие теплового баланса процесса. Это влияние сводится к увеличению температурного интервала процесса, увеличению скорости плавления (при всех остальных аналогичных условиях), увеличению интервала глубин, на которых развивается процесс зонного плавления, что будет способствовать проникновению расплава в более высокие горизонты мантии.

Таким образом, основным источником тепла, за счёт которого происходят плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, является процесс кристаллизации на нижней границе зоны. В этом отношении зонное плавление в условиях земных оболочек является механизмом, который несёт с собой необходимый ему для перемещения и дифференциации запас тепла, в известной степени вне зависимости от температурного режима окружающих пород мантии. Этот запас тепла, равный скрытой теплоте плавления вещества, расплав получает в момент своего образования. Конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных диффузионных механизмов, малая скорость которых даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния.

Итак, в результате плавления и дегазации мантии по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали не лёгкие вещества, а легкоплавкие вещества — в основном три фракции вещества мантии: 1) базальтическая магма, 2) растворённая в ней H_2O и 3) растворённые в ней газы.

Что касается базальтов, то в пределах обсуждаемой проблемы нас интересует соотношение между их количеством в океанической и континентальной земной

коре. Как хорошо известно из многочисленных данных, особенно опубликованных за последние годы, например, Энгелем и др. [221], базальты дна океана и основания материков представляют собой примитивные базальты с малым содержанием многих редких элементов, а также Pb, U, Th, K и т.п. Это так называемые толеитовые базальты, количество которых на Земле, вероятно, во многие сотни раз больше, чем щелочных базальтов. Для того чтобы показать отношения базальтов континентов и океанического дна, я должен напомнить некоторые цифры. В основу расчёта положены наиболее достоверные данные, полученные Польдервартом [414], Кюненом [349], собственные расчёты. Плотность базальтов принята 2,7. Поверхность дна океана (пелагические глубины) составляет $2,68 \cdot 10^8$ км². Средние мощности базальтовой оболочки под океаном обычно колеблется между 6 и 8 км. Мы примем мощность базальтового слоя под океаном в среднем 7 км. Это составит $1,9 \cdot 10^9$ км³ базальтов. К этому необходимо добавить массу горных пород, слагающих континентальный склон. Очевидно, при нашем расчёте 50 % этих пород следует отнести к океанической коре, т.е. по площади — $4,7 \cdot 10^7$ км², и столько же — к континентальной коре*. Таким образом, общая масса кристаллических пород дна океана (базальтов) составит $2,9 \cdot 10^9$ км³. Континентальная кора занимает ареал в $1,0 \cdot 10^8$ км². Средняя мощность 35,5 км, т.е. объём всех континентов составляет $3,7 \cdot 10^9$ км³. Затем следует прибавить 1/2 объёма пород континентального склона, что составит $0,84 \cdot 10^9$ км³, затем объём горных пород молодых поясов, что в общем составит $6,6 \cdot 10^9$ км³. Весь этот несложный расчёт мы привели для того, чтобы показать, что масса или объём кристаллических пород континента в два-три раза больше, чем кристаллических горных пород дна океана или базальтов океанической коры. Мы полагаем, что все породы континентов — производные первичных базальтов. Заметим, кстати, что возраст континентов или, точнее, его наиболее древних пород сегодня определяется непосредственно до $3,5 \cdot 10^9$ лет.

Но нас здесь интересуют массы горных пород дна океана и континентов в связи с историей воды на нашей планете. Мы должны поставить вопрос, имела ли место функциональная взаимосвязь между количеством излившихся базальтов и поступающей одновременно на поверхность Земли ювенильной водой. Прежде всего легко установить, что вся гидросфера ($1,6 \cdot 10^{24}$ г) по отношению ко всем горным породам земной коры ($2,4 \cdot 10^{25}$ г) составляет 6,7 %, т.е. не больше 7 %**. Вместе с тем по непосредственным наблюдениям и расчётам количества воды в виде паров, сопровождающих известные вулканические излияния базальтов, по многим данным, например, у нас на Камчатке и на других вулканах колеблются обычно в пределах 3-5 %, а в ряде случаев до 8 % по отношению к массе излившихся базальтов. Так, Джилали [252] считал, что количество воды, дегазируемой при излиянии базальтов, составляет 4—8 %. О.Н. Толстихин [113] в своей сводной работе приводит много случаев наблюдения над водой, выделяющейся при вулканических извержениях. Количество воды колебалось в пределах 3-5 % от массы базальтов. Е.К. Мархинин [71] для камчатской группы вулканов считает, что среднее содержание — 3 % H₂O. Необходимо заметить, что эти визуальные определения количества H₂O, поступающей в атмосферу при излияниях базальтов, несомненно, несут значительную ошибку — по преимуществу занижение данных по воде, но с порядком цифр мы должны считаться. Наконец, известны эксперименты с расплавленным базальтом, определение воды в расплаве базальта. При полном расплавлении базальта (при темпера-

* Площадь склонов и шельфов $9,3 \cdot 10^7$ км². Средняя мощность пород 18 км.

** Конституционная H₂O пород земной коры составляет небольшую величину — меньше 1 % массы пород.

туре 1000°C и давлении 5-10 тыс. атм.) в нём растворяется 7-8 % воды. Таким образом, все эти данные, как мы видим, полученные совершенно разными способами, в совокупности не противоречат друг другу и позволяют предположить, что излияние базальтов всегда приносило в результате дегазации на поверхность Земли в среднем до 7 мас. % ювенильной воды в виде водяного пара или жидкой воды. С другой стороны, на основе всего известного материала мы склонны считать, что отношение между массой излившегося базальта, водой и газами в геологическом времени мало изменилось*. Если принять, с одной стороны, существование этой постоянной зависимости между количеством излившегося базальта и количеством воды, которое одновременно поступало на поверхность планеты из глубоких недр Земли, а, с другой стороны, различие в массах горных пород океанической коры и континентальной, о чем только что говорилось, то можно видеть, что главная масса воды должна была поступать на поверхность Земли в процессе становления и развития континентов и лишь меньшая её часть поступала в процессе формирования базальтической океанической коры. Этот на первый взгляд парадоксальный вывод приводит нас к мысли о том, что изменение объёма воды и уровня воды океана преимущественно определялось эволюцией континентов. В настоящее время уровень океана повышается примерно на 1 мм в год. Совершенно так же, по-видимому, в геологическом времени мало изменялось в процессе дегазации отношение между количеством воды и газами. Можно видеть, что отношение H_2O к C, HCl и многим другим газам и дымам на поверхности Земли не отличается, как известно, от аналогичных отношений H_2O к газам при вулканических эксгаляциях: так, например, в среднем в парах воды при вулканической дегазации выносятся 3,5 % C или 2 % HCl и т.д. [30]. Если мы допустим постоянство этих отношений, считаясь, конечно, с возможностью некоторой их флуктуации, то должны будем признать, что изначально океаническая вода вследствие дегазации кислых дымов и нейтрализации их веществом разрушавшихся эффузивных и других горных пород земной коры уже содержала растворенные в ней соли примерно в тех же отношениях, которые существуют и в настоящее время [27, 33]. При рассмотрении более поздней истории формирования солевой массы океана мы, вероятно, должны будем внести некоторые поправки на различный характер выветривания горных пород в последующие геологические эпохи.

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКЕАНОВ

Во всех гипотезах, относящихся к происхождению первичного рельефа Земли, его крупных элементов, отводится весьма малое место вопросу происхождения океанов, т.е. образованию океанической чаши и наполнению её водой. Мы не хотели бы излагать здесь историю этих взглядов [349], но совершенно необходимо упомянуть, что они значительно изменились особенно за последние десятки лет. Многие гипотезы, подобные, например, гипотезе образования котловины Тихого океана за счёт отрыва вещества сialа земной коры при образования Луны, и другие не были приняты большинством геологов (напомним, что плотность вещества сialа 2,4, а плотность вещества Луны 3,4). Внимание геологов привлекла гипотеза Вегенера, причём совершенно было забыто, что берега континентов на изобатах 1000 или 4000 м имеют разную конфигурацию. Появились новые гипотезы — контракционная, пульсационная, ундуляционная — и многие другие варианты этих или аналогичных глобальных гипотез, которые касались главным образом об-

* Возможно, отношения между продуктами вулканических извержений во времени несколько изменялись в зависимости от температуры процесса. Я имею в виду также и геологическое время.

щих тенденций развития земного шара. На этой почве развивались представления об образовании котловин океанов в результате орогенеза и денудации материков, морской эрозии берегов под разрушающим влиянием приливных волн, морских течений и т.п., т.е. все они исходили из «первичного» рельефа поверхности Земли и океана. По мере того как накапливались геологические, гравиметрические, сейсмические и многие другие данные и одновременно изучение дна океана стало более доступным, к объяснению происхождения как рельефа Земли, так и океана стали привлекаться тектонические представления, возникшие на основе знания процессов, идущих в глубоких зонах Земли, мантии. Во всех этих представлениях примат отводился континентам, и образование чаши океана рассматривалось как вторичное явление. Вместе с этим в этих гипотезах о происхождении океанов существовала, на наш взгляд, одна и та же ошибка, а именно совершенно не принималось во внимание, что котловины океанов никогда не были пустыми или сухими, они были всегда заполнены океанической водой.

Об источниках воды на Земле умалчивалось. Правда, большинство исследователей придерживались взглядов, развивающихся со времён Канта и Лапласа, о конденсации воды на поверхности Земли по мере остывания планеты, так блестяще изложенных позже Гольдшмидтом. В начале 50-х годов нашего века появились новые представления о глубоких недрах Земли как источниках воды на её поверхности. Так, например, Руби [441] обратил внимание на то, что вместе с летучими газами из недр Земли поднимается и вода. Совершенно так же мы считали, что летучие эманации вулканов являются источником воды океанов и газов атмосферы [26]. Далее, как видно из предыдущей главы, мы показали механизм процесса выплавления и дегазации вещества, который привёл к образованию оболочек: водной — океана и газовой — атмосферы. Весьма вероятно, что уровень воды в океанах не оставался всегда постоянным. Он должен был изменяться во времени и прежде всего потому, что количество воды на поверхности Земли увеличивалось в процессе выплавления базальтического вещества земной коры и дегазации мантии, т.е. в процессе образования земной коры.

Заметим кстати, что если континенты находились ниже уровня океана, то образование осадков дна океана шло медленно или их практически не было. Это могло бы быть одной из возможных причин кажущегося недостатка донных отложений океана. Иными словами, мы не можем себе представить образование земной коры, базальтической оболочки Земли без участия воды. Можно с большим приближением считать, что количество воды, сопровождавшее массы выплавляющегося базальта, составляло, как мы видели, 7 % от их веса, или к объёму базальта дегазировавшая H_2O составляла около 20 %. Уровень воды в океане изменялся не только в зависимости от кинетики дегазации мантии, но также и в результате влияния тектонических движений в земной коре, трансгрессий и регрессий моря, а также ледниковых эпох. Примером может служить планетарное плейстоценовое понижение уровня воды (80-100 м) вследствие образования материкового льда. Не требует аргументации и утверждение, что в начале истории земного шара процессы дегазации мантии были наиболее интенсивны, как никогда позже, и главная масса воды была дегазирована в течение первых сотен, может быть, тысячи миллионов лет. Можно думать, что процессы выплавления и дегазации (в частности, воды) шли в какой-то степени параллельно изменению интегральной энергии радиоактивного распада атомов в веществе мантии планеты. Далее этот процесс возобновлялся периодически со значительно меньшей силой. Уровень океана с палеозоя, по крайней мере, можно считать практически постоянным. Вероятно, эта стабилизация уровня океана, незначительно нарушаемая тектоническими влияниями, началась значительно раньше. Следовательно, представление об образовании и развитии океа-

нов (да и материков) без учёта при этом количества воды в разные периоды жизни Земли невозможно. Глобальный баланс воды должен войти органически в современные гипотезы происхождения океанов. Поднятия и опускания блоков земной коры в силу законов изостазии, к которым обычно прибегают при попытках объяснить происхождение и развитие океанов, приобретают совершенно формальный характер, если они не сопровождаются указаниями на изменения уровня океанов, морей, характера и направления трансгрессии моря, указаниями на образование древних морских террас и т.п. Пока что история океанической воды не входит органически ни в одну гипотезу о происхождении океанов. При обсуждении проблемы образования океана главным образом касаются твёрдого рельефа дна и берегов океанов. Однако образование океана, его океанической коры, водной и солевой массы — единый геологический процесс.

За последние годы было показано значительное различие в строении земной коры — континентальной и океанической (рис. 4). Материки росли из мантии, лежащей в их основании, а не со дна океана. Несмотря на огромную мощность континентальной коры, на континентах происходят и в наше время горообразовательные процессы, вулканические излияния базальтической лавы. Это унаследованные элементы материков. Таким образом, континенты — не остатки какой-то скульптуры первичной планеты, а результат активного радиального выплавления массы вещества мантии. Как мы уже видели, континентальная земная кора имеет три главных слоя пород: базальтический, гранитный и осадочных пород, в среднем возвышающихся над уровнем океана на 875 м. Океаническая кора имеет два слоя — осадочных пород (метаморфизованных и неметаморфизованных) и сплошную базальтовую оболочку.

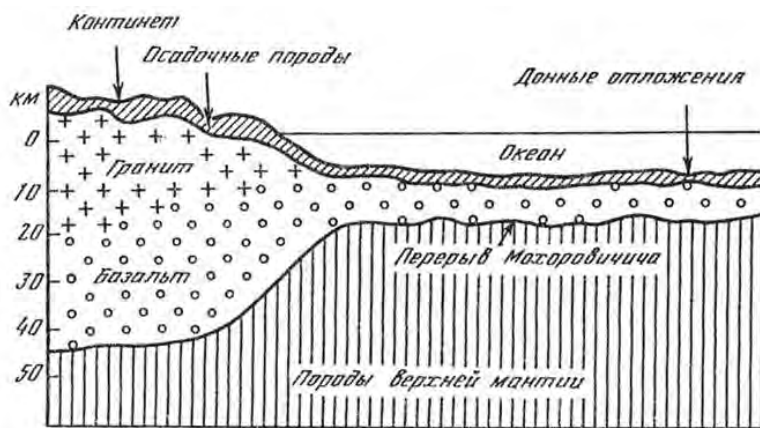


Рис. 4. Схематический разрез континентальной и океанической коры

Уровень базальтического основания материков, на которых расположены наиболее древние граниты и другие породы континента, в настоящее время находится ниже уровня воды мирового океана в среднем на 3795 м. Наиболее древний возраст гранитов на континентах — до $3,5 \cdot 10^9$ лет. Более древние граниты не обнаружены. Возраст основания ядер материков неизвестен, и, очевидно, он должен измеряться не по «гранитной» шкале, а по какой-то другой. Континенты по сравнению с океаном имеют более сиалический характер. При этом базальтовая оболочка в океане нередко включает ультра-основные породы — серпентинизированные дуниты, пе-

ридититы, поднятые со дна в ряде мест океана, например около островов Скалы Св. Петра и Св. Павла, полученные при бурении через океаническую кору около Пуэрто-Рико, Маягует и др. Очень интересные находки были сделаны на «Витязе» (рейс 36) при плавании в Индийском океане.

При неоднократном пересечении Срединного Индийского хребта со дна рифтовой долины этого хребта были подняты породы базальтического облика — габбро и ультраосновные породы с оливином — перидотиты с включениями крупных желваков хромитов*. Очевидно, вдоль хребта существует геосинклинальный разлом, через который поднялись ультраосновные породы мантии**. Мощность примитивной (толеитовой) базальтовой оболочки на континентах 15—20 км, на дне океана около 8 км. Граниты, встречающиеся повсеместно на континентах, не образуются под водой и поэтому отсутствуют на дне Тихого океана и в центральных глубоких частях дна других океанов***. Гранит встречается в виде небольших массивов на островах промежуточной зоны, так называемой зоны подводной окраины материков, которая широким уступом опускается к абиссальным долинам дна океана, или в неглубоких местах средиземных морей и т.п.

В поле базальтического дна Средиземного моря обнаружены группы подводных вулканов****.

Благодаря многочисленным определениям в разных местах ложа океана скорости прохождения сейсмических волн через породы, лежащие под дном океана, в общем определилась картина строения океанической земной коры. Коротко можно эти сведения схематически свести к следующей картине:

Скорость сейсмических волн, км/с	Характеристика слоя	Средняя мощность, км
1,5—1,8	Рыхлые, не консолидированные осадки дна	0,3—0,4
2,1—5,5	Так называемый второй сейсмический слой; вулканические породы или уплотнённые метаморфические осадочные породы или те и другие вместе	1—2
6,5—7,0	Базальты	6—12
8,1—8,5	Ультраосновные породы мантии	Без дна

Обращает на себя внимание малая мощность слоя неметаморфизованных осадков. Если их пересчитать на уплотнённые консолидированные осадки, то она будет уменьшена по крайней мере в два раза. Мы ещё встретимся с парадоксальностью этого факта (малой мощностью рыхлых пород), когда будем рассматривать способы определения скорости накопления этих неметаморфизованных рыхлых осадков дна океана. Под ними лежат более плотные породы, так называемые породы второго

* Состав хромшпинели (в мас. %): Cr_2O_3 — 46,78, Al_2O_3 — 18,69, Fe_2O_3 — 2,71, MgO — 13,26, FeO — 14,70. Остальные включения — 0,86.

** Во время первого рейса корабля «Академик Курчатов» в начале 1967 г. во впадине Романш в Атлантическом океане также были подняты ультраосновные породы типа перидотитов и дунитов.

*** Гранитов нет также в глубоководных участках средиземных морей: Чёрного, Средиземного и др.

**** Излияния подводных вулканов могли иметь более кислый характер, например, риолитовых лав. Нужно предположить, что и в этом случае был ассимилирован сиалический материал. А.Н. Заварицкий считал, что в начале извержения вулканов их продукты иногда имеют более кислый состав.

сейсмического слоя. Они обнаружены не так давно, и поэтому ещё рано судить об их распространении на дне океана. Неясно, это сплошной слой пород или линзы, островки. Допускали на основе расчётов и экспериментов [272], что это уплотнённые, сланцеобразные породы, возникшие под нагрузкой из океанических донных отложений. Опыт показывает, что метаморфизм наступает с глубиной при давлениях около 100 атм. С другой стороны, возникла мысль о вулканогенном их происхождении. Вопрос сегодня не может быть решён. Но, вероятно, пай вулканогенных пород был достаточно большим, и они вместе с древними донными отложениями океана метаморфизировались с течением времени и образовали породы второго сейсмического слоя. Глубже этого слоя лежит базальтическая оболочка.

Нужно сказать, что петрографически базальты* разных областей океана и континентов закономерно изменяются. Под континентами и на дне глубоких равнин океанов преобладают толеитовые примитивные базальты с малым содержанием К ($\sim 0,1\%$ K_2O) и Rb ($K/Rb \sim 1500$ вместо обычного для базальтов 300), Ti ($\sim 1,0\%$ TiO_2) и P ($\sim 0,15\%$ P_2O_5), U ($1 \cdot 10^{-5}\%$) и Th ($4 \cdot 10^{-5}\%$), как это выяснилось при сборе проб со дна океанов, при бурении глубоких скважин на Маршалльских островах (Эниветок), около Пуэрто-Рико, на о-ве Гваделупа [221 и др.], на атолле среди Багамских островов (до мела). На вулканических же островах океанов над водой обнаруживаются более окисленные щелочные, нередко нефелиновые базальты, с большим содержанием К ($\sim 2\%$ K_2O), Ti ($2,9\%$ TiO_2) и P ($0,5\%$ P_2O_5). Можно думать, что это — результат дифференциации базальтов в земной коре в процессе излияния и образования высоких вулканических конусов при контакте базальта с океанической водой. Именно в верхней части вулканических конусов дна океана замечается появление щелочных базальтов. Допускается, что при этом процессе участвует вода. Участие воды и других окислителей при повышенных температурах в процессе дифференциации магмы на континентах может приводить к отторжению из базальтов (особенно богатых Fe) магнетитов и титаномагнетитов. Можно ли ожидать этот процесс под водой? Наконец, в зоне подводной окраины материков обнаруживаются андезиты, например, в Тихом океане (рис. 5), что, вероятно, является результатом влияния сиалического покрова континентов на молодые излияния базальтической лавы. В составе андезитов, вероятно, до 50 % сиалического материала. В очагах океанических вулканов типичные андезиты отсутствуют, например, на островах внутренней части Тихого океана.

В переходной зоне подводной окраины материков, т.е. на границе океанов и материков, различают краевые плато, затем ступени подводной окраины материка, дальше встречающейся с абиссальными равнинами дна океана [118]. В пределах этой зоны подводной окраины материков образуются многочисленные эпиконтинентальные моря, например, по западной периферии Тихого океана — Берингово, Охотское, Японское, Восточно- и Южно-Китайские моря; на западном побережье Атлантического океана — залив Св. Лаврентия, Баффина и Карибское море. Средняя глубина открытых морей 874 м, а средиземных морей — 1289 м, и вместе около 1200 м. Все моря содержат всего около 3,5 % воды по отношению к объёму

* Одно замечание относительно базальтовой океанической оболочки. Со дна океана нередко поднимали куски ультраосновных пород — перидотитов, дунитов, серпентинитов и т.п. Следовательно, можно встретить на дне океана обычную магматическую ассоциацию — ультраосновные породы с хромитами, сульфидами Ni, Cu, Fe и Pt. Но, по-видимому, исключается нахождение в ассоциации с базальтами дна образований, похожих на гидротермальные рудные жилы. Если это будет доказано, то тогда придётся признать, что рудные, так называемые гидротермальные образования на континентах формируются внутри осадочных толщ, и последние являются источником этих гидротерм.

мирового океана. Мощности базальтового слоя под этими морями варьируют от мощностей океанической коры до мощностей материков.

Строение берегов и дна Тихого океана, с одной стороны, и Атлантического и Индийского — с другой, несколько различно. Для Тихого океана характерны параллельное по отношению к его берегам расположение линий вулканической сейсмической активности, ограничение центральной части океана островными дугами.

В пределах переходной зоны между континентами и Тихим океаном, по его периферии, на островах развиты молодые вулканические основные породы, представленные андезитами, т.е. более кислыми породами, более богатыми К, Ti, Р и т.п., чем, например, толеитовые базальты дна Тихого океана и основания континентов. Очевидно, они возникли здесь под влиянием сиалического материала окраины материков. Андезиты встречаются на островах, протянувшихся от Аляски (Алеутские, Камчатские, Курильские и т.д.) до Каролинских островов и о-ва Палау, и ещё далее — на юг. За пределами этой андезитовой зоны, в частности на островах Тихого океана, граниты вовсе отсутствуют (см. рис. 5).

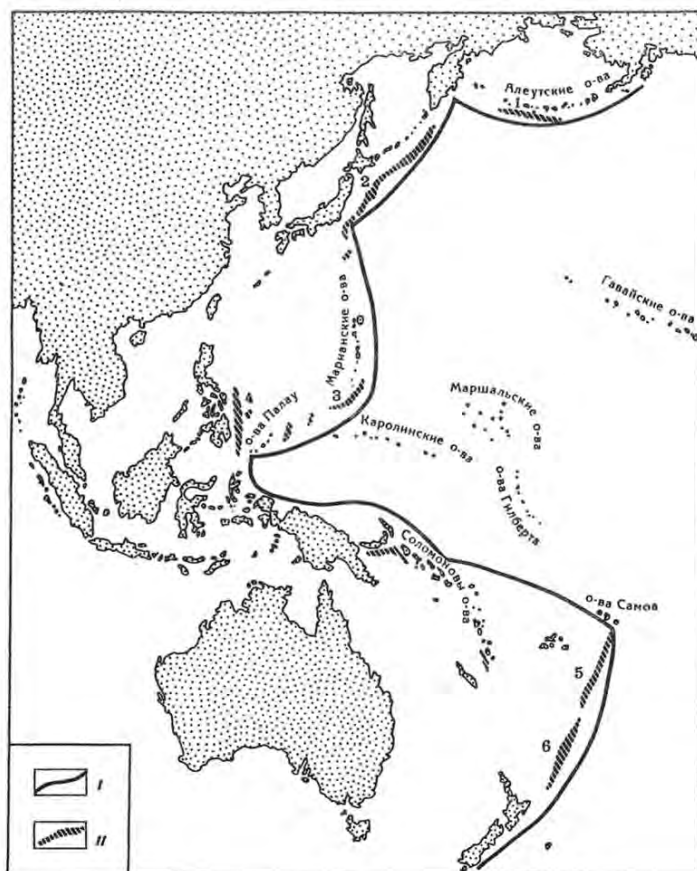


Рис. 5. Андезитовая линия. Граница распространения андезитов
вдоль западного побережья Тихого океана

I — положение андезитовой линии; II — океанические впадины: 1 — Алеутская;
2 — Японская; 3 — Марианская; 4 — Филиппинская; 5 — Тонга; 6 — Кермадек.

На дне центральной части Тихого океана, так же как и в других океанах, расположены подводные хребты (например, Гавайский, Каролинский и др.), разломы, многие тысячи древних вулканов с размером поперечного сечения жерла до 5—10 км — так называемых гайотов с усечённой вершиной*, на которой расположены кораллы, образующие известковые острова, атоллы. Действующих вулканов на дне мирового океана около 500. Бурение на этих и других островах — Энниветов или островов Гваделупы — до глубины 1500 м и более показало, что в основании этих островов находятся щелочные базальты, более богатые К, Ti и P**, чем базальты абиссальных равнин. На эродированных вершинах этих вулканических островов удавалось обнаружить остатки древней ледниковой флоры и фауны (мезо-кайнозойского возраста). Поэтому распространено представление о том, что все эти острова Тихого океана лишь в недалёком прошлом были погружены под воду на глубину до 1500 м и больше. Эти обширные погружения дна океана никак не следуют из анализа уровня океана, который за указанное время мало менялся, как это известно по многочисленным геологическим данным. Нельзя исключить подобный процесс погружения океанических островов на такие глубины, но объяснения ему не имеется. Далее на дне Тихого океана были открыты глубокие каньоны, желоба и другие крупные элементы рельефа дна, возникшие, очевидно, в разное время.

Основательно были изучены берега и дно Атлантического, а затем и Индийского океанов. В отличие от Тихого океана для этих океанов характерно несогласие линий вулканической, сейсмической активности, особенно структурных линий дна и подводных окраин с линией берегов окружающих континентов. В средней части Атлантического океана с севера на юг тянется Срединно-Атлантический хребет с рифтовыми рвами. Были обнаружены вдоль хребта каньоны. На дне Атлантического океана имеется огромное количество подводных холмов в виде групп вулканических конусов, свидетельствующих о процессах грандиозного излияния лавы в прошлом. Из района Срединно-Атлантического хребта были подняты со дна обломки пород и пески, содержащие базальты, перидотиты, серпентиниты. Если Срединно-Атлантический хребет построен из толеитовых базальтов (андезиты не встречены), то вершины вулканических холмов построены из более щелочных и более окисленных базальтов [221]. Берега Атлантического океана представляют собой ступени подводной окраины материков. Индийский океан имеет много общего с Атлантическим. Здесь также открыт Срединно-океанический хребет с доминирующим меридиональным направлением, подводные горы вулканического происхождения, каньоны, желоба и абиссальные равнины. Исключительный интерес представляют срединно-океанические хребты с рифтовыми долинами, на дне которых обнаруживаются ультраосновные породы мантии Земли. Срединно-океанические хребты занимают до 30% площади дна океанов. Они представляют, как бы геосинклинальные разломы коры под слоем океанической воды и нередко продолжают на континенты.

За всю геологическую историю Земли берега континентов в результате движения моря значительно изменились. Платформы на материках в эпейрогенических областях заливались морями. Очертания материков изменялись в пределах подводных ступеней материков, где всегда образовывались эпиконтинентальные моря, имевшие небольшую глубину, как правило, 1000—1500 м. Но никогда в истории планеты

* На дне Тихого океана насчитывается 2—10 тыс гайотов и до 200 000 холмов. В Атлантическом и Индийских океанах — до 1000 гайотов, не считая тех, которые сосредоточены в срединных океанических хребтах.

** K₂O — 1,54 %; TiO₂ — 3,0 %; P₂O₅ — 0,45 %.

океанические абиссальные равнины не становились континентальными плато. Это совершенно не исключало возможности образования на дне океанов гор и хребтов с мощным базальтическим слоем, возвышающимся при определённых условиях над уровнем древнего океана. Так, например, Срединно-Атлантический хребет имеет в своём подножии базальтовый (толеитовый) слой (скорость прохождения сейсмических волн до 7,3 км/с) мощностью 25—30 км. По-видимому, наоборот, на континентах с их мощным слоем базальтов и гранитов (достигающим под горными сооружениями континентов мощности 60—70 км) структуры, подобные абиссальным океаническим равнинам, не образовывались. Поэтому нет необходимости прибегать к представлению о «базификации» или «океанизации» [5] — процессам исчезновения гранитов на дне океанов (которых там и не было) путём их гипотетического поглощения базальтическим слоем дна океана. Это невозможно по физико-химическим данным. Но если даже граниты поглощались бы базальтической расплавленной магмой, то тогда сохранился бы след этих процессов в составе абиссальных океанических базальтов, наиболее примитивных и бедных щелочами, след, подобный тому, который, как мы предполагаем, несут андезиты — базальты периферии Тихого океана и других окраин материков, или риолиты, происхождение которых, очень вероятно, связано с поглощением сиалического материала континентов.

Кардинальное различие океанической и континентальных кор — относительно тонкий базальтовый слой под океанами и мощный на континентах — определяет в значительной степени отношения между океанами и континентами. Рельеф дна подводных окраин материков в какой-то степени претерпел тектонические преобразования, возникли горы, вулканы, каньоны и другие формы рельефа дна океанов, но основной план океан — материки не изменился. Океан и материки были заложены на планете одновременно и асимметрично вследствие первоначальной неоднородности земного шара.

В геологической литературе Тихий океан считают наиболее древним океаническим бассейном. По мнению некоторых геологов, многие области океанов молодые и возникли в мезо-кайнозойское время, таковы, например, «молодой» район Северной Атлантики с Гренландией, Исландией, Шотландией или район между Аравийским морем и Мозамбикским заливом в Индийском океане.

Предстоит ещё огромная работа, прежде чем можно будет с известной осторожностью сделать заключение о времени образования океанических бассейнов и об их возрасте.

Ещё несколько слов о так называемом втором сейсмическом слое океанического дна. В настоящее время, может быть, это одна из главных проблем в геологии океана. Образование этого слоя связано с определённым этапом развития океана. Изучение его происхождения, химического и петрографического состава открывает новую страницу не только в океанологии.

ФОРМИРОВАНИЕ СОЛЕВОЙ МАССЫ ОКЕАНА

Мы больше привыкли к представлениям о постоянстве состава солевой массы океана, чем к представлениям о возможном её изменении во времени.

Между тем был какое-то время период в истории Земли, когда на её поверхности ещё не было достаточного количества жидкой воды. Затем небольшой по объёму и неглубокий океан увеличивался и приобрёл современные размеры и границы. Между океаническим раствором и горными породами дна и берега, между вулканическими газами и атмосферой за большой период геологической жизни Земли устанавливались перемежающиеся равновесия — непрерывно менявшиеся, большие и малые.

В более детальных представлениях о формировании солевой массы океана ещё много гипотетического. Восстановление эволюции солевого состава океана требует привлечения многочисленных и разнообразных фактов из различных областей знания. Они не всегда имеются в науке, об очень многом можно лишь догадываться. Но чем больше мы будем привлекать внимание к этой проблеме, тем скорее заполнятся все эти недостающие в науке лакуны.

Ниже мы рассматриваем эту сложную проблему, выделив в ней три стадии формирования солевой массы океана: раннюю стадию — в отсутствии биосферы (глубокий архей), время становления биосферы (конец архея — палеозой) и, наконец, современный океан — со времени палеозоя. Каждая стадия, в свою очередь, могла бы быть разделена на несколько более частных подразделений. Солевой состав океана определялся составом древней атмосферы и характером выветривания горных пород в пору интенсивного докембрийского вулканизма. Дегазация вулканических кислых продуктов и воды является наиболее специфическим процессом, обусловившим формирование солевой массы древнего океана. Можно определённо утверждать, что вся анионная часть солей океана возникла из продуктов дегазации вулканов, а катионная — за счёт разрушения горных пород.

Современное дно океанов, как мы уже видели, покрыто многочисленными конусами потухших вулканов. В Атлантическом океане насчитывают много сохранившихся конусов, в Тихом океане — тысячи конусов.

Нередко подводный вулканизм в океанах даёт о себе знать и в наше время, вызывая гигантские цунами, отравляя толщи воды ядовитыми для морских организмов газами и приводя к другим последствиям, например, к созданию новых островов, как это недавно было в районе Исландии. Очень вероятно, что наиболее интенсивные изменения в начальный период существования Земли происходили под водой. При этом часть выплавленного материала разрушалась H_2O и агрессивными газами, которые при этом выносились из глубин Земли, другая — ассимилировалась более поздними излияниями основной лавы. По составу современного океана и атмосферы, по осадочным породам, в которых захоронено много материала, вынесенного в далёком прошлом при дегазации на поверхность Земли, и путём сопоставления их с составом газов, образующихся при дегазации метеоритов (по экспериментальным данным), и с газами и парами, выбрасываемыми вулканами сегодня, можно определить, что продукты дегазации мантии и пары и газы близки или тождественны по составу с анионами солевой массы океана [30]* (табл. 2). Есть известное сомнение в том, что отношения между H_2O и газами при вулканических процессах в течение всей жизни Земли были неизменными. Но об этом позже.

Таблица 2
Состав газов из фумарольного конденсата (Килауэа Ики, Гавайи)

Компонент	Содержание в фумаролах, г/т	Компонент	Содержание в фумаролах, г/т	Компонент	Содержание в фумаролах, г/т
SO_4	430	Br	246	S	400
Cl	68 600	I	4,5	Se	12
F	20	B	3,2		

* На с. 9 работы [30] следует исправить значение F/H_2O метеоритов на $6 \cdot 10^{-3}$.

Прежде чем сравнить анионный состав солевой массы океана с газами современных вулканов, в состав последних мы должны внести некоторые поправки. Все пары и газы в наше время выбрасываются вулканами в современную атмосферу, содержащую кислород, азот, чего в далёком прошлом еще не было. Многие пары и газы в кислороде атмосферы горят, образуя новые соединения, не находящиеся первично в эманациях вулканов. Так, сгорают частично S и H_2S , превращаясь в SO_2 и даже в SO_3 и другие продукты: частично окисляется NH_3 ; метан, который присутствует в современных вулканических газах (обычно около 3 %), очевидно, исчезает вследствие окисления и т.п.

Следовательно, когда не было кислородной атмосферы (или оксисферы), на поверхность Земли поступали CH_4 , CO, CO_2 , NH_3 , S, H_2S , H_3BO_3 и HCl, HF, HBr, HI, вероятно Se, Te, As.

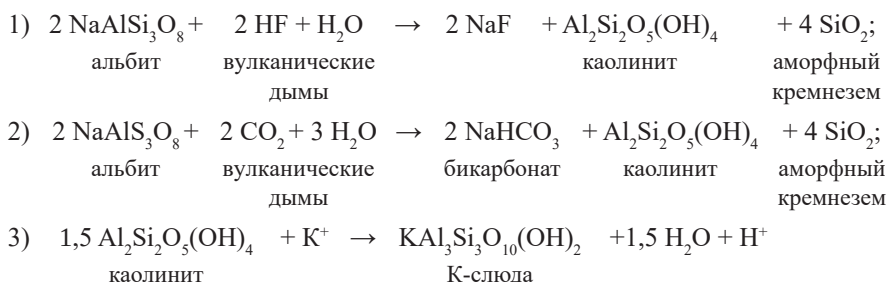
Прежде всего несколько слов о кислых дымах HCl, HF и других. Они отгонялись с парами воды и, вероятно, в тех же отношениях, в каких они и сейчас встречаются в вулканических эманациях, или, может быть, несколько иных. Следовательно, первые порции, если так можно сказать, конденсированной воды гидросферы были кислые. Количество брома и хлора, находящихся теперь главным образом в океанической воде, может быть объяснено только процессом дегазации мантии. Если бы даже все породы земной коры были разрушены, то подобные количества Cl, F, а также SO_4^{2-} и HCO_3^- привнесены в океан быть не могли. Это хорошо видно из баланса, который мы приводим (табл. 3).

Таблица 3
Баланс вещества при выветривании и сносе в океан*

Элемент	Среднее содержание в первичных породах земной коры, г/ кг	Привнесено в океан на 600 г первично разрушенных пород), г	Содержание в настоящее время в океанической воде, г/ кг	Содержание в океанической воде, % по отношению к привносу
Cl	0,17	0,10	19,350	19 350
Br	0,002	0,0012	0,0659	5 492
F	0,66	0,396	0,0013	0,3
S	0,37	0,222	0,900	400
B	0,01	0,006	0,0045	75
Na	25	15,0	10,764	64
K	25	15,0	0,388	2,6
Mg	18,7	11,2	1,297	11,5
Ca	33	19,0	0,4080	2,1
Sr	0,34	0,2	0,008	4,0

* Баланс рассчитан по содержанию Na в океанической воде. Принято, по Гольдшмидту, что на каждый килограмм океанической воды приходится 600 г первичной горной породы, прошедшей полное разложение в процессе выветривания. Численные данные приведены к современному.

Эти сильные кислоты разрушали (в частности, под водой) базальты, а затем и другие породы, извлекая эквивалентные количества щелочей, щелочноземельных и других элементов, например:



Силлен [454] придавал этим процессам выветривания силикатов и алюмосиликатов и других минералов исключительное значение в регулировании pH природных растворов. С этим можно согласиться, особенно если это отнести к времени до образования биосферы (см. дальше).

Хорошая растворимость образующихся солей в воде привела к тому, что океан изначально становился солёным бассейном, а не пресноводным. Но нужно помнить, что запас щелочей и щелочноземельных элементов — Na, K, Ca, Mg и др. — в породах земной коры значительно больше, чем количество паров и газов, дегазированных за всё время геологической истории Земли. Напомним, что порошок гранита или другой породы, брошенный в дистиллированную воду, её подщелачивает вследствие лёгкой извлекаемости из него щелочей. Все катионы океанической воды — продукты выветривания горных пород земной коры.

По мере привноса воды вулканами пропорционально выносились с H_2O и кислые дымы. Поэтому активная реакция воды океана в общем регулировалась кислотно-щелочным равновесием, устанавливавшимся между раствором и алюмосиликатными частицами в толще воды океана и в подводных излияниях вулканов. Следовательно, pH раствора воды, возможно, был ниже, чем сегодня. По этому поводу известен ряд изысканий. Мы можем принять, что pH первичного раствора океана приближался к 7 (см. аргументацию [441]). Те газы, которые не растворялись в океанической воде, переходили частично в атмосферу и формировали её. Так, представляется исключительно интересной химическая история CH_4 , CO_2 , S, H_2S , SO_2 , NH_3 , N_2 .

Источником всех перечисленных соединений углерода был рассеянный в базальтовых и других породах графит. При высоких температурах (лавы) между C и H_2O в магме и на лаве в присутствии Fe^{2+} , Fe^{3+} и других катализаторов происходило взаимодействие, в результате чего возникали многочисленные реакции, среди продуктов которых образовывались CH_4 , CO, CO_2 , H_2 (например, $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$ или $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ и т.п.)*. Все эти газы нередко обнаруживаются в пустотах изверженных горных пород**.

В зависимости от температуры и других условий эти равновесия $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$ сдвигались в сторону преимущественно образования либо CH_4 (при высокой темпера-

* См. равновесия при разных температурах и разных соотношениях компонентов в реакциях
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}$
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

** См. состав газовых включений и полостей в изверженных породах.

туре), либо CO_2 (при более низкой). Поэтому вулканы выбрасывали и CH_4 , и CO_2 , и CO . CH_4 и CO главным образом переходили в газовую оболочку и лишь CO_2 распределялся между водой и атмосферой с преобладанием содержания CO_2 в океанической воде, поскольку CO_2 входил в химическое взаимодействие с водой, образуя ряд новых продуктов. CO_2 при растворении в воде дал продукты диссоциации: анионы CO_3^{2-} и HCO_3^- . Все геологические данные указывают на значительно меньшую роль карбонат-бикарбонатной системы в первичном океане вследствие относительно малого содержания CO_2 в воде океана. Некоторое количество углерода в виде CH_4 оказалось в атмосфере. Элементарный азот не мог сохраниться в метеоритном веществе и, следовательно, в породах мантии. Он сохранился в виде NH_4^+ . При дегазации пород мантии или метеоритов лежит не N_2 , а главным образом NH_3 . NH_4Cl , как мы видели, сопровождает вулканические эманации. Все изверженные породы содержат N_2 в виде NH_4^+ .

NH_3 растворялся в океанической воде, и, как легко подсчитать, если бы весь N_2 атмосферы в виде NH_4^+ одновременно вернуть в океан, то его концентрация могла достигнуть 0,01 % NH_3 в воде. Частично, вероятно очень мало, NH_3 при дегазации окислялся до N_2 , который мог уходить в атмосферу, так как в атмосфере отсутствовало стабилизированное и заметное количество O_2 .

Сера выделялась с вулканическими газами в виде S , H_2S и в результате окисления её кислородом современной атмосферы — в виде SO_2 , SO_3 . Вулканическая сера сопровождалась Se . Иногда она отгоняется при вулканической деятельности, например, в японских вулканах Курильской гряды исключительно в виде элементарной серы. При условиях, когда не было кислородной атмосферы, S элементарная и главным образом H_2S находились в океанической воде. Поэтому нужно полагать, что ион SO_4^{2-} в заметных количествах в океанической воде древнего океана до образования новой оболочки биосферы отсутствовал.

Кислорода атмосферы не было, но в небольших варьирующих количествах кислород находился в атмосфере вследствие того, что H_2O в высоких слоях атмосферы под действием ультрафиолетового излучения солнца разлагалась с образованием свободного O_2 . Известны расчёты этой реакции. Это создавало некоторые возможности для окисления в атмосфере и в воде океана каких-то незначительных количества H_2S , CH_4 , NH_3 . Интенсивность этого окисления, его последовательность можно оценить на основании теплот образования веществ, возникающих в результате окисления этих продуктов вулканической деятельности. Эти данные, в свою очередь, дают представление о формировании и составе первичной газовой среды планеты.

Мы лишь только качественно можем представить состав первичной атмосферы, находившейся в равновесии с океанической водой, где главной массой были пары воды, а затем второстепенные компоненты — CH_4 , N_2 , NH_3 , CO_2 , CO , HCl , HF , He , Ar и др. Основная тенденция, которая при этом наблюдалась, заключалась в том, что процессы шли в направлении полного извлечения из атмосферы всех тех веществ, которые способны были хотя бы в слабой степени взаимодействовать с H_2O и породами земной коры — переходить в океанический раствор или донные отложения. И вторая тенденция — медленно развивавшееся во времени окисление всех продуктов атмосферы и гидросферы кислородом, который образовывался в небольших количествах, при фотохимических реакциях в атмосфере. Эта тенденция привела позже к полному изменению состава первичной атмосферы.

В атмосфере — океане существовал изменяющийся уровень содержания того или иного вещества (CH_4 , CO_2 , N_2 и т.д.), который мы могли бы оценить, если бы знали численно поступление указанных веществ в этот бассейн и скорость их вывода из него.

На этом фоне формируется первичный состав солевой массы океана. Параллельно с прибыванием воды, как мы видели, прибывали и газовые эманации. Параллельно с количеством H_2O росло количество солей в океане. Общая концентрация солей, вероятно, мало отличалась от современной, поскольку ювенильная вода сопровождалась летучими в тех же примерно отношениях, что и сейчас.

Несколько слов о проблеме постоянства или непостоянства соотношений между главными компонентами газовых эманаций вулканов во времени. Отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ или $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, или HF/HBr , или HCl/CH_4 и т.д. в газах вулканов сохранились, и сегодня мы имеем тот же состав, который, скажем, был около $4 \cdot 10^9$ лет назад. Наблюдающийся сегодня недостаток S на поверхности Земли против ожидаемого в этом процессе пока не объяснён. Высокое отношение Cl/Br (правда, по единичным определениям) в продуктах современных вулканов, несомненные изменения в содержании нейтральных газов (в силу их радиоактивного генезиса), наконец, изменение кинетики дегазации мантии в течение всей жизни планеты — все это заставляет думать, что соотношение в газовых продуктах вулканов во времени могло несколько изменяться. Первые «порции» этих эманаций, содержащие главным образом H_2O , были богаче всеми другими газами, отгоняемыми с H_2O , — HCl , HBr , S, NH_3 и т.д.

А теперь вернёмся к катионному составу солевой массы океана, его эволюции. Опять-таки качественно можно представить, что и катионный состав солевой массы океана был отличен от состава солевой массы современного океана. К тому же разрушению в далёком прошлом подвергались главным образом основные и ультраосновные породы. Они покрывали поверхность Земли и частично находились под водой. Разрушение их могло быть усиленным, так как огненно-жидкие лавы выливались под воду. Это не могло не сказаться на характере выноса из пород растворимых продуктов.

Преобладание Na над K в океанической воде было ещё большим, чем в современном океане. В основных и ультраосновных породах, которые были единственными на поверхности Земли и подвергались разрушению, Na было в десятки раз больше чем K, тогда как сейчас отношение Na/K на поверхности Земли близко к 1. Нужно было образоваться глинам, сланцам и, наконец, гранитам, чтобы создать в будущем концентрированный источник K^+ . Если накопление Na^+ в океане шло более или менее монотонно до установления какого-то обменного равновесия между сушей и океаном, то для интенсивного выноса K^+ в океан должна была пройти глубокая дифференциация горных пород в пределах земной коры. Источником Mg^{2+} были основные и ультраосновные породы материков и дна океана, значительно более богатые магнием, чем современные породы поверхности Земли, и в этом случае не требовалось глубокой дифференциации пород земной коры*. Можно представить, что вынос Mg^{2+} в океан по сравнению с другими ионами был более значительным, чем теперь. Особенности изменения содержания Mg^{2+} в карбонатных осадках морей с докембрия до наших дней как будто бы укрепляет нас в этом мнении (см. дальше — Mg).

Первичный субстрат, подвергшийся выветриванию, был благоприятен в смысле выноса значительных масс Ca^{2+} в океан кислыми дымами (базальты). Но основной механизм выноса Ca^{2+} , действующий сегодня, т.е. вынос Ca^{2+} в виде бикарбоната, не был главным. Поэтому воды океана не были насыщены CaCO_3 . Образование

* Средние содержания Mg (в %): в современных глинах — 1,3, а в базальтах — 4,5 и ультраосновных породах — до 30.

твёрдых карбонатов кальция отсутствовало, поскольку не было организмов. Вынос и накопление Ca^{2+} в океане до равновесных количеств росли во времени.

Содержание Sr^{2+} благодаря хорошей растворимости SrCO_3 и SrSO_4 все время росло (и относительно содержания Ca^{2+}). Это подтверждается и анализами известняков, раковин древних организмов и т.п.

Многие авторы, исходя из других представлений о происхождении H_2O на Земле (конденсация из «первичной» атмосферы), пытались графически представить изменения количества воды на поверхности Земли и её солевого состава [189].

Разрушение горных пород, их выветривание и процесс осадконакопления в океане имели на ранних этапах истории Земли весьма отличный характер по сравнению с современными процессами. Можно высказать гипотезу, что материки, возможно, временно были скрыты под водой вследствие менее высокого их положения относительно уровня океана. Однако геологическому моменту отвечает время повсеместного возникновения на континентах гранитного слоя вне геосинклинальных условий (около $3,0 \cdot 10^9$ лет назад) на базе переработанных осадков основного характера. Древнее этого времени на континентах граниты не фиксируются.

ОБРАЗОВАНИЕ БИОСФЕРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ В ОКЕАНЕ

По совокупности признаков можно считать, что переворот в составе атмосферы и океана произошёл на границе 2-1,5 млрд лет существования Земли, т.е. на границе катархея и архея. Несмотря на то что время почти стёрло непосредственные признаки этих событий, косвенные признаки сохранились в породах земной коры: карбонизированное органическое вещество, биогенные карбонаты, окисленные железные руды, джеспилиты и др., наконец, отпечатки простейших организмов, обнаруженные в древних осадочных породах с возрастом $2,0\text{--}2,7 \cdot 10^9$ лет. Очевидно, этому времени задолго предшествовали незаметные изменения на поверхности Земли в составе атмосферы и океана — постепенные изменения, по существу, восстановительных условий на более окислительные. Кислород не выдувался с вулканическими дымами, и единственным источником его являлись фотохимические реакции с H_2O , CO_2 в верхней атмосфере. Изучение этих реакций позволяет считать, что уровень содержания O_2 в атмосфере Земли в то время мог бы быть около 0,1 по сравнению с современной атмосферой, причём это верхний предел. Содержание N_2 было очень незначительным, и углерод, вероятно, находился преимущественно в виде CH_4 , CO , CO_2 .

Первые простейшие организмы появились в океанической воде, так как жизнь могла развиваться только будучи экранирована от крайнего ультрафиолетового излучения Солнца слоем океанической воды. Кислорода в атмосфере было ничтожно мало и озоновый экран отсутствовал.

Обычно предполагается, что первые простейшие организмы создавали в процессе эволюции путём многочисленных генераций все более и более сложные органические молекулы. Но необходимо заметить, что, по-видимому, биогенному синтезу предшествовал радиогенный и фотогенный способы образования на Земле сложных органических молекул. Иными словами, жизнь простейших организмов возникла на базе многочисленных и сложных органических соединений, находившихся уже в растворе океанической воды. В связи с этим я хочу напомнить, что в каменных метеоритах, особенно в так называемых углистых метеоритах, содержащих графит и битуминозное вещество, при исследованиях за последние годы была обнаружена серия сложных органических веществ — углеводы, жиры, аминокислоты, порфирины и другие азотсодержащие соединения [70]. Это вызвало представление о том, что это продукты биогенного синтеза. Но вместе с тем экспериментально было по-

казано, что при облучении α -, β - и γ -лучами, а также нейтронами, протонами и УФ-лучами смесей веществ, обычно возникающих на поверхности Земли в результате вулканических эксгаляций, а именно: H_2O , NH_3 , CH_4 , CO_2 , CO , H_2S , SO_2 и других, образуются все те органические вещества, которые были открыты в углистых метеоритах [32]. Средняя энергия и интенсивность космического излучения достаточно велики. Метеориты не защищены газовой оболочкой, и космическое излучение на них действует непосредственно, вызывая ядерные реакции, изменяя изотопные составы элементов метеоритов. Следовательно, происхождение всех названных выше сложных органических веществ в метеоритах имеет радиогенный или фотогенный характер, а не биогенный. Подобный синтез на самой Земле был возможен в прошлом либо при условии редуцированной атмосферы, либо в результате более мощного облучения солнечным и космическим излучением.

Во-первых, мы должны вспомнить, что N_2 и O_2 , составляющие в настоящее время основную массу атмосферы, — вторичного происхождения и возникли в результате деятельности фотосинтезирующих организмов. Во-вторых, можно видеть, что в геологической истории был момент, когда содержание N_2 и O_2 в атмосфере было очень мало, скажем 0,1 от содержания в современной атмосфере, и, следовательно, накануне образования биосферы, если так можно сказать, на Земле было «космическое окно». В этот переходный момент атмосфера была проницаема для облучения в гораздо большей степени, чем сейчас, и поэтому нельзя исключить возможность образования в атмосфере на огромной акватории океана под космической и ультрафиолетовой радиацией солнца сложных органических молекул из продуктов вулканических эманаций.

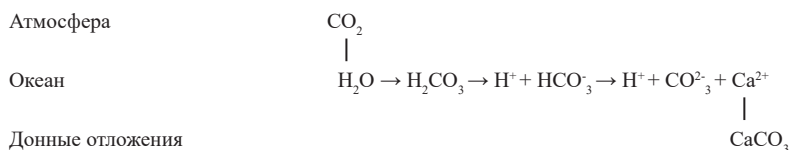
На этой базе под экраном в виде слоя воды океана развивались простейшие организмы с ферментативным механизмом питания. На континентах такая жизнь существовать не могла. Появление в растворе воды океана органических сложных соединений, а затем простейших организмов произвело первый глубокий переворот в составе океана и в процессах, происходивших в нём. Растворимость многих неорганических соединений, взвесей, стабилизировалась органическими соединениями. Изменился характер транспорта взвесей и солей в донные осадки. Толща океанической воды разделилась на слои — активный, средний, глубокий.

Появление органических веществ изменило геологические процессы, формирование солевой массы океана и донных отложений. Вскоре в архее вслед за появлением органического вещества, а затем анаэробной жизни произошёл следующий переворот в составе океанической воды и в океанических реакциях. В процессе эволюции простейших организмов случайно возникло восстановление H_2O с освождением в качестве отброса жизнедеятельности организмов свободного кислорода. Возникновение этого процесса всё изменило в равновесии атмосферы и океана и создало новую окислительную биосферу. Появление свободного O_2 привело к окислению $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$ и, следовательно, к стабилизации карбонат-бикарбонатной системы в океанической воде. CO_2 из атмосферы практически нацело был извлечён жизнью, и начали отлагаться биогенные карбонаты. Продукты серы — H_2S , SO_2 и другие перешли в SO_4^{2-} , изменив состав океанической воды. NH_4^+ , вероятно, был исчерпан организмами или окислен в элементарный азот. Таким биологическим путём создалась мощная современная азотно-кислородная атмосфера.

Накопление фотосинтетического кислорода в атмосфере привело к образованию озонового экрана, и стала возможна жизнь на суше. Ферментативный процесс дыхания у организмов сменился на механизм дыхания путём поглощения O_2 пигментами крови и т.д. Вместе с тем шёл процесс окисления многочисленных продуктов дегазации мантии: NH_3 , CH_4 , CO , S и Fe^{2+} , Mn^{2+} и т.д., появившихся на поверхности Земли в результате интенсивной деятельности подводного и надводного вулканиз-

ма. В результате окисления NH_3 появился свободный N_2 , который вместе с O_2 образовал постепенно мощную воздушную оболочку планеты, вследствие чего на Земле прекратился радиогенный и фотогенный синтез сложных органических соединений. Теперь они образовывались в океанической воде вследствие биогенного синтеза и за счёт распада тканей погибших организмов. Окисление соединений углерода CO , CH_4 и других увеличило содержание CO_2 в атмосфере и в воде океанов. Это привело к бикарбонат-карбонатному равновесию — буферу, обеспечивавшему стабильность состава воды океана, что чрезвычайно важно для жизни в океанической воде. Вместе с тем эта бикарбонаткарбонатная система, привела к образованию карбонатных скелетов организмов и осадков CaCO_3 (вместе с MgCO_3).

До образования биосферы главной причиной, регулирующей концентрацию водородных ионов в океанической воде, были сложный процесс разрушения алюмосиликатов кислыми дымами вулканов и вынос щелочных и щелочноземельных элементов в виде солей в раствор (см. стр. 57). Нейтрализация кислых дымов в океане происходила ещё на взвешах алюмосиликатных частиц. И когда они опускались на дно, кислотно-щелочное равновесие в них уже давно было достигнуто. Теперь, после образования азотно-кислородной атмосферы, возникло дополнительно много факторов, влияющих на pH океанического раствора, — усилилось образование CO_2 обычным путём, органическое вещество давало кислые и основные продукты, микроорганизмы редуцировали SO_4^{2-} и т.д. Наиболее сильным фактором оказалась буферная система карбонат-бикарбонатного равновесия:



С момента, когда океаническая вода оказалась насыщенной CaCO_3 , влияние равновесия с алюмосиликатами потеряло своё главное значение. Интенсивный обмен CO_2 на поверхности Земли при участии организмов не только стабилизировал активную реакцию воды океана, но и создал буфер, обеспечивающий эту стабильность pH океанической воды.

Наконец, окисление S , H_2S , SO_2 до сульфатов также изменило состав океанического раствора — океанический раствор стал по преимуществу хлоридно-сульфатным.

Появление жизни на континентах изменило процессы выветривания, которые под влиянием живого вещества, продуктов их жизнедеятельности, кислот, CO_2 приобрели значительную интенсивность. Характер выветривания изменился. Стратификация вод океана стала постоянной. В конце архея представители организмов всех главных классов уже встречаются в осадках. Фотосинтезирующие зелёные растения приводят к обороту почти всего кислорода атмосферы за 2000-3000 лет; CO_2 (при современном его содержании) — за 350-500 лет, а вся вода океана проходит через фотосинтезирующие растения в течение нескольких миллионов лет. Это значит, что биосфера стала одной из динамических оболочек земного шара.

Можно сказать, что на границе катархея и архея, т.е. около $3,5 \cdot 10^9$ лет назад, изменился состав атмосферы, изменился состав пород земной коры, преимущественно подвергшихся разрушению, изменился состав континентального речного сброса и изменился характер донных отложений.

РАДИОАКТИВНЫЕ И СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

В настоящее время в природных процессах мы должны считаться не только с химическими, но и с изотопными равновесиями. Если общие законы химических равновесий не требуют объяснения, то в отношении изотопных равновесий автор считал правильным сказать предварительно несколько слов.

Различие в химических свойствах изотопов обнаружилось при более прецизионных методах их определения. А вскоре было обнаружено и фракционирование изотопов в природных процессах, особенно стабильных изотопов. В настоящее время известно около 1300 изотопов, естественных или полученных искусственно. Использование изотопов при решении геологических проблем, связанных с историей океана, уже дало ряд интересных фактов, и можно быть уверенным, что в дальнейшем изотопные исследования дадут ещё более обширную и глубокую информацию о процессах, которые создали гидросферу.

Сильнорadioактивные семейства элементов

Находящиеся в природе ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и, возможно, ^{237}Np в результате радиоактивного распада дают плеяду дочерних радиоактивных и нерадиоактивных продуктов. Их распределение в океане и миграция представляют исключительный интерес, и мы посвящаем им специальный раздел. Но ни здесь, ни дальше мы не рассматриваем распределение и миграцию радиоактивных изотопов, образовавшихся на поверхности Земли в результате взрывов атомных и водородных бомб (деления U , Pu , водородного синтеза). Это обстоятельство временное. С прекращением взрывов атомных бомб радиоактивные осколки вскоре распадутся (кроме долгоживущих изотопов ^{230}Pu , ^{237}Np и др.), а $T/2$ суммы радиоактивных осколков в среднем около 300 лет. Но поскольку человек овладел ядерной реакцией деления, и работает над овладением ядерной реакцией водородного синтеза, и получает далёкие трансурановые элементы, продукты этих ядерных превращений будут накапливаться на Земле (например, на атомных электростанциях и т.п.), особенно в связи со стремлением человека использовать эти процессы в индустрии. Таким образом, в самом конце XIX столетия было положено начало изменению химического и изотопного состава планеты. С этим придётся считаться нашим потомкам. О проблеме сброса и захоронения радиоактивных осколков нужно писать отдельно.

Слаборadioактивные изотопы

Кроме многочисленных дочерних продуктов у больших радиоактивных семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{237}Np , о которых мы упоминали выше, в природе известен ряд других коротких цепочек, скорее радиоактивных пар, которые при изучении истории океана приобретают все большее значение (табл. 4).

Наибольший успех в смысле научного использования этих радиоактивных и радиогенных природных изотопов был получен в области определения абсолютного возраста, процессов образования отдельных фаз, минералов, пород, как это достаточно известно по парам $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$; $^{206}\text{Pb} - ^{207}\text{Pb}$, $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$, $^{187}\text{Re} - ^{187}\text{Os}$ и др. В истории океана отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морских карбонатах и т.п. ещё откроют много нового. Удалось объяснить происхождение Ar в атмосфере и океане. Наконец, биологическая роль естественного радиоактивного фона, и в частности для морских организмов, не может быть игнорирована в науке. Примером может быть вопрос о том, влияет ли на организмы естественная радиоактивность, хотя бы ^{40}K , пропорционально её концентрации или существует какой-то порог. На это нет безусловного ответа.

Таблица 4
Слаборадиоактивные изотопы

Изо- топ	Реакция	Продукт превращения	T/2, лет	Распро- стране- ния, %	Изо- топ	Реакция	Продукт превращения	T/2, лет	Распро- стране- ния, %
^{40}K	(89,0 %) β^- K(10,95)	^{40}Ca ^{40}Ar	$1,31 \cdot 10^9$	0,1119	^{147}Sm	α	^{143}Nd	$1,25 \cdot 10^4$	15,07
					^{176}Lu	β^-	^{176}Hf	$2,4 \cdot 10^4$	2,60
^{50}V	K	^{50}Ti	$4 \cdot 10^{14}$	0,25	^{180}Ta	β^-	^{180}W	$>10^{12}$	0,0123
^{87}Rb	β^-	^{87}Sr	$5 \cdot 10^{10}$	27,85	^{180}W	α	—	Долго- живущий	—
^{115}In	β^-	^{115}Sn	$6 \cdot 10^{14}$	95,77	^{187}Re	β^-	^{187}Os	$8 \cdot 10^{10}$	62,93
^{138}La	$\sim(30\%) \beta^-$ K($\sim 70\%$)	^{138}Ce	$1 \cdot 10^{11}$	0,089	^{190}Pt	α	^{186}Os	$5,9 \cdot 10^4$	0,0127
^{142}Ce	α	^{138}Ba	$\sim 5,1 \cdot 10^{15}$	11,07	^{192}Pt	α	^{188}Os	10^{15}	0,78
^{144}Nd	α	^{140}Ce	$2,2 \cdot 10^{15}$	23,87	^{209}Bi	α	^{205}Tl	$>2 \cdot 10^{18}$	100

Изотопы, образующиеся в результате действия α -, β -, γ -излучений радиоактивных элементов на лёгкие атомы

Большое разнообразие продуктов в исчезающе малых количествах возникает или в результате существования в горных породах Земли слабого нейтронного поля, или в результате сочетания в минералах таких элементов, как U и Th, с лёгкими ядрами Be, Li, F, B и другими, и возникновения реакций по типу (n, a), (a, n) и т.д., которые имеют большие сечения, или, наконец, спонтанного деления U и Th, деления ^{235}U на нейтронах и т.п. Все эти реакции порождают различные изотопы. Наибольшее значение может приобрести образование изотопов нейтральных газов Ar, Ne и др. Эти процессы идут в донных отложениях океана, но пока что о них судят лишь по аналогии.

Радиоактивные изотопы, образующиеся в атмосфере под воздействием космического облучения

В атмосфере на высоте 5—15 км под ударами n, p , мезонов космического происхождения возникают ядерные реакции с ядрами атмосферных газов, главным образом N_2 , O_2 , Ar, в результате чего образуются новые радиоактивные изотопы. Возможно, на разных широтах интенсивность их образования различна. Вновь образованные атомы, как правило, немедленно вступают в соединения с O_2 — BeO , T_2O . Кроме указанных в табл. 5 изотопов, в результате встреч p с ядрами ^{40}Ar возникают процессы так называемого скалывания, которыми порождается плеяда радиоактивных короткоживущих изотопов ^{32}P , ^{33}P , ^{35}S , ^{22}Na и др. Затем реакции с O_2 дают стабильные изотопы ^{13}C и др. Как мы уже видели, закономерности распределения всех этих новых атомов используются и в океанологии и в геохимии — T использован в качестве индикатора глобального обмена воды на поверхности [135, 540], ^3He — для распознавания происхождения газов на поверхности Земли, а ^{10}Be — для определения скорости отложений донных осадков океана. Значение ^{14}C для определения возраста объектов до 50 тыс лет исключительное. Нам удалось определить возраст последнего прорыва босфорских солёных вод в Чёрное море. По радио-

углероду CO_2 , растворенного в океанической коре, стремятся определить возраст глубоких слоёв воды и время их циркуляции. С биологическими целями ^{14}C был использован для определения продукции планктона и т.п., и, кроме того, он может быть использован в качестве радиоактивной метки для изучения многих процессов, текущих в океане [161, 40].

Таблица 5
Радиоактивные изотопы, образующиеся в атмосфере
под воздействием космического излучения

Изо- топ	Реакция	T/2	Излу- чение	Изо- топ	Реакция	T/2	Излу- чение
^3T	$^{14}\text{N}(n, t) ^3\text{T}$	12,262 лет	β^-	^{22}Na	$^{40}\text{Ar}(p, sp) ^{22}\text{Na}$	2,58 года	β^+, K_g
^7Be	$^{14}\text{N}(p, 2\alpha) ^7\text{Be}$	53,61 дней	K	^{32}P	$^{40}\text{Ar}(p, sp) ^{32}\text{P}$	14,22 дня	β^-
^{10}Be	$^{14}\text{N}(n, p\alpha) ^{10}\text{Be}$	} 2,5 · 10 ⁶ лет	β^-	^{33}P	$^{40}\text{Ar}(p, sp) ^{33}\text{P}$	24,4 дня	β^-
^{10}Be	$^{14}\text{N}(n, 3p\ 2n) ^{10}\text{Be}$			^{35}S	$^{40}\text{Ar}(p, sp) ^{35}\text{S}$	87 дней	β^-
^{14}C	$^{14}\text{N}(n, p) ^{14}\text{C}$	5568 лет	β^-	^{34}Cl	$^{40}\text{Ar}(\mu^-, nv) ^{34}\text{Cl}$	55,5 минут	β^-

Стабильные изотопы

При ближайшем изучении изотопного состава ряда элементов, особенно лёгких — H, C, O, S и других, в водах, породах, организмах выяснилось, что он варьирует. В лабораторных условиях известны многие способы фракционирования изотопных смесей. В геохимических условиях также происходит фракционирование изотопов. Можно различать два вида изотопных реакций, идущих в природных геохимических процессах — изотопное фракционирование в равновесных процессах (собственно изотопные равновесия) и изотопное фракционирование в необратимых направленных процессах (так называемый кинетический изотопный эффект).

Вследствие кинетического различия в поведении любой пары изотопных молекул природные процессы, имеющие статистический характер, как правило, будут вызывать небольшие изменения изотопного состава участвующих в нём элементов в отдельных областях и фазах процессов. Более лёгкие изотопные молекулы вследствие большей подвижности — поступательной, колебательной, вращательной — имеют большие кинетические преимущества по сравнению с такими же молекулами с тяжёлыми изотопами.

Равновесные изотопные процессы занимают большое место в природных условиях, где изотопный обмен идёт и в гомогенных средах — водной, газовой, и в гетерогенных условиях, например, изотопный обмен между твёрдым и жидким. В этих процессах характерно устойчивое кинетическое равновесие между реагирующим веществом и продуктами реакции, например*:



Длительность природных химических равновесий вполне достаточна для завершения полного изотопного обмена.

Константу равновесия (K) реакции изотопного обмена только что приведённого типа можно вычислить из уравнения

$$K = (\overset{x}{Q}_{A_2}/\overset{x}{Q}_{A_1})^a / (\overset{x}{Q}_{B_2}/\overset{x}{Q}_{B_1})^b,$$

* x обозначены обменивающиеся атомы.

где Q — статистическая сумма, рассчитываемая с помощью методов статистической термодинамики; A и B — молекулы, имеющие один и тот же элемент в качестве общего составляющего; a и b — число молекул, участвующих в реакции.

Реакция изотопного обмена не может быть охарактеризована только одиноким значением константы равновесия. Для геохимического применения необходимо также знание температурной зависимости этой константы и темпов протекания этой реакции при разных температурах. При очень высоких температурах обменные изотопные равновесия устанавливаются очень быстро и приводят к равномерному распределению изотопов во всех соединениях, участвующих в обмене, т.е. фракционирование в равновесных процессах при возрастающих температурах стремится к нулю, а при низких — может быть достигнуто наибольшее разделение изотопов в равновесном обмене. Поэтому в равновесии



изотопный состав карбоната кальция (твёрдой фазы) есть функция температуры среды реакции. На этом основано определение палеотемператур воды древних морей. В природных условиях эта реакция течёт в водной среде в момент образования карбоната скелетов, но обмен между кислородом твёрдой фазы CaCO_3 и кислородом окружающей среды — H_2O , растворенного O_2 и CO_2 — практически не идёт. Знание обмена изотопами между твёрдым, жидким и газообразным веществами при изотопных анализах обязательно.

Как уже указывалось, в природе идут направленные, необратимые изотопные реакции. Эти неравновесные процессы могут идти или в условиях полного истощения реагирующих веществ (локальные системы) или в среде с практически неограниченными запасами реагирующих компонентов. Обычно начальные продукты реакции должны обогащаться лёгкими изотопами. Примером первого случая может быть локальное изменение изотопного состава растворенного кислорода в глубоких слоях океанической воды, где вследствие преимущественного поглощения при биохимических реакциях дыхания, окисления, тления и т.п. потребляется лёгкий кислород ^{16}O [28]. Происходит местное утяжеление остаточного растворенного кислорода океанической воды $\delta^{18}\text{O}$ ‰. В сумме эти процессы имеют, конечно, глобальное значение. Можно думать, что если бы мы знали годовой расход кислорода в воде океана, то могли бы оценить скорость водообмена в глубоких областях океана, исходя из гидрологической уравниваемости процесса потребления кислорода и изотопного обогащения ^{18}O : уменьшение остатка растворенного кислорода и увеличение его $\delta^{18}\text{O}$ компенсируются водообменом и вентиляцией.

Другой случай необратимых процессов имеет большую распространённость — необратимые изотопные процессы, в которых запасы реагирующих веществ практически неисчерпаемы. Примером их может быть утяжеление в отношении D и ^{18}O океанической воды вследствие испарения с поверхности океана и направленного потока с парами воды преимущественно лёгких молекул H_2^{16}O и др. (этот процесс фракционирования изотопов H_2O особенно заметно идёт в экваториальной области вследствие интенсивного испарения воды). Точно такой же эффект наблюдается при процессе фотосинтеза, когда из CO_2 преимущественно отбирается $^{12}\text{CO}_2$. Изотопные отношения H/D в океанической воде устанавливаются в зависимости от двух основных процессов — обогащения океанической воды молекулами D_2O за счёт испарения океанической воды и разбавления океанической воды метеорными осадками, содержащими пониженные количества D по сравнению с океанической водой. Эти процессы коррелируются в зависимости от широты местности, как это показано в схеме, которую мы приводим по Редфилду [426] (рис. 6).

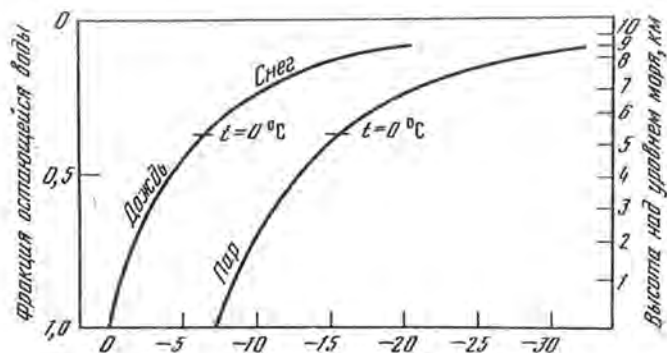


Рис. 6. Относительная концентрация дейтерия (по абсциссе) в водяном паре и продуктах его конденсации

Это конденсация является функцией доли воды, остающейся в атмосфере, и высоты, на которой имеет место конденсация. Предполагают, что пар образуется в результате равновесной дистилляции ($D = 0$) с поверхности моря при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, а осаждение происходит путем псевдоадиабатического охлаждения по мере того, как воздух поднимается

Правда, в природе трудно разделить эти необратимые процессы — локальные и с неограниченными запасами. Но в каждом из них будет наблюдаться определённая степень обогащения продуктов в зависимости от масштаба и коэффициента фракционирования в этом процессе. Температурная зависимость изотопного эффекта при обоих типах направленных процессов в общем разделении изотопов увеличивается при понижении температуры и уменьшается при её повышении, приближаясь к минимальному высокотемпературному пределу. Следовательно, даже в области повышенных температур изотопное разделение обнаруживается в этих направленных необратимых процессах. В этом отличие направленных изотопных процессов от равновесных.

В океане, как мы увидим дальше, в водном растворе при обмене с газовой фазой, твёрдой фазой взвесей, илов и т.п., наконец, при биогеохимических процессах идёт большое число изотопных обменных реакций, приводящих к фракционированию изотопов, особенно легких элементов — H, C, O, S и др. Таково, например, разделение изотопов Mg в процессе доломитообразования, разделение изотопов N и O_2 при образовании льда и т.п. Нет необходимости это повторять. Значение геохимии стабильных изотопов для понимания процессов, текущих в океане, с каждым годом усиливается, открываются новые страницы истории океана.

ГЛАВНЫЕ ИОНЫ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Ежегодно в наше время с поверхности океана испаряется около 450 тыс км³ воды, а с суши сбрасывается всеми реками мира в океан 36 тыс км³ воды, которая несёт, в свою очередь, 16 000 млн т твёрдого вещества в виде взвесей и растворённых в ней веществ. Только ионный сток составляет около 2543 млн т из этого сброса. Все эти вещества, приносимые реками, распределяются между толщей океанической воды и донными отложениями океанов, частично они потребляются организмами моря и частично возвращаются обратно на континент через испарение в атмосферу. В Мировом океане накопилось $5 \cdot 10^{22}$ г солей (не считая взвесей). Формирование состава солевой массы океана определяется, как мы уже видели,

в первую очередь растворимостью привносимых солей и регулируется равновесиями между этим составом, атмосферой и осадками дна.

Избыток катионов над суммой сильных анионов, равный 0,00238 экв/кг H_2O , называют щелочностью воды, или щелочным резервом. Щелочной резерв в океане в известной степени меняется и зависит от температуры, солёности и pH. Из данных по эквивалентам ионов состава солевой массы океана (табл. 6) видно, что количество эквивалентов катионов несколько больше, чем анионов сильных кислот.

Таблица 6
Главные ионы океанической воды
(на 1 кг океанической воды при S 35,00 ‰; Cl = 19,375 ‰
в пересчёте С.В. Бруевича [112])

Компонент	Количество, г	Эквивалент	Компонент	Количество, г	Эквивалент
К а т и о н ы			А н и о н ы		
Na ⁺	10,7638	0,46806	Cl ⁻	19,3534	0,54582
Mg ²⁺	1,2970	0,10666	SO ₄ ²⁻	2,7007	0,05623
Ca ²⁺	0,4080	0,02035	HCO ₃ ²⁻	0,1427	0,00234
K ⁺	0,3875	0,00991	Br ⁻	(0,0702)	(0,00234)
Sr ²⁺	0,0136*	0,00031	F ⁻	0,0659	0,00083
			H ₃ BO ₃	0,0013	0,00007
				0,0265	—
С у м м а	—	0,60529	С у м м а	—	0,60529

* В настоящее время содержание Sr в океанической воде принимается равным $8 \cdot 10^{-4}$ ‰.

Это значит, что при формировании солевого состава океана постоянно существовали условия некоторого преобладания катионов, их избытка по сравнению с сильными кислотами — HCl, SO₄²⁻ и другими, недостаток которых частично компенсировался слабыми кислотами, такими, как HCO₃⁻, H₃BO₃. Иначе говоря, щелочей и щелочноземельных элементов потенциально на поверхности Земли всегда было заключено в горных породах больше, чем количества элементов-анионов, поступавших главным образом с вулканическими дымами на поверхности Земли. К тому же в далёком прошлом, как мы увидим ниже, например, CO₂ на поверхности Земли и в океанической воде было меньше, чем теперь, т.е. сильные основания и сильные кислоты обуславливали основной фон активной реакции раствора океана — концентрацию водородных ионов в океанической воде. Сумма веществ, находившихся в виде ионов, составляет 99,9 % всей солевой массы океана. Ионная сила раствора океанической воды 0,65 μ. Условно принято называть солёностью всю сумму солей (их массу в граммах), растворённых в 1000 г океанической воды. Известна зависимость солёности и хлорности: S ‰ = 1,80655 Cl ‰. Солёность воды океана имеет известную флуктуацию. В полярных областях происходит некоторое опреснение поверхностных вод (до глубин 50—100 м). В приполярных областях опреснение меньше, но оно больше проникает в глубь океана. В притропических областях высокая солёность у поверхности сочетается с прослоями опреснённой воды. В экваториальной области несколько минимумов солёности в большом слое воды.

Но ещё Форххаммер [236] отметил постоянство отношения между главными ионами в океаническом растворе: $\text{Cl}/\text{SO}_4^{2-}$; $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ и др. Это постоянство отношений главных ионов сохраняется как в областях с быстрым испарением воды океана, так и в прибрежных районах большого разбавления пресными водами. Это указывает на стабильность ионного состава воды современного океана. За исключением Ca^{2+} или, точнее, CaCO_3 , в отношении всех других солей главных ионов океаническая вода в целом не насыщена. Локально могут возникнуть пересыщения солями, например, SrCO_3 , BaSO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Но об этом ниже.

Первичным источником всех главных катионов океанической воды являются изверженные горные породы, в результате выветривания которых эти ионы поступали в океанический раствор. При разрушении горных пород эти элементы не полностью извлекаются в воду. Опыты и расчёты показывают, что в результате в природные воды поступает только некоторая их часть. Пример приведён в табл. 7.

Таблица 7
Изменение состава породы при разложении базальта, мас. %

Компонент	Неизменённые траппы (базальты)	Пестроцветные глины	Компонент	Неизменённые траппы (базальты)	Пестроцветные глины
SiO_2	47,64	33,02	CaO	10,17	0,75
TiO_2	1,75	2,36	Na_2O	2,02	0,03
Al_2O_3	15,71	27,80	K_2O	0,57	0,00
Fe_2O_3	2,51	21,12	H_2O^+	—	—
FeO	10,48	0,71	H_2O^-	—	—
MnO	0,02	0,27	CO_2	0,37	—
MgO	7,59	1,28			

Естественно, в зависимости от петрографического и химического состава пород суши в области дренирования реками состав солей водных потоков будет различаться. Кроме того, количество солей зависит от размеров этой области дренирования. В наше время происходят значительный вынос переотложенных солей, разрушение осадочных пород и, наконец, изверженных пород суши. Опережая несколько изложение, можно сказать, что при разрушении основных пород — базальтов в раствор больше переходит Mg, Ca, чем при выветривании гранитов. Иными словами, в далёком прошлом воды стока могли иметь несколько иной характер. Если мы посмотрим общий состав солей, которые выносятся в океан, то увидим своеобразие современного выветривания.

Ионный сток с континентов составляет 2543 млн т веществ в год всеми реками мира, т.е. всего 1/5 массы веществ, образовавшихся при денудации и эрозии материков и сносимых в океан. Состав ионного стока рек СССР и США в качестве примера представлен ниже (табл. 8).

Ионный сброс прекрасно показывает, что происходит выветривание осадочного чехла пород — вынос значительного количества Cl из областей засоления, сульфатов (растворение гипса и т.п.), карбонатов. Можно сделать предварительный вывод, что ионный сток с континентов за большое геологическое время претерпевал изменения. Действительно, состав воды, которая течёт по базальтам и разрушает

их, иной, чем состав воды, которая течёт по гранитам. Как мы увидим, многие соли K, Na, Ca, Mg, Cl, HCO_3^- , SO_4^{2-} и др. в какой-то части вследствие трансгрессии и регрессии моря неоднократно возвращались на континент. Поэтому их называют циклическими солями.

Таблица 8
Ионный состав материкового стока в океан*

Средний состав	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^{+**}$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl	Сумма
Мг/л	13,9	3,3	6,1	47,6	11,9	6,4	89,2
Сухого остатка, %	15,6	3,7	6,8	53,4	13,3	7,2	100
Мг/экв/л	0,694	0,271	0,244	0,78	0,248	0,181	2,418
Эквивалент-проценты	28,7	11,2	10,1	32,3	10,2	7,5	100
Ежегодный вынос в океан, млн т	494	117	217	1692	423	228	3171***

* По О.А. Алекину [1]. Состав материкового стока принят как среднее между средними составами речного стока с территории Северной Америки (по данным Ливингстона [261]) и по СССР (по данным О.А. Алекина). Общее количество растворенных веществ, выносимых ежегодно с материка, мы принимаем 2543 млн т.

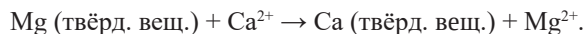
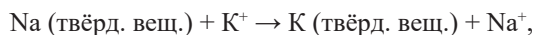
** Отношение Na/K в речных водах равно 3.

*** Если HCO_3^- выразить через CO_3^{2-} , то вынос в океан составит 2310 млн т.

Между ионным составом океанической воды, осадками дна, коллоидами и взвесями (главным образом разрушенными алюмосиликатами, аутигенными минералами и др.) устанавливаются подвижные равновесия, к чему мы вернёмся позже.

Катионы

Натрий. Na^+ и другие катионы могли поступать в океанический раствор непосредственно из вулканических пород, изливавшихся в разное время из тысяч вулканических кратеров на дне океана и разрушавшихся под давлением кислых дымов (растворов) подводной вулканической деятельности. Наиболее интенсивная подводная вулканическая деятельность относится к докембрию. Пай Na^+ и других катионов, внесённых в воду океана таким путём, нам неизвестен. Океаническая вода обогащалась Na и Mg, так как шёл ионный обмен с глинами, алюмосиликатами по равновесию (смещённому вправо):



Na^+ , как мы видели, больше других ионов извлекается из изверженных пород при их разрушении: приблизительно 2/3 среднего содержания Na в этих породах (табл. 9).

В настоящее время в океанической воде содержится 10,77 % г/л Na. Во всем объёме воды океана ($1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$) всего $1,53 \cdot 10^{22} \text{ г Na}$ плюс $0,2 \cdot 10^{22} \text{ г Na}$, захороненного в иловой воде океана. Итого около $1,73 \cdot 10^{22} \text{ г Na}$ во всем океане. Полагая, что было извлечено 2/3 Na из пород, и что породы в среднем содержали 2 % Na, можно найти, что это отвечает минимуму количества всех разрушенных изверженных горных пород $1,5 \cdot 10^{24} \text{ г}$. Это можно рассматривать как минимальное количе-

ство разрушившихся первичных изверженных горных пород, эквивалентное только Na^+ современной солевой массы океана. И это количество Na^+ , содержащееся в воде океана, могло бы быть вынесено при современном стоке с континентов в течение лишь 80 млн лет:

$$\frac{1,7 \cdot 10^{22} \text{ г Na, находящегося в воде океана}}{2 \cdot 10^{14} \text{ г Na, ежегодный привнос в океан}} \approx 85 \cdot 10^6.$$

Следовательно, «содовый» возраст океана будет около $1 \cdot 10^8$ лет. Однако это не так. Во-первых, в течение геологической истории на поверхности Земли Na^+ , как и другие ионы, не только сносился с материков в океан, но и возвращался обратно на сушу при трансгрессии и образовывал пласты, а затем и штоки солей на континентах при регрессии моря. Достаточно сказать, что примерно 1/2 всего количества Na, участвующего в речном стоке, за год возвращается через атмосферу с брызгами океанической воды на сушу. Ливингстон [360] даёт следующую количественную картину цикла Na с кембрия в системе континент—океан:

Вынесено реками в океан	$119,4 \cdot 10^{21} \text{ г}$
Возвращено через атмосферу на сушу	$55,2 \cdot 10^{21} \text{ г}$
Осталось в океане	$64,2 \cdot 10^{21} \text{ г}$

а в самом океане:

Растворилось в воде океанов	$14,1 \cdot 10^{21} \text{ г}$
Ушло в пелагические осадки	$5,1 \cdot 10^{21} \text{ г}$
Ушло в остальные осадки океана	$5,4 \cdot 10^{21} \text{ г}$
В с е г о :	$24,6 \cdot 10^{21} \text{ г}$

Этот процесс распределения Na между океаном и континентом шёл в обе стороны с различной тенденцией во времени. Интенсивность этого обмена была в разное время разной. Во-первых, на материках в виде только засоленных осадочных пород, штоков и отложений галита и других солей (т.е. без Na, рассеянного в породах) находится, вероятно, до 10% всего количества Na, содержащегося ныне в растворе океанической воды. Во-вторых, очевидно, что какое-то значительное количество Na было ассимилировано в процессе метаморфизма осадочных пород, в процессах гранитизации и в магматических процессах. Это не поддаётся простым расчётам. В океане на дне под водой находятся рыхлые осадки, заключающие значительные количества Na. Только пелагические осадки содержат $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ г Na}$, а все другие морские осадки $\sim 5,4 \cdot 10^{21} \text{ г Na}^*$. Но под рыхлыми осадками донных отложений океана находится, как сейчас выясняется, ещё более мощный слой «сланцеобразных» пород дна океана — второй сейсмический слой пород (см. дальше), который также ассимилировал какое-то заметное количество Na из раствора океана. Вероятно, общее количество Na, выделенного из первичных пород, нужно почти удвоить. Иными словами, тот тривиальный расчёт, который мы привели выше, не может служить мерой времени образования океана. Геохимия Na значительно сложнее, и процесс не развивается только в одном направлении. Ниже мы вернёмся к определению возраста океана. Высокая концентрация Na^+ в океаническом растворе вызывает, как мы уже видели, ионнообменные реакции со взвесями, коллоидами,

* Обычно при расчётах принимают, что из породы, содержащей 2 % Na (базальты), был извлечён при разрушении 1 % Na, т.е. 50 %. Мы считали, что извлекалось больше: по нашим данным [29], в среднем в осадках всей Русской платформы содержалось только 0,66 % Na.

находящимися в воде, глинистыми осадками дна. Речные воды несут взвешенные частицы, на которых сорбировались ионы, в особенности Ca^{2+} , что характерно для взвесей вод суши. В океанических и морских водах Na^+ , по закону действующих масс, вытесняет Ca^{2+} . Поэтому по отношению $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ в растворе и $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, находящихся в адсорбированном состоянии на глинистых частицах донных отложений на разных глубинах, можно определить состав придонной воды, которая стояла над ними.

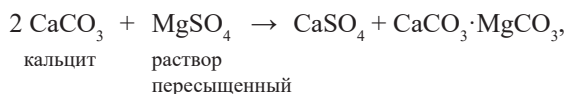
Таблица 9
Среднее содержание щелочей и щелочноземельных элементов в породах, %

Породы	Na	K	Mg	Ca	Sr
Базальты	1,94	0,83	4,5	6,72	0,044
Граниты	2,77	3,34	0,56	1,58	0,030
Осадочные породы (глины, сланцы)	0,66	2,28	1,34	2,53	0,045

Калий. Если отношение K/Na в породах изверженного ряда близко к 1, а в реках — 0,4, то в океанической воде это отношение равно 0,036. Поступление K в океанический раствор во многом отличалось от характера поступления Na . Во-первых, потому, что первичные (примитивные) базальты (океанической коры) очень бедны K (см. дальше) — содержание K в них около 0,1 %, тогда как Na — около 2,0 %. При этом извлекается в раствор из породы до 70 % Na и только лишь приблизительно половина K . Следовательно, более интенсивное поступление K в океан наступило в результате более поздней дифференциации пород в земной коре — образования богатых K горных пород, покрывающих континенты (например, гранитов), и их последующего разрушения. K^+ поглощается на суше глинистыми и слюдястыми минералами осадочных пород и почв, имеющими сложные кристаллические решётки — монтмориллонитом, иллитом, глауконитом, слюдами, хризотилом и др. В начале взаимодействия между породами и растворами K сорбируется в легко обменной форме, а затем прочно входит в кристаллическую решётку этих слоистых минералов. Те же равновесия устанавливаются и в океане между раствором океана и донными осадками поглощающими K . К тому же K значительно более поглощается наземной растительностью, так же как и растениями моря, чем Na . Все это ведёт в результате к уменьшению сброса K речными водами в океан. Отношения K/Rb и K/Cs в океанической воде благодаря ещё большей сорбции глинами больших ионов Rb^+ и Cs^+ несколько иные, чем на суше (см. Rb , Cs), т.е. организмы моря адаптировались к несколько иным отношения K/Rb и K/Cs , чем это имеет место на суше. Наконец, нужно отметить, что K имеет радиоактивный изотоп ^{40}K , количество которого $5 \cdot 10^9$ лет назад в природном калии было около 2 % вместо имеющегося сегодня 0,12 %. Это был один из основных генераторов тепла в Земле.

Магний. Магний в ряду катионов занимает второе место по концентрации в океанической воде. Он извлекается из пород и сбрасывается реками в океан в большем количестве, чем, например, K^+ . Многие его соли легко растворимы. Сорбированный на глинистых частицах Mg^{2+} в реках замещается Ca^{2+} . В океане сорбированный на взвесах Mg^{2+} замещается Ca^{2+} . В речных водах, сбрасываемых ныне с континентов, отношение $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ близко к 1, что характерно лишь для современного этапа. При разрушении преимущественно базальтов (что имело место в ранние периоды геологической истории Земли) количество сбрасываемого Mg должно было бы быть

заметно больше. Поэтому нужно думать, что основная масса Mg поступила в океан в более раннее время. Иными словами, отношение Mg/Na в речном стоке (ныне близком к 1) в прошлом, можно думать, было заметно выше. Вместе с тем и вынос Mg из океанической воды на континент в прошлом был более интенсивным. Вынос Mg из океанической воды в осадки связан с двумя главными процессами: 1) образованием доломитов и 2) захватом Mg в скелетные части морских организмов. Доломиты обычно ассоциируются с кальцитом, но не с арагонитом. Образование доломитов связано с неглубокими морями, с процессами их испарения, сгущения их вод, возникновения пересыщенных растворов. Образование пластов доломитов в этом процессе идёт по реакции замещения твёрдого CaCO_3



т.е. обмена между CaCO_3 и ионами пересыщенных растворов. Вероятно, в этом процессе участвуют две формы Mg^{2+} . С этим связано и изотопное фракционирование Mg, так как Mg из доломитов отличается изменением отношения $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ (нормально 7,43, в доломитах — 7,55). Параллельно этому при образовании таким путём доломита идёт фракционирование изотопов кислорода и отчасти углерода: обогащение доломита ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = 5\%$), по сравнению с исходными кальцитами, и в меньшей степени — ^{13}C . Это указывает на то, что образование доломита идёт из морских рассолов вследствие испарения нормального моря при низких температурах. Сгущенные природные растворы морского происхождения содержат несколько больше ^{18}O и ^{13}C . Подобный процесс замещения идёт и в океане на атоллах ниже уровня воды. В этом процессе происходит выигрыш в объёме, поскольку объём структурной ячейки доломита меньше объёма $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$. Таким образом, не садка доломитов обусловила появление доломитов, хотя доломит в виде порошка был найден в донных осадках, например, Каспийского моря, континентальных озёрах. В содовых и сульфатных озёрах также в качестве первой солеобразующей фазы выпадает доломит. Известны тонкозернистые, так называемые первичные древние доломиты. Образование доломитов непосредственно из нормальной морской воды путём осаждения доломитовой молекулы требует ещё наблюдений. Можно думать, что изотопия Mg здесь может указывать на условия их генезиса [424 и др.]. Как хорошо известно, в докембрии, в раннем протерозое, многократно и особенно интенсивно образовывались доломиты. Эти времена часто называют доломитными эпохами. В пересыщенных растворах Ca выпадал в виде $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Весьма вероятно, что и вынос Mg^{2+} в моря и океаны в эти эпохи был более значителен [37], что в общем должно было благоприятствовать образованию доломитов, поскольку отношение Mg/Ca было высоким. В свое время мы показали на основе изучения состава карбонатных пород платформы (от докембрия до современных) общий ход изменения среднего содержания в них Ca и Mg: в докембрийских известняках в среднем содержалось 12,6 % Mg, а в современных — 1,0 % Mg [37]. Этот эффект при объяснении его вызывает единственное сомнение — не является ли он результатом последующего изменения, метасоматоза? Но и в этом случае тенденция та же. Другой процесс выноса Mg^{2+} из воды океана — захват Mg^{2+} молекулой кальцита известковых скелетов морских организмов — водорослей *Lithothamnium*, кораллов, *Echinodermata*, *Mollusca*, фораминифер и многих других [518]. Причём карбонатные скелеты организмов, обитающих в тёплых экваториальных водах, содержат больше Mg, чем скелеты тех же или близких к ним видов, обитающих в холодных водах океана. Это связано с тем, что при более высокой температуре воды скорость образования твёрдого карбоната Ca больше. Присутствие Mg^{2+} во мно-

го раз убыстрят этот процесс образования осадков. Благодаря этой быстрой реакции в тропиках захватываются относительно большие количества Mg^{2+} в карбонатные скелеты организмов из маточного раствора. Известно нахождение брусита $Mg(OH)_2$ в скелетах морских водорослей (*Goniolithon*) [529]. Возникает чрезвычайно интересный вопрос о взаимосвязи видообразования с содержанием Mg в скелете организмов и зависимости от широты местности их обитания.

Кальций. Содержание Ca^{2+} в океанической воде регулируется привносом Ca^{2+} речным стоком, содержанием в атмосфере и океане CO_2 и, следовательно, pH воды, температурой воды и влиянием органического мира. Ca^{2+} выносятся реками главным образом в виде взвеси карбонатов, сульфатов и в виде бикарбоната $Ca(HCO_3)_2$ в растворенном состоянии. Поэтому карбонат-бикарбонатное равновесие в океане, режим CO_2 и температура воды определяют области недосыщения воды океана и морей $CaCO_3$ и области пересыщения $CaCO_3$ (рис. 7). Этот процесс был изучен Бухом [163], Ваттенбергом [525] и многими другими.

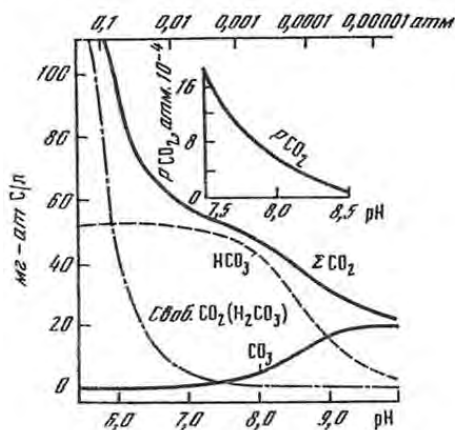


Рис. 7. Продукты диссоциации CO_2 в воде океанов в зависимости от pH и парциального давления CO_2 ($Cl = 19 \text{ ‰}$, $t = 20^\circ C$) [481]

На рис. 7 показано содержание CO_2 и её продуктов диссоциации в морской воде в зависимости от давления CO_2 и pH, а в верхней части этого же рисунка — изменение парциального давления P_{CO_2} в морской воде в зависимости от концентрации водородных ионов pH. Отсюда становится ясным, что области недосыщения $CaCO_3$ вод в океане — это высокие широты, районы полюсов, и глубокие холодные воды как этих районов, так и прилежащих к ним. Будучи ненасыщенными CO_2 благодаря наиболее низким температурам и pH, а также влиянию гидростатического давления, вследствие чего CO_2 становится более сильной кислотой, придонные слои воды высоких широт особенно агрессивны по отношению к $CaCO_3$. Они растворяют твёрдый $CaCO_3$ донных отложений океана этих холодных областей. В осадках дна этих областей практически наименьшие содержания $CaCO_3$ (отсутствуют карбонатные скелеты фораминифер и других планктонных микроорганизмов). В то же время планктонные организмы, строящие свои скелеты из $CaCO_3$, избегают этих широт. Глубоководные организмы, например, рыбы, страдают от недостатка $CaCO_3$. На больших глубинах появляются «мягкие» ежи, голотурии и агглютинирующие фораминиферы. Вероятно, этот «рахитизм» встречается на глубинах свыше 5000 м.

Донные осадки этих широт представлены диатомовыми илами. Недосыщение этих вод CaCO_3 на глубинах около 1000 м достигает 30–40 % по отношению к возможному содержанию CaCO_3 при данных условиях. Критическая глубина — 4000 м. Глубже осадки CaCO_3 исчезают. Но огромная масса океанической воды насыщена CaCO_3^* . Пересыщение CaCO_3 наблюдается прежде всего в поверхностном активном слое воды океана. Исключительное значение пересыщения этих вод имеет место в экваториальной зоне — на очень широком пространстве по обе стороны экватора, примерно от 30° с.ш. до 30° ю.ш. Эта область пересыщения CaCO_3 установлена в тех же широтах и в глубоких слоях воды. Она лишь сужается в виде клина ко дну океана. Пересыщение имеет длительный характер. Но в поверхностном слое этих областей около 50 % CaCO_3 нередко находится в виде взвеси. Пересыщение достигает 300 %. Здесь слагаются из скелетов организмов моря огромные массы известковых рифов. Карбонатные скелеты морских организмов здесь особенно массивны.

Причина выпадения из раствора твёрдого CaCO_3 — прежде всего фотосинтез вследствие поглощения при этом процессе CO_2 зелёным растительным планктоном и разрушения тем самым биокарбоната Са. При достаточном освещении, температуре и питании этих зелёных организмов из литра океанической воды в осадок выпадают десятки миллиграммов CaCO_3 . Пересыщение океанической воды CaCO_3 возникает вследствие понижения давления CO_2 , повышения температуры воды (см. рис. 7). Наконец, непосредственно из воды CaCO_3 используется на постройку скелетов морских низших животных организмов**. Пересыщение карбонатом Са происходит также и при испарении морского бассейна, при отмирании моря, когда при участии организмов здесь выпадает огромное количество CaCO_3 . Образование твёрдых карбонатов Са путём разрушения бикарбоната Са, растворённого в океане, таким образом, не зависит исключительно только от количества CO_2 в атмосфере и в океанической воде, и, следовательно, количество карбонатов Са, погребённых в осадках тех или других эпох, не является прямым показателем концентрации CO_2 в атмосфере того времени. Однако имеются некоторые наблюдения, указывающие на то, что после эпох интенсивного вулканизма в последующие за ними эпохи количество CaCO_3 в осадках этих эпох было относительно больше [90]. В действительности причин накопления CaCO_3 в осадках значительно больше. Например, пресыщение морских бассейнов CaCO_3 достигает большего масштаба с момента возникновения платформенных неглубоких континентальных морей. Именно на платформах, где прежде существовали эти неглубокие обширные моря, в их донных отложениях — осадочных породах — карбонаты $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ составляют до 50 мас. % вместо среднего их содержания для континентальных осадочных пород — 15—20% ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$). Интересно, что и пелагические донные осадки современного океана (четвертичные и третичные), сложенные скелетами Globigerina, Pteropoda, Foraminifera и др. [481, 518], планктонными организмами, в среднем содержат около 50 % CaCO_3 . Эти донные осадки занимают около 48 % площади океана, главным образом в экваториальных и прилежащих к ним областях. Таким образом, накопление этих огромных масс карбонатов Са (и Mg), погребённых в осадках, мы можем рассматривать как функцию эволюции океанов и морей.

* Благодаря тому, что были получены коэффициенты молярной активности ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и Ca^{2+} , удалось подсчитать, что в низких широтах, тёплых морях, поверхностные воды насыщены как по отношению кальцита, так и арагонита. Океаническая вода при 14 °С или теплее насыщена по отношению кальцита, а при 20 °С или теплее вода насыщена по отношению арагонита. Вообще арагонит образуется в относительно более щелочных, а кальцит — в более кислых условиях.

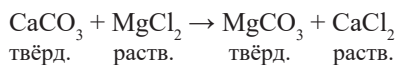
** Спорным является вопрос о возможности выделения некоторыми бактериями CaCO_3 из морской воды.

Во всех случаях, о которых кратко упомянуто выше, мы имели в виду выпадение CaCO_3 и его использование на скелеты морских организмов, из которых после их гибели, в свою очередь, создаются огромные рифовые и другие известняки и мел, т.е. выпадение CaCO_3 происходило либо непосредственно, либо косвенно при участии организмов.

Всегда много соображений возникало о возможности химической садки карбонатов Ca (и Mg).

Наблюдали выпадение CaCO_3 в океанической воде в результате изменения рН среды до 9 (появления биогенного происхождения) в активном слое воды тропических морей. Химическая садка CaCO_3 в океанической воде — редкое явление. Напомним, что, например, огромные морского происхождения солёные озера (с рапой) — мёртвые моря — не имеют садки CaCO_3 . Вместе с тем известны обширные отложения арагонита в виде оолитов в районе Багамских островов на глубине 5 м в области шельфа, возникшие из-за пересыщения. Причём этот арагонит содержит до 2,5 % SrCO_3 . По изотопному составу $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ и $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ этот карбонат небиогенного характера [519].

Несколько слов и по поводу дискуссии, которая временами возникает о том, держался ли Ca^{2+} в воде древнего океана, или его практически не было. Этот вопрос возбуждался в связи с тем, что в архее мало известняков, а также в связи с тем, что древние организмы не имели карбонатного скелета. С другой стороны, обращали внимание на нахождение в древних осадках (например, девона) растворов CaCl_2 . Концентрация Ca^{2+} в океанической воде, как мы видели, определяется рядом факторов, среди которых наиболее важными являются присутствие фотосинтезирующих организмов, затем парциальное давление CO_2 атмосферы и равновесное её содержание в океанической воде, температура воды и др. Совершенно предварительно можно сказать, что в истории формирования солевого состава океана можно различать по крайней мере два периода — до возникновения жизни и после её возникновения (биосферы). В первый период не было интенсивного выноса Ca^{2+} на поверхность Земли. В древнем архее атмосфера содержала, по-видимому, достаточно CO_2 и меньше CH_4 . Поэтому в смысле бикарбонат-карбонатного равновесия не было благоприятной обстановки. Вынос кальция определялся главным образом действием на горные породы кислых дымов подводного и надводного вулканизма. Поэтому маловероятно, что воды океана были насыщены CaCO_3 . В раннем архее очень мало известняков, а в отложениях с возрастом порядка $3 \cdot 10^9$ лет вообще нахождение известняков и доломитов представляет исключение (мраморы курской свиты КМА — $2,5 \cdot 10^9$ лет). Что же касается ископаемых рассолов CaCl_2 , то они возникли, как можно показать, в результате обменной реакции



в осадочных породах.

Все изменилось в миграции Ca^{2+} и некоторых других ионов с возникновением биохимических процессов при консолидации платформ и образованием эпейрогенических морей. Интенсивное воздействие на равновесие $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ создавалось с возникновением фотосинтетического процесса в океане, т.е. с появлением свободного кислорода, а затем с возникновением фауны низших морских организмов со скелетами из CaCO_3 , который им был навязан океанической средой. Выветривание горных пород при участии организмов вызвало огромный вынос бикарбоната и карбоната кальция континентов.

Таблица 10
Распределение Са в различных отложениях, в растворе океана и биосфере

Объект	Са, г	Объект	Са, г
Все организмы	$\sim 3 \cdot 10^{15}$	Все донные отложения океана	$195,0 \cdot 10^{21}$
Раствор в морской воде	$0,65 \cdot 10^{21}$	Все осадочные породы	$235,0 \cdot 10^{21}$
Пелагические осадки океана	$46,0 \cdot 10^{21}$	Карбонаты	$\sim 200,0 \cdot 10^{21}$

* Включая захороненную воду морских илов.

Таблица 11
Содержание стронция в океанической и морской воде

Море, океан	Sr, 10^{-3} %	Литература	Море, океан	Sr, 10^{-3} %	Литература
Атлантический океан (Ла-Манш)	1,85	[204]	Тихий, Индийский и Атлантический океаны		
Архипелаг Сан-Хуан	1,3	см. [496]	глубина 0—1500 м	0,8	[472]
Атлантический океан	1,3	[399]	глубина 0—1500 м (48)*	0,8	[476]
Баренцево море	1,0	см. [24]	Индийский океан	1,1	[325]
Атлантический океан	1,33	[527]	Тихий океан	0,81	[109]
Японское море	1,4	[382]	Индийский океан	0,86	[109]
Атлантический океан	0,8	[400]	Чёрное море (все горизонты)	0,49	[109]
То же	1,0	[458]			
»	0,95	[148]	Все океаны (97)	0,75	[512]
Тихий океан	0,8	[182]	Атлантический океан 10°59' с.ш. 49°36' з.д. (21)	0,79	[226]
Атлантический океан (Ла-Манш)	0,85	[155]			
Северная часть Атлантического океана	0,80	[297]	Океаны	0,8	[267]

* В этой и последующих таблицах в скобках указывается число анализов.

Карбонаты кальция — кальцит и арагонит — скелетов морских организмов содержат в твёрдом растворе (помимо MgCO_3) SrCO_3 (в арагоните). Th и РЗЭ в морских известняках находятся главным образом в их terra rossa. Арагонит известняков со временем (обычно он встречается в отложениях не позже мела) переходит в кальцит, освобождая Sr^{2+} . История Са в океане играет основную роль в его круговороте на Земле. Кальций, привносимый с континентов, через определённое время поступает в осадки дна океана благодаря деятельности организмов. Возможно, что в осадки его поступает даже несколько больше за счёт биохимических процессов в толще воды. Но во всяком случае его отложение в донных осадках значительно опережает его растворение ненасыщенными океаническими водами. Известны многочисленные подсчёты количества Са, законсервированного в морских осадках, осадочных породах и т.п. В известняках и доломитах находится около 10^{23} г CaCO_3 , т.е. в сотни раз больше, чем сегодня содержится Ca^{2+} в растворе воды океана.

Ежегодно реками выносится около $1 \cdot 10^{15}$ г CaCO_3 в океан*, и столько же Ca или около этого в виде CaCO_3 захороняется в донных отложениях океана (табл. 10).

Стронций. Стронций был давно обнаружен в известковых скелетах морских организмов; Форххаммер [235], а позже Дьёляфэ [207] в 1877 г. качественно обнаружили его в морской воде**. Дьёляфэ, проделавший обширные исследования в этом направлении, полагал, что Sr^{2+} присутствует в морской воде главным образом в виде SrSO_4 и частично SrCO_3 и $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$.

Количественные определения спектральным путём были произведены Дегрэ и Мёнье в 1921 г., затем Томасом и Томпсоном в 1932 г., Ноллем в 1934 г., А.П. Виноградовым в 1936 г., Уэббом в 1938 г., Мияке в 1939 г. и др. (табл. 11). Все эти данные в общем дают практически тождественные результаты, а именно: содержание в морской воде около $1,0 \cdot 10^{-3}$ %. Однако за последние годы оно даже было понижено до $0,8 \cdot 10^{-3}$ %, что в общем, вероятно, более правильно. Отношение Ca/Sr в океанической воде около 50.

Отношение Sr/Cl — также мало меняющаяся величина. В водах Тихого океана $\frac{\text{Sr, мг} \cdot \text{ат/л}}{\text{Cl, \%}}$ равняется 0,0048; в Индийском — 0,0049 и в Чёрном море — 0,0049.

Было замечено изменение содержания Sr и отношения Sr/Cl в водах Саргассова моря:

Глубина моря, м	Sr, мг-ат/л	Sr/Cl	Глубина моря, м	Sr, мг-ат/л	Sr/Cl
25	0,097	0,00481	600	0,118	0,00592
75	0,096	0,00474	800	0,106	0,00541
100	0,098	0,00484	1000	0,098	0,00505
250	0,098	0,00484	1400	0,100	0,00512
500	0,104	0,00517	2595	0,102	0,00527

Причём, возможно, эти колебания имеют сезонный характер. Маккензи [369] считает, что это объясняется распадом органических взвешенных вещества в океанической воде и освобождением в раствор Sr. Поэтому на больших глубинах количество Sr несколько увеличивается. По растворимости солей Sr^{2+} морская вода могла бы оказаться насыщенной при содержании Sr в несколько раз большем, чем это имеет место. Но уменьшение объёма морской воды на 1/4 уже вызывает выпадение SrSO_4 .

Растворимость солей стронция в чистой воде (в г/100 г раствора, 25° C):

CaSO_4	0,20	SrCO_3	0,0011
SrSO_4	0,011	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	0,008
CaCO_3	0,006***	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$	0,005

В морской воде растворимость заметно понижена.

Следовательно, океаническая вода не насыщена Sr^{2+} . Растворимость SrSO_4 в морском растворе 8,25 мг в 100 мл, а содержание всего лишь $8 \cdot 10^{-4}$ % (или 1,677 мг SrSO_4 в 100 мл раствора). Растворимость SrCO_3 несколько опережает раствори-

* Расчёт на вынос ионным стоком.

** Качественно Sr в морской воде указали Бургарски, Хорват [168], Францис и др.

*** В равновесии с воздухом, содержащим 0,032 об. % CO_2 .

мость CaCO_3 и MgCO_3 . Причём произведение растворимости SrCO_3 в океанической воде увеличивается (по сравнению с произведением растворимости в пресной воде) в 1600 раз, тогда как для CaCO_3 — только в 100 раз. Однако в водах тропических, при высоком значении pH (8,5—9,0), может возникнуть пересыщение SrCO_3 . Причём SrCO_3 (стронцианит), по-видимому, в этих условиях может переходить в целестин. Однако наблюдали псевдоморфозы стронцианита по осадочному целестину, но не наоборот. Нужно иметь в виду, что хлориды щелочных металлов и другие соли увеличивают растворимость стронциевых солей. Следовательно, как правило, океаническая вода не насыщена солями стронция. Если бы SrCO_3 постоянно выпадал из морской воды вместе с CaCO_3 скелетов морских организмов или с другими осадками карбонатов Ca в тех же отношениях Ca/Sr, в каких он находится в морской воде (симбатно), то эти известняки содержали бы около 2,0 % SrCO_3 . Между тем морские известняки содержат, как правило, десятые доли процента стронция, и отношение Ca/Sr в них 100—200. Следует предварительно заметить, что количество Sr в карбонатных породах — известняках, по нашим данным [37], растёт с докембрия к современным известнякам (изменяясь в 50 раз). Это значит, что и содержание Sr растёт в воде океана благодаря хорошей растворимости его солей.

При садке солей — морском галогенезе — Sr выпадает в смешанных кристаллах арагонита и стронцианита и в виде SrSO_4 вместе с доломитом и ангидритом. Однако изоморфизма между карбонатами и сульфатами соответственно Ca и Sr нет ($\text{Sr} = 1,27 \text{ \AA}_{R_i}$, $\text{a} = \text{Ca}_{R_i} = 1,00 \text{ \AA}$).

В морских солях стронция содержится (в %):

Ангидрит	0,5	Кальцит	0,5
Гипсы	0,01	Доломит	0,02
Арагонит	0,8 (до 4)		

Благодаря тому, что стронцианит изоструктурен с арагонитом, последний всегда содержит много Sr.

В арагоните, как и в SrCO_3 , центральный атом имеет координационное число 9 (тогда как у кальцита 6), поэтому SrCO_3 с арагонитом легче образует твёрдый раствор, чем с кальцитом. В доломитах потому мало Sr, что при обмене Ca^{2+} в CaCO_3 на Mg (малый размер иона) Sr теряется. Высокому содержанию Sr в арагоните (при его образовании в морской воде) мешает плохая растворимость SrSO_4 .

Эти же отношения Ca/Sr имеют место и в современных карбонатных скелетах морских организмов: Sr (в виде стронцианита) много в арагонитовых скелетах и мало в кальцитовых скелетах морских организмов. Известны морские радиолярии, содержащие много Sr в скелете (в виде целестина), например, *Acantharia*.

Кстати, можно заметить, что содержание Sr в арагонитовом скелете ископаемых гастропод увеличивается от древних к современным [366], т.е. обнаруживается тот же эффект, какой мы наблюдали для известняков разного возраста. Очевидно, причина та же.

В кальцитовых раковинах моллюсков содержание Sr заметно меньше, но увеличивается несколько с температурой среды (например, у *Crassostrea virginica* и др., см. [366]).

Стронций, как известно, имеет несколько изотопов с массой 84, 86, 87 и 88 (82,29 %). Причём ^{87}Sr радиогенный образуется при радиоактивном распаде $^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$, $T/2 \text{ } ^{87}\text{Rb} = 4,9 \cdot 10^{10}$ лет. Отношение $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стронции из поверхностных слоёв морской воды равно 0,709 [197, 228, 281, 297], тогда как оно же для горных пород и минералов, содержащих заметное количество ^{87}Sr , выше: 0,716—0,720. Стронций океанической воды, таким образом, воз-

ник в результате смешения Sr разного происхождения: первичного Sr с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,704$ из первичных изверженных горных пород; затем Sr, обогащённого ^{87}Sr , с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,716$, который был извлечён в раствор при выветривании современных пород континента: и, наконец, Sr с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,709$ из морских осадков — карбонатов и сульфатов при их выветривании. Эти данные показывают, что идёт разбавление океанического ^{87}Sr нерадиогенным Sr, т.е. усиливается влияние выноса Sr с континента. Современный изотопный состав Sr океанической воды образовался в результате смешения разных Sr особенно за последние 50—70 млн лет.

Изотопные отношения стронция открывают возможности выяснения особенностей процессов выветривания и сноса материала в океан в прошлом.

Интересна находка Харта [275], который обнаружил в поднятом со дна образце перидотита из района о-ва Св. Павла отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,701$, что отвечает по изохроне возрасту $4,5 \cdot 10^9$ лет.

Анионы

Мы кратко коснулись содержания и накопления в океанической воде главных катионов. Совершенно так же кратко рассмотрим содержание главных анионов морской воды.

Первоисточником всех главных анионов океанической воды, а именно: галогенидов (Cl^- , Br^- , F^-), SO_4^{2-} , HCO_3^{2-} и H_3BO_3 , как мы видели, являются кислые дымы подводных и надводных вулканических извержений. Вместе с ними дегазируются из мантии также HCl , Se , Te , As , NH_3 и многие другие соединения. Горные породы земной коры содержат меньше каждого из них и не могли в процессе выветривания, как легко подсчитать, быть источником Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- , HCO_3^{2-} , H_3BO_3 , которые в огромном количестве содержатся в океанической воде. Вулканические газы современных действующих вулканов, располагающихся по краям материков, по геосинклинальным разломам и на дне океанов, на 90—98% состоят из паров воды (см. табл. 2).

Нет оснований допускать, что в прошлом состав вулканических газов резко отличался от современного, хотя не исключена эволюция их состава. При процессах выплывания и дегазации мантии с парами H_2O летят легколетучие соединения, не гидролизующиеся с H_2O при соответствующих температурах и давлении паров воды*. Если мы сравним состав всех летучих, оказавшихся на поверхности Земли — в гидросфере, атмосфере и захороненных в осадках — с газами, которые выделяются при проплавлении каменных метеоритов, и, наконец, с газами вулканов, то все эти составы окажутся в первом приближении одинаковыми [30]. Причём, за исключением серы и фтора, количество дегазированных из мантии газов галогенидов, C (CH_4 , CO и CO_2), B и других составляет около 10% их содержания в мантии.

В первую стадию вулканического извержения при температурах 800—1000°C, помимо паров воды, основную массу кислых дымов составляют HF , HCl . В следующую стадию при температуре 500°C начинают преобладать соединения $\text{S—H}_2\text{S}$, SO_2 и др. При извержении некоторых, например, японских, вулканов вместе с парами воды отгоняется элементарная сера. В современной атмосфере происходят сложные процессы её окисления до SO_4^{2-} . В низкотемпературную стадию, когда

* Галогениды являются, несомненно, переносчиками многих веществ. Однако мы не знаем, гидролизуются ли летучие соединения, такие как, например, BF_3 , TiCl_4 , FeCl_2 , UF_6 , MoF_6 и многие другие, при высоких температурах и высоком давлении пара воды. Если бы это выяснить, то многое в процессах образования руд стало бы яснее. Мы поставили эксперименты в этом направлении.

действуют главным образом побочные кратеры, фумаролы, соффионы, с парами воды летят борная кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др. Содержание HCl в них, как правило, выше содержания соединений серы.

Галогениды F , Cl , Br , I весьма различны по ряду свойств, и это создаёт в океане различие в их поведении. F из растворов океанической воды поглощается и прочно фиксируется осадками дна, прежде всего апатитовой молекулой. В морских организмах F^- очень редко накапливается в скелетных частях (например, в виде карбонат-фтор-апатита и CaF_2). Cl^- находится в равновесии с Cl^- илов и, как мы уже видели, селективно мало поглощается или очень мало образует хлорсодержащих органических соединений в морских организмах.

Отношение Cl/Br (хлор-бромный коэффициент) составляет около 300 для нормальной океанической воды, что очень характерно для всех её производных на континенте, возникающих в процессе метаморфизма морской воды. Br в заметном количестве поглощается тонкими илами с органическим детритом, нарушая Cl/Br отношение, и в значительных количествах участвует в образовании броморганических соединений в морских организмах (например, с молекулой тирозина).

Наконец, I , который весьма резко отличается по своей геохимии в океане от других галогенидов, находится в очень малых количествах в воде океана и не относится поэтому к главному составу. Он даёт в морской воде ионы I^- , IO_3^- и, возможно, другие (например, HOI), а также свободный I . Он значительно накапливается практически всеми морскими организмами, особенно водорослями, альционариями, губками и др. Их детрит собирается в осадках дна морей и приводит к образованию йод-бромных вод (вместе с нефтями).

Хлор. Содержание Cl в океанической воде в настоящее время постоянно, и поэтому принято относить содержание всех других ионов океанической воды к Cl . Содержание Cl в мантии Земли можно принять равным содержанию Cl в каменных метеоритах — около 0,01 %. Тогда всего Cl будет: $0,0001 \cdot 10^{27} \text{ г} = 4,0 \cdot 10^{23} \text{ г}^*$. В гидросфере, где сосредоточена его главная масса, содержится: $2,6 \cdot 10^{22} \text{ г Cl}$ ($0,019 \cdot 1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$). Следовательно, было дегазировано из мантии до 10 % Cl от его содержания в ней. Если принять во внимание рассеянный Cl , например, в осадочных породах и т.д., то на поверхность было дегазировано около 10 % Cl , главным образом в виде HCl или его солей. В океанической воде хлор находится только в виде Cl^- . Расчёт, который в своё время Гольдшмидт сделал по балансу некоторых химических элементов, мы привели выше с некоторыми исправлениями для ряда анионов океанической воды и сравнили его с данными по балансу катионов океанической воды. Из них очевидными становятся источники в океане тех и других ионов (см. табл. 3).

Хлор имеет несколько стабильных (^{35}Cl , ^{37}Cl) и радиоактивных изотопов, в том числе ^{36}Cl , образующихся по реакции $^{35}\text{Cl} (n, \gamma) ^{36}\text{Cl}$ с $T/2 = 3,08 \cdot 10^5$ лет. Он был обнаружен в следах в донных осадках морей. В частности, в пылевых частицах (космического происхождения) со дна океана** его в 10—100 раз больше, чем в метеоритных ($0,2 \text{ расп/мин/кг}$).

Бром. Бром относится к главным составным частям солевой массы океана. Известно много достаточно точных определений брома, указывающих на постоянство его содержания, например:

* Расчёты совершенно ориентировочные, так как новые определения в метеоритах дают в три раза больше содержания Cl .

** Шеффер и Томпсон по этим данным рассчитали, что космического материала в красной глине за год прибавляется не более 10^6 т.

Моря и океаны	Br, $n \cdot 10^{-3} \%$	Cl, %	Cl/Br	Литература
Атлантический океан (206 определений)*	6,63	1,9485	293	[213]
Японское море (45 определений)	6,35	1,863	294	[20]
Балтийское море (75 определений)	1,215	0,36	297	[547]
Берингово море и северо-восточная часть Тихого океана (102 определения)	6,14	1,8100	295	[493]

Поэтому мы считали бы излишним долго останавливаться на рассмотрении вопроса о нахождении брома в морской воде**. Мы хотели привлечь внимание к двум частным вопросам геохимии брома в океане, а именно к вопросу об источниках происхождения брома в океанической воде и о геохимическом значении коэффициента Cl/Br.

Если мы примем, так же как и Гольдшмидт, что на каждый килограмм морской воды приходится около 600 г первичной горной породы, прошедшей весь цикл выветривания, то получим

	Привнесено в океан, г/л	Содержится в настоящее время в океане, г/л	Отношение содержания к привносу, %
Cl	0,10	19,3	19 350
Br	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	5 492

Иными словами, количество брома, так же как и Cl, находящееся в настоящее время в океанической воде, не может быть объяснено сбросом брома реками в результате эрозии и денудации горных пород суши.

Нам представляется, что вследствие близости химических свойств хлора и брома их геохимия в океане имеет общие черты. Таким образом, непосредственным источником Br в воде океана, так же как Cl и других кислых газов, являются дымы подводных и наземных вулканов. Бром в морской воде находится в виде иона Br⁻.

Напомним, что только один действовавший вулкан Катмай за год выбрасывал в атмосферу миллионы тонн HCl и HF. Для HBr мы ещё не имеем подобных подсчётов и даже достаточных количественных данных, но бром был обнаружен в вулканических газах, в возгонах и инкрустациях в значительных количествах. Например, Л.С. Селиванов [91] в NH₄Cl из возгонов вулкана Билокай (на Камчатке) нашёл до 0,3 % Br.

Недавно Каробби и Корадосси [177] определили отношение Cl/Br в продуктах фумарольной деятельности Везувия. В среднем это отношение приближалось к 2500, причём более высокотемпературные фумаролы содержали относительно больше Br, т.е. отношение Cl/Br в них несколько уменьшалось. В газах действующих вулканов на Камчатке отношение Cl/Br около 1500. Вместе с тем интересно напомнить, что по новым определениям Cl и Br в каменных метеоритах [177, 31] отношение Cl/Br в них очень сильно флуктуирует — от 57 до 2828. В горных породах — базальтах, гранитах — отношение Cl/Br более постоянно и колеблется в пределах 150—200 или несколько выше. Это означает, что в процессе дегазации мантии вынос Cl и Br мог так же заметно флуктуировать, тогда как океаническая вода и соленосные отложения, вплоть до верхнекембрийских, сохраняют постоянство хлор-бромного коэффициента.

* Три смеси на 206 проб воды.

** См. сводки Л.С. Селиванова [91], Ф. Гулкина [267].

Заметим, что Br несколько больше фиксируется на континентах (осадочными породами, осадочными железными рудами, органическими веществами, в рапе солёных озёр и т.п.), чем Cl.

Теперь несколько слов о коэффициенте Cl/Br в водах. Нормальная морская вода могла инфильтрировать в своё время древние осадки. Пластовые воды этих пород на огромных пространствах могли при этом сохранять Cl/Br = 300 (точнее, 297), например, таковы воды всей толщи осадков, от современных до девонских, Русской платформы. Однако коэффициент Cl/Br морской воды может быть нарушен, так как и в осадочном процессе идёт фракционирование галогенидов, приводящее либо к повышению содержания брома (понижению численного значения коэффициента), либо к понижению его содержания. Первый сдвиг может быть вызван испарением морской воды, начавшейся садкой солей и селективной сорбцией галогенидов из воды породами (илами моря), особенно богатыми органическим веществом. В результате садки солей бром концентрируется в рапе вместе с солями: Li, Sr, V (эвтоника), и отношение Cl/Br в растворе понижается до 50 и ниже вследствие того, что галит обладает малой изоморфной ёмкостью к NaBr. Количество Br в NaCl — функция концентрации Br в среде. Далее бром при конечной кристаллизации рапы концентрируется с твёрдыми солями калия, магния, хлора в виде бромистого шестиводного гидрата магния и KBr; последний образует с KCl сплошной ряд смешанных кристаллов (минералы: карналлит, сильвин и др.). Концентрированный раствор морских озёр, рапа с Cl/Br = 50 и ниже также может инфильтрировать осадки и стать источником подземных пластовых вод с Cl/Br = 50, что имеет место, если вспомнить состав многочисленных древних подземных иод-бромных нефтеносных вод. Эта рапа также может быть источником образования и открытых наземных водоёмов с Cl/Br = 50 и ниже вследствие смыва солей остаточной рапы метеорными водами в понижения бессточных областей, что, как нам кажется, в свою очередь, объяснит генезис соляных бассейнов, подобных Мёртвому морю, вода которого имеет Cl/Br = 30. Сорбция илами галогенов, как мы уже говорили, селективна. Br (как и I) значительно поглощается илами, содержащими органические вещества и много тонкой фракции. Отношение Cl/Br в них достигает 100, но может быть и ниже.

Кстати, все осадочные породы (как и почвы) имеют Cl/Br ниже, чем кристаллические (например, граниты), т.е. какая-то часть Br фиксируется относительно больше Cl в осадочных породах на континентах.

Другим противоположным процессом является сдвиг Cl/Br отношения в сторону понижения содержания брома и повышения этого коэффициента до 1000—10000 вследствие разбавления морской воды или её дериватов (инфильтрующих пластовых вод) водами, содержащими большие количества NaCl (в результате размыва соляных пластов, штоков, соляных куполов). Это наиболее частый случай в природе. Наконец, Br поглощается в больших количествах и накапливается многими морскими организмами — водорослями, губками, альционариями и др. После их гибели Br с органическим веществом детрита захороняется в морских илах.

Фтор. Уилсон [540] ещё в 1849 г., а затем и другие качественно обнаружили фтор в морской воде.

Форххаммер делал попытку количественно определить фтор путём прямого осаждения CaF_2 из морской воды, а Карле — путём осаждения BaF_2 (табл. 12). Более сложным путём шёл Карно. Он осаждал фтор с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем, растворив в уксусной кислоте CaCO_3 , из остатка отгонял фтор в виде SiF_4 , собирал его в раствор KCl и взвешивал осадок K_2SiF_6 . Готье и Клаусманн после осаждения BaF_2 , из которого они получали PbF_2 , превращали последний в PbS и нефелометрировали. Этот косвенный метод определения фтора дал наименьшее значение содержания

фтора в морской воде. Но и осаждение фтора в виде CaF_2 , BaF_2 и др. не могло гарантировать от ошибок вследствие значительной растворимости этих солей.

Таблица 12
Содержание фтора в океанической и морской воде

Море, океан	F, 10^{-4} %	F/Cl, 10^{-5}	Литература	Море, океан	F, 10^{-4} %	F/Cl, 10^{-5}	Литература
Балтийское море	0,7	—	[235]	Северное море	1,0	—	[44]
Атлантический океан	0,82	—	[176]	Баренцево море	1,0	—	[25]
То же	1,2	—	[174]	Гренландское море	0,6	—	[107]
»	0,24	—	[249]	Карское море	0,7	—	[107]
Средиземное море	0,34	—	[249]	Северное море	1,4	—	[524]
Атлантический океан	1,19	7,2	[497]	То же	1,4	—	[152]
Атлантический океан (глубина 0—2500 м) (7)	1,23	7,0	[497]	Тихий океан (близ Японии)	1,0	—	Natida, 1954 г.
Северное море	0,96	—	[527]	Индийский океан	0,8	—	[325]
Тихий океан (глубина 0—1000 м) (12)	1,3	—	[382]				

Все более современные определения фтора производились при помощи одного и того же метода в той или иной модификации, а именно — ализарин-циркониевого метода, причём непосредственно или с отгонкой фтора, не прибегая к выделению его в осадки.

Некоторые колебания в содержании F в воде океана (см. табл. 12) частично объясняются несовершенством отбора проб. В настоящее время можно считать, что среднее содержание F в морской воде близко 0,8—1,0 мг/л. Благодаря такому значительному накоплению F в океанической воде у морских организмов содержание F в костях, зубах (содержащих молекулу апатита) примерно в 10 раз выше, чем таковое в костях и зубах пресноводных организмов. F находится в морской воде в виде простого иона F^- . Были высказаны соображения, однако экспериментально не подтверждённые, что фтор находится в морской воде в виде малорастворимой соли FeF_3 .

Как мы видим, по отношению даже к наиболее нерастворимой соли фтора CaF_2 морская вода ещё далека от насыщения. CO_2 , а также NaCl и другие соли повышают растворимость CaF_2 , но вместе с тем отмечается (Шеферд [453] и др.) относительное обогащение фтором глубоководных глинистых осадков океана, содержащих до 0,15 % F. В частности, F входит в аутигенный и биогенный апатит донных осадков, частично замещающ OH или Cl. В доломитах и известняках морского происхождения содержание фтора также несколько повышено — около 0,05 %. Отношение Ca/F в них ниже, чем в растворе морской воды, где оно равняется 400. Более того, было отмечено повышение содержания фтора до $1,5 \cdot 10^{-4}$ % в придонных слоях океанической воды. Это очень важное обстоятельство. Не происходит ли растворения фторсодержащих осадков дна придонными слоями воды, или, возможно, это повы-

шение содержания F отражает его поступление в воду и сегодня из подводных вулканических образований?

В морской воде источником фтора, как и всех галогенидов, является главным образом фтор из вулканических газов. NH_4F , H_2SiF_6 , двойные соли $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и др., криптогалит) были обнаружены в продуктах ныне действующих вулканов и в поствулканических фумаролах, и в серных выцветах вблизи Неаполя, и в горячих источниках Исландии и т.п. Например, по подсчётам Зиеса [548], газами одного лишь вулкана Катмай ежегодно выбрасывалось в воздух $2 \cdot 10^5$ т HF. Возможно, F летит при вулканических процессах в виде не только HF, но и BF_3 и других летучих соединений. На континенте F поглощается основными его фиксаторами — молекулой апатита.

Все другие анионы морской воды — сложные кислородные соединения: SO_4^{2-} , H_2BO_3^- , HCO_3^- и т.д. и продукты их диссоциации.

Сера. Обычно находится в океанической и морской воде в виде SO_4^{2-} , соли которой хорошо растворимы. Локально в толще воды и илах главным образом морей обнаруживаются Na_2SO_3 , H_2S S-органические соединения и продукты их диссоциации. Содержание в океанической воде SO_4^{2-} практически в настоящее время — величина постоянная и равна 2,6486 %, или 0,0551 экв. на 1 кг воды*. Постоянство содержания SO_4^{2-} следует из следующих примеров:

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$	Число определений	Океан	Литература
0,1396	103	Северная часть Тихого океана	[124]
0,1394	119	Разные океаны	[492]
0,1400	165	Атлантический	[500]

Нарушение отношения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$ в морской воде наблюдается в прибрежных областях при обширном опреснении моря речной водой. Временные нарушения $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$ наблюдались в океанической воде при льдообразовании и таянии льдов, так как SO_4^{2-} несколько больше удерживается льдом, чем Cl. Наконец, в бассейнах с сероводородным брожением (таких, как Чёрное море) может произойти незначительный сдвиг в отношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}$. Основным источником SO_3^{2-} океанов являются, как уже говорили, кислые дымы вулканов, элементарная сера вулканов и сера магматических сульфидов. При этом в современной кислородной атмосфере возникают сложные равновесия разных форм серы — H_2S , SO_2 , SO_3 и других, вызванные контактом вулканических дымов с кислородом.

В настоящее время источником S становятся также и крупные города, сжигающие ископаемый уголь, обжигающие рудные сульфиды. Эта выброшенная в атмосферу S также частично окисляется до SO_4^{2-} и с дождями привносится на поверхность Земли, океана. Сера вулканов и сера магматических сульфидов содержит Se и Te. В результате окисления серы, Se и Te ещё на континенте происходит их разделение, так как потенциалы окисления их достаточно различны:



теплота образования $\text{SO}_2 = 78$ ккал/моль, а SeC_2 только 56 ккал/моль.

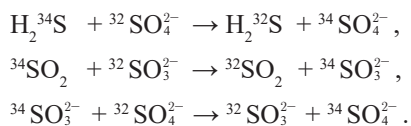
* См. сводку по сульфатам в океане [267].

Сера в виде легко окисленного SO_4^{2-} переходит в раствор морей*, а H_2SeO_3 (и H_2TeO_3) в виде основных солей Fe фиксируется в осадочных породах континентов (см. селен и теллур). Поэтому продукты испарения морей — гипсы, ангидриты и другие соли SO_4^{2-} практически свободны от Se и Te.

Морские организмы используют SO_4^{2-} , превращая их в S-органические соединения, на что расходуется до 10^{15} г серы ежегодно. Можно думать, что в далёком прошлом ($\sim 3 \cdot 10^9$ лет назад), когда отсутствовала кислородная атмосфера, S, H_2S , SO_2 не окислялись достаточно, и количество SO_4^{2-} в океанической воде было мало или его практически не было. Только с появлением фотосинтеза вся сера H_2S , S, SO_2 стала окисляться до SO_4^{2-} . В океане образовался хлоридно-сульфатный раствор и появились сульфаты (гипс, ангидрит) в осадках морей. Это был поворотный пункт в истории формирования солевого состава океана.

Известно, что сульфаты (ангидриты, гипсы) отмечены в осадочных породах не древнее верхнего гурона — отложениях, имеющих возраст $2 \cdot 10^9$ лет. Возможно, что они и существовали несколько раньше, но в процессе метаморфизации осадочных пород или магматизма исчезли.

Сера имеет несколько изотопов. Среди них наиболее распространённые ^{32}S и ^{34}S . В вулканических эманациях при повышенных температурах при окислении вулканической серы, H_2S , SO_2 до SO_4^{2-} происходит фракционирование изотопов серы. Сульфаты океанической и морской воды содержат наиболее высокие количества ^{34}S . Если S метеоритов (принятая за стандарт) имеет $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$, то SO_4^{2-} океанической воды имеет $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 21,76$, т.е. «тяжелее» серы метеоритов: $\delta^{34}\text{S} = 2\%$. При окислении S, H_2S , SO_2 преимущественно окисляется ^{34}S . Вместе с тем между различными продуктами S идут процессы изотопного обмена, также направленные в сторону обогащения ^{34}S окисленных форм серы, причём наибольшее обогащение характерно для сульфатов**:



Этот процесс обогащения SO_4^{2-} морской воды ^{34}S поддерживается процессом восстановления SO_4^{2-} морской воды микробиологическим путём. При этом преимущественно восстанавливается сера ^{32}S сульфатов, которая отлагается в виде сульфидов тяжёлых металлов в донных отложениях морей. Очевидно, этот процесс возник с момента образования биосферы.

Изотопный состав сульфатов океанической воды, однако, весьма постоянен, и его колебания меньше 0,15 %. Эти колебания изотопного состава связаны с тем, что часть SO_4^{2-} морей редуцируется до H_2^{32}S , а с другой стороны, с продуктами выветривания с континента может приноситься сера пород с низким отношением $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

SO_4^{2-} морской воды восстанавливается биохимическим путём до H_2S . Особенно этот процесс известен в морях с сероводородным брожением — Чёрное море,

* Образование SO_4^{2-} в районах действия вулканов приводит к возникновению, в свою очередь, сульфатных, кислых, так называемых квасцовых озёр. SO_4^{2-} разлагает алюмосиликаты и переводит Al^{3+} в комплексное соединение $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хорошо растворимую соль. Однако этот процесс очень локален и не ведёт к образованию залежей бокситов или других, богатых Al руд. Интересно отметить, что отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в глинистых донных отложениях морей и океанов не нарушено.

** При биологическом окислении или восстановлении S имеется энзимная фаза.

Аравийский залив, заливы Персидского моря, Австралийский барьер, фиорды Норвегии и другие, а также локально в илах многих морей. SO_4^{2-} восстанавливается *Vibrio desulfuricans*. Процесс идёт как в толще воды, так и в илах морей. Примером может быть Чёрное море, где сероводородным брожением заражена вся толща с глубины 200 м до дна. Примером распределения в донных отложениях морей различных производных H_2S — пирита, гидротроилита, свободной серы, серы органических соединений и др. — могут служить данные, полученные Э.А. Остроумовым и др. для донных отложений Чёрного моря [78].

В слое воды на глубине 150 м содержание H_2S достигает 0,15 мг/л, в слое на глубине 2000 м — 7 мг/л. Вследствие этого происходит некоторое изменение pH воды:



В процессе редукции сульфатов моря, как уже я говорил, идёт фракционирование изотопов серы. Поэтому все сульфиды илов — пирит, гидротроилит, а также свободная сера органических веществ донных отложений имеют более «лёгкую» серу, чем сульфаты морской воды (табл. 13).

Таблица 13
Изотопный состав серы в воде и илах Чёрного моря
(станция 4740; глуб. 2008 м, колонка 0—10 м, ил)

S-содержащие продукты	Изотопный состав		Содержание S, %	S-содержащие продукты	Изотопный состав		Содержание S, %
	$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$			$^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$	$\delta^{34}\text{S}, \text{‰}$	
H_2S	22,71	-2,25	3,48*	Свободная сера	22,90	-3,08	0,040
Сульфидная сера	22,75	-2,40	0,027	Сульфатная сера	21,69	+2,35	0,073
Пиритная сера	22,96	-3,32	0,819	Сера океанической воды	21,76	+2,01	—
Органическая сера	22,90	-3,08	0,077				

* В мг/л.

Изменения в изотопном составе серы донных осадков Чёрного моря на глубину до 8 м представлены на графике (рис. 8).

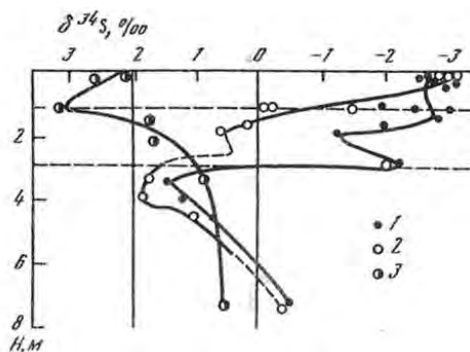
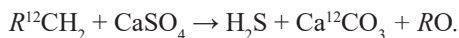


Рис. 8. Сводный график изменения изотопного состава серы по усреднённой мощности отложений Чёрного моря

1 — сера пирита + свободная и органическая; 2 — сера гидротроилита; 3 — сера сульфатов.

Нужно заметить, что в морях, заражённых сероводородным брожением, на границе слоя воды, аэрируемого O_2 , и слоя, содержащего уже H_2S , образуется слой воды, где развиваются бактерии, окисляющие S и H_2S до SO_2 и SO_4^{2-} , — *Thiobacillus thioarparus* и *Thiobacillus denitrificans*. В Чёрном море этот слой с *Thiobacillus* располагается на глубине 190—250 м от поверхности моря [63].

В зависимости от содержания O_2 в воде бассейнов, заражённых сероводородным брожением, может, следовательно, происходить вторичное окисление сульфидов и других соединений S^{2-} и S при участии микроорганизмов — это несколько изменит изотопный состав соединений серы в осадках дна. Совершенно так же при восстановлении неорганического количества SO_4^{2-} , например, в слое морской воды, редуцируется прежде всего $^{32}SO_4^{2-}$. В илах, где погребено ограниченное количество SO_4^{2-} , весь SO_4^{2-} восстанавливается до сульфидов, и в этом случае изотопный состав серы сульфидов будет приближаться к изотопному составу SO_4^{2-} . Из графика видно, что в новоэвксинских слоях осадков Чёрного моря фракционирование изотопов S сведено до минимума, так как SO_4^{2-} в воде моря и в донных осадках этого времени было мало, бассейн был опреснённый. Аналогичные процессы фракционирования серы происходят и в других морских бассейнах, заражённых сероводородным брожением. Интересно отметить, что аналогичный процесс биологической редукции твёрдых сульфатов ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.), идущий при питании его органическим веществом (нефтями и нефтяными газами), приводит к образованию из этих нефтей (или нефтяных газов) лёгкой $^{12}CO_2$ и в результате к образованию в этих месторождениях новых молекул $CaCO_3$ с лёгким ^{12}C в отличие от тяжёлого ^{13}C морских известняков:



Содержание H_2S в воде морей (например, Чёрного) является основным фактором, ограничивающим растворимость многих тяжёлых металлов — Fe , Mn , Ni , Co и др. Е.А. Скопинцев по различным данным пытался рассчитать равновесное содержание Mn и Fe^{2+} в воде Чёрного моря. Однако эти расчёты произведения растворимости или растворимости сульфидов тяжёлых металлов носят очень приблизительный характер, так как не всегда известно состояние H_2S и его ионов, способность их легко гидролизоваться или образовывать комплексы в соединениях с тяжёлыми металлами.

Основная причина, вызывающая расхождение табличных данных разных авторов, полученных из данных по растворимости, — наличие сложных равновесий в водном растворе, которые не всегда могут быть учтены при расчёте. Наиболее часто не учитывался ступенчатый гидролиз ионов Me и образование сульфидных и гидросульфидных ионов. До сих пор нет надёжных данных по второй константе диссоциации H_2S .

Поскольку произведение активностей определяет только соотношение простых ионов Me и S , не может быть установлено однозначного прямого соответствия между растворимостью и L_p без знания констант всех иных форм металла, как это часто делается. По той же причине нет совпадений между данными, полученными при изучении растворимости, и другими методами (полярографическим, потенциометрическим и т.д.).

Термодинамический расчёт этой величины предпочтительнее, поскольку изобарно-изотермические потенциалы ионов металлов и твёрдых соединений определяются достаточно точно из различных данных независимым путём и исключается влияние посторонних форм. Основные неточности здесь происходят главным образом из-за отсутствия точного значения $Z_{S^{2-}}^0$, и разные авторы применяют разные значения этой величины. Обработка всех сделанных за последние годы определе-

ний K_2 для H_2S даёт величину $10^{-12,6}$, откуда $Z = 20,2$ ккал. Эта величина хорошо совпадает с принятой Американским бюро стандартов (Circ. of the National Bureau of Standards, 1952 г.) и не отличается от величины, принятой Латимером (Latimer, 1952 г.). При расчёте всех приведенных данных принята эта величина.

Эти данные позволяют получить наиболее точные соотношения в растворе простых ионов Me^{n+} и S^{2-} . Отклонение экспериментальных величин по растворимости от этих расчётных величин будет указывать, скорее всего, на наличие в растворе более сложных ионов металла и серы. Ниже приведены значения произведения растворимости:

Соединение	pL_p	Соединение	pL_p	Соединение	pL_p
FeS	17,02	CoS	19,94	Ag_2S	48,66
CuS	34,76	ZnS	23,76	In_2S_3	79,62
CdS	25,81	PbS	26,70	NiS	21,53
$HgS_{(красн)}$	52,22	Bi_2S_3	102,82	Sb_2S_3	93,7
$HgS_{(чери)}$	51,77	MnS	12,24		

Бор. Вич в 1859 г. открыл бор в морской воде у берегов Калифорнии.

Особенно широко исследовал распространение бора в морской воде в 1882 г. Дьёляфе (табл. 14). Он нашёл В в Китайском море, Индийском океане, Красном море, Атлантическом океане и др. В 1914 г. Бертран и Агулон определяют его количественно в воде Средиземного моря. Но исключительный интерес к В возникает с 30-х годов, когда выясняется его большая физиологическая роль и совершенствуются методы определения В, в частности путём отгонки его в виде борно-метилового эфира и микротитрования борно-маннитового комплекса.

Таблица 14
Содержание бора в океанической и морской воде

Море, океан	В, $n \cdot 10^{-4} \%$	В/Cl, $n \cdot 10^{-4}$	Литература
Средиземное море	0,2	—	[212]
То же	9,8	—	[145]
Атлантический океан	4,0	—	[450]
Тихий океан, Калифорния	4,3	—	[535]
Тихий океан (зал. Вентура, Калифорния)	4,27	—	[234]
Атлантический океан ($4^{\circ}21'$ ю.ш. $20^{\circ}22'$ з.д.)	9,3	—	[261]
Северное море (Гельголанд)	9,3	—	[261]
Тихий океан	4,5	2,39	[386]
Северное море	4,74	—	[523]
Балтийское море (4)	0,84	2,44	[163]
Северное море (2)	4,68	2,37	[163]
Ла-Манш (Плимут) (3)	4,97	2,47	[163]
Балтийское море, Каттегат (3)	3,17	2,33	[163]
То же	1,67	2,42	[163]

Таблица 14 (окончание)

Море, океан	В, $n \cdot 10^{-4}$ %	В/Cl, $n \cdot 10^{-4}$	Литература
Баренцево море	3,9	2,22	[108]
Балтийское море, Финский залив (20)	0,7	—	[547]
Японское море	4,1	2,13	[547]
Атлантический океан, северная часть			
38°06' с.ш., 68°54' з.д., глуб. 0—1658 м (16)	4,82	2,44	[422]
37°21' с.ш., 68°31' з.д., глуб. 0—3830 м (7)	4,58	2,34	[422]
36°27' с.ш., 68°38' з.д., глуб. 0—3500 м	4,73	2,38	[422]
40°18' с.ш., 70°22' з.д., глуб. 10—75 м (5)	4,46	2,44	[422]
42°41' с.ш., 69°29' з.д., глуб. 0—240 м (9)	4,57	2,53	[422]
44°11' с.ш., 60°51' з.д., глуб. 0—175 м (7)	4,68	2,56	[422]
43°15' с.ш., 65°38' з.д., глуб. 0—50 м (6)	4,54	2,60	[422]
41°52' с.ш., 65°10' з.д., глуб. 0—2000 м (13)	4,96	2,55	[422]
Тихий океан, северо-западная часть,			
глуб. 0—2000 м (49)	4,5	2,42	[299]
Архипелаг Сан-Хуан (33)	4,2	2,43	[299]
Аляска, канал Портленд, глуб. 0—600 м (72)	4,0	2,43	[299]
Аляска, пролив Геката и бухта Диксон (50)	4,3	2,45	[299]
Аляска, пролив Пирс, глуб. 5—100 м	3,8	2,39	[299]
Пр. Хэроу, Вашингтон, глуб. 10—100 м	4,0	2,38	[299]
Берега Японии	5,0	2,46	[382]
Чёрное море	2,4	2,4	[43]
Азовское море	1,5	2,55	[43]
Баренцево море	4,0	—	[24]
Тихий океан, берега Гавай	3,6	—	
Карское море	4,7	—	[107]
Тихий океан, район Токио	4,5	2,35	[383]
Атлантический океан	4,6	—	[227]
Балтийское море, глуб. 0—425 м (13)	—	2,4	[266]
Тихий океан, Гавайи	4,7	2,2	[246]
Английский канал	4,59	2,4	[139]
То же	4,65	2,40	[239]
Мексиканский залив (27)	4,7	2,1	[397]
Карибское море (9)	4,4	2,1	[397]
Индийский океан (Бхавнагар)	2,2	—	[325]
Все океаны	4,87	—	[355]
То же	4,45	2,30	[267]
»	4,55	—	

За последние годы картина распределения В в морской воде была выяснена с большой точностью. Особенно многочисленные и систематичные исследования содержания В в этом направлении были выполнены Игелсрудом, Томпсоном и Цвикером — в 377 пробах воды Тихого океана, Рейкестроу и Манке — в 77 пробах воды Атлантического океана, а также Бухом — в водах Балтийского моря и др.

Ниже приведены данные о распределении бора по разным глубинам Атлантического океана (ст. 1732; 37°21' с.ш., 68°31' з.д.) по Рейкестроу и др. [422]:

Глубина, м	В, мг/кг	В/Cl, $\cdot 10^{-4}$	Глубина, м	В, мг/кг	В/Cl, $\cdot 10^{-4}$
0	4,45	2,24	1725	4,67	2,41
50	4,55	2,29	2710	4,52	2,34
100	4,67	2,23	2830	4,58	2,38
1050	4,62	2,38			

В результате этих исследований было выяснено, что на глубинах от 0 до 5000 м в океанической воде содержание В практически остаётся одинаковым, и В/Cl отношение равно $2,39 \cdot 10^{-4}$, т.е. содержание В в океанической воде пропорционально хлорности. Игелсруд, Томпсон и Цвикер наблюдали некоторое увеличение В/Cl до $2,5 \cdot 10^{-4}$ на глубинах 800—1000 м, но объяснения этому факту не было найдено*. Они же наблюдали несколько более высокое значение коэффициента В/Cl в северной части Атлантического океана по сравнению с южной.

Ноакс и Худ [397] наблюдали для Карибского моря и Мексиканского залива понижение значения В/Cl и некоторые его вариации по глубине. Они связывают это со сложностью течения в Карибском море, появлением вод разного происхождения на разных глубинах. Эти отклонения в содержании бора приводят к неожиданным корреляциям, например, минимуму содержания бора (борноорганического комплекса, см. ниже) отвечает и минимум содержания растворённого кислорода (станции в районе Мексиканского залива). Таким образом, содержание бора и В/Cl отношения могут быть использованы в качестве индикаторов вод различного происхождения. Коэффициент В/Cl, равный в среднем $2,23 \cdot 10^{-4}$ — $2,39 \cdot 10^{-4}$, мало изменяется и поддерживается при значительных разбавлениях морской воды пресной, например:

Море	Cl	В	В/Cl
Балтийское	0,687	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$
Азовское	0,590	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,55 \cdot 10^{-4}$

Небезынтересно, что моря в бессточных областях, подобно Каспийскому ($\text{В/Cl} = 6,6 \cdot 10^{-4}$) и Аральскому ($\text{В/Cl} = 6 \cdot 10^{-4}$), имеют более высокое значение В/Cl, что указывает на питание этих морей водами из заражённых бором областей либо непосредственно из вулканических дымов (например, в областях геосинклинальных разломов — Средиземноморской и др.), либо из вторичных засоленных областей — Остатка солей прежних морей. При усыхании моря В остаётся долгое время в рапе (вместе с Br, Zi). В растворах бор в зависимости от pH раствора находится в разных формах — борная кислота, тетрабораты и при более высоком pH — метаборная кислота. На форму полиборат-иона влияет и природа катиона.

* Эти слои воды содержали минимум O_2 .

В морской воде В находили главным образом в виде солей метаборной кислоты H_3BO_3 . Как показал Бух [163], подробно изучавший влияние боратного равновесия на бикарбонат-карбонатное равновесие морской воды, количество иона H_2BO_3^- , находящееся в воде моря, способно сдвигать буферную систему морской воды на 0,2 рН. Величина H_2BO_3^- отвечает боратной щелочности. Однако влияние борной кислоты на рН воды сказывается при высоких значениях рН

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = \frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\alpha\text{H}} \cdot K_B^1.$$

По-видимому, борная кислота в океанической воде присутствует в виде более сложного соединения — органического комплекса. По данным Гаста и Томпсона [247], это полигидратный комплекс борной кислоты и органического вещества. Следовательно, для правильного определения общего содержания бора его надо предварительно разрушать. Так, в Мексиканском заливе в воде было найдено 0,2 мг/л В, связанного в органический комплекс ($0,2 \cdot 10^{-4} \%$). Этой же точки зрения придерживаются Грипенберг [266] и др. Максимальное содержание бора в океанической воде к тому же совпадает с минимальным содержанием в воде O_2 .

Морские осадки богаче В, чем соответствующие им осадки пресных водоёмов. А содержание В в глинистых илах океанов и морей до 20-30 раз превышает содержание В в их аналогах на суше. Вероятно, некоторый пай В осадков поступал непосредственно из подводных вулканических дымов.

Бор, таким образом, больше концентрируется в морских океанических осадках дна, чем в пресноводных. Он поступает в донные отложения главным образом в виде неорганических соединений. В органической фракции его концентрации не наблюдаются. В осадках дна он находится в труднорастворимой форме. Количество В в донных отложениях зависит от размера частиц — чем больше тонкой фракции, тем больше В (в среднем в глинистых илах около 0,05 % B_2O_3). Это правило справедливо и в отношении многих элементов примесей. Но В отличается тем, что он быстро переходит из адсорбционной связи в кристаллические решётки аутигенных минералов. Возможно, образуется аутигенный турмалин. Гольдшмидт в своё время указал на случай образования подобным образом турмалина. Хардер [273] и др. нашли, что В, как и К, в морских осадках концентрируется в минералах со слоистой решёткой, например в иллите. В связи с этими наблюдениями был предложен метод определения палеосолёности морей по отношению В и К в этих минералах.

Рейнолдс [431] на основе многочисленных определений В в иллите из морских карбонатных осадков нашёл, что содержание В в океане за последние 2-3 млн лет не изменилось. В то же время можно думать, что состав продуктов дегазации мантии несколько менялся. Первоначально преобладали те газы и дымы, которые отгонялись с парами воды, в том числе и В.

Бор имеет большое физиологическое значение, особенно для растений. Поэтому В, например, находится в повышенном количестве в диатомовых, а также в радиолариях и других организмах.

Как мы уже видели из табл. 14, в океане в несколько раз больше В, чем могло поступить от выветривания всех пород. На этом основании можно сделать вывод, что бор морской воды происходит из вулканических и поствулканических газов, а также подводных и наземных минеральных источников. Возможно, что бор поступает в виде BF_3 , который не гидролизует при повышенном давлении, а затем происходит реакция $\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$. Очень малый пай составляет бор разрушающихся горных пород.

В газах, возгонах и инкрустациях ныне действующих вулканов, фумаролах, мафетах, термах Липарских островов, Везувия, Вулкано, Этны, Катмай, Авачинской сопки на Камчатке и многих других вулканов всегда находили сассолин, аммоно-

бораты, KBF_4 , NaBF_4 и другие минералы бора. Бор обнаруживается в атмосферных осадках*, например в дождях. Так, подсчитано, что в Голландии за год с дождями привносится 25 г В на гектар.

В геохимических процессах происходит фракционирование изотопов бора. Причём отношения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ для бора изверженных пород и для бора из морской воды очень близки — 4,07 и 4,06 соответственно. Но, например, бура имеет $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4,2 - 4,3$. Первичный бор из метеоритов заметно отличается по изотопному составу: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 3,81$ [403]. Какие процессы ведут к этим изотопным нарушениям, не вполне ясно.

Интересно отметить, как нашли Парвел с соавторами [403], а также Гаст и Томпсон [247], что изотопный состав В из морской воды всё же на 2 % тяжелее, чем изотопный состав В из минералов и бора, испаряющегося с поверхности океана, т.е. морская вода содержит относительно несколько больше ^{11}B . Это результат испарения с поверхности морской воды, при котором больше теряется ^{10}B , чем ^{11}B .

РАВНОВЕСИЯ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ГАЗОВ АТМОСФЕРЫ

Если принять во внимание все газы, растворенные в океанической воде (вместе с CO_2), то окажется, что их объёмы в три раза больше объёма воды океана. В $1,37 \cdot 10^{27} \text{ см}^3$ воды содержится $4,32 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$ газов при нормальном давлении и температуре. При равновесии газов атмосферы с океанической водой растворяется небольшая часть газов атмосферы — около 0,5 % He , Ar , N_2 , O_2 и до 3—4 % Xe . Исключение составляет CO_2 (см. ниже) (табл. 15).

Таблица 15
Состав газов атмосферы в океанической воде, $\text{см}^3/\text{л}$

Газ	Содержание в атмосфере	Содержание газов в океанической воде	Газ	Содержание в атмосфере	Содержание газов в океанической воде
N_2	781	13	Ne	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$
O_2	210	2—8	He	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Ar	9,32	0,32	Kr	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
CO_2	0,3	50	Xe	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Насыщение океанической водой газами регулируется температурой, солёностью, давлением (столба газа) и биологическими факторами. Оно подчиняется общим газовым законам и выражается коэффициентом абсорбции. Пресные воды содержат больше растворённых газов. В общем холодные океанические воды районов обеих приполярных областей или глубокие слои воды океанов растворяют больше атмосферных газов и могут быть недосыщены некоторыми газами. Тёплые воды тропических областей пересыщены газами и освобождают их в атмосферу. По тем же причинам океан летом отдаёт газы в атмосферу (O_2 , CO_2), а зимой поглощает их из атмосферы. Наблюдающиеся локальные пересыщения некоторых слоёв воды океана N_2 , O_2 и т.д. объясняются смешением тёплых и холодных масс воды. Нормальные океанические воды аэрируются до придонных слоёв. Растворение га-

* С нахождением В в атмосфере связывают образование изотопов Ве под воздействием космического излучения.

зов (химически не взаимодействующих с H_2O) наиболее интенсивно происходит в результате волнения поверхности океанической воды, перемешивания под воздействием ветра. При спокойной поверхности отмечается минимум проникновения газов в воду. Известны эмпирические формулы эвазии и инвазии газов.

Между атмосферой и поверхностными слоями воды океана устанавливаются подвижные равновесия не только газов атмосферы, но и ряда других газообразных веществ (следы): H_2O_2 , O_3 , NO_2 , NO_3 , NH_3 , SO_2 , HF , HCl , HBr , I , H_3BO_3 , H_2S , CH_4 и др. Растворимость разных газов различна. Имеет значение, вступает или не вступает газ в химическое взаимодействие с H_2O .

Так, отношение N_2/O_2 в атмосфере составляет около 4 (по объёму), а в океанической воде N_2/O_2 около 2 (при хлорности 19 ‰ и температуре 25°C) (см. инертные газы), т.е. при указанном отношении их в атмосфере растворимость O_2 опережает растворимость N_2 .

Наконец, на содержание CO_2 , O_2 , N_2 в океанической воде оказывают влияние организмы моря, особенно в зоне их активной деятельности — верхнем слое воды, населенном планктонными организмами.

Углекислота и продукты её диссоциации в океанической воде

Главным источником углекислоты в океане является CO_2 атмосферы, переходящий в раствор океана. С другой стороны, в океане за счёт органического вещества в результате окислительных, главным образом биохимических, процессов продуцируется ещё дополнительно некоторое количество CO_2 .

Скорость диффузии CO_2 атмосферы (как и всех газов вообще) в океанический раствор ничтожна мала. Ветер, перемешивая воду с газами атмосферы, способствует проникновению CO_2 в воду океана. Растворимость CO_2 в первую очередь зависит от щелочности и температуры воды. CO_2 в отличие от других газов атмосферы, растворяясь в воде, входит с ней в химическое взаимодействие, образуя ионы H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} и молекулу H_2CO_3 . В океанической воде растворено в среднем около 1 мг/л ($H_2CO_3 + CO_2$), а с продуктами диссоциации — значительно больше (до 45 мг). Иными словами, в океанической воде, находящейся в равновесии с атмосферными газами, находится всего в виде $CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ до $1,4 \cdot 10^{20}$ г в пересчёте на CO_2 , или почти в 60 раз больше, чем в атмосфере*.

Нахождение в океанической воде двуосновной угольной кислоты и продуктов её диссоциации создаёт химическую консервативную буферную систему. При интенсивных вулканических извержениях, когда значительные количества сильных кислот могли поступать в океаническую воду, особенно в отдельные эпохи, карбонат-бикарбонатный буфер обеспечивал известную стабилизацию pH океанической воды и тем самым стабильность условий жизни морских организмов. Кроме того, CO_2 участвует в компенсации избыточного эквивалента основания вместе с другими слабыми кислотами — H_3BO_3 , $Si(OH)_4$ и др. Как мы уже видели, CO_2 , растворяясь в воде, даёт ряд продуктов диссоциации и ионизации.

В этом ионном карбонат-бикарбонатном равновесии в растворе активную роль играет лишь некоторая определённая часть ионов каждого рода, т.е. каждый род ионов характеризуется величиной его активности. Активность ионов зависит от степени разбавления и общей концентрации данного иона и т.д.

Пользуясь законом действия масс для данной карбонат-бикарбонатной системы, можно было бы определить концентрацию одного из компонентов системы по известной концентрации других. Но это возможно при отсутствии или малом содер-

* В атмосфере (масса её составляет $5,15 \cdot 10^{21}$ г) содержится $2,6 \cdot 10^{18}$ г CO_2 .

жании всех других, посторонних для этой системы ионов в растворе. Поэтому для океанической воды при подобного рода расчётах концентрации приходится заменять активностями.

Бух [163], Баттенберг [523] и др. дали табличные данные для этой карбонат-бикарбонатной системы океанического раствора в зависимости от его температуры раствора, его солёности, парциального давления CO_2 , гидростатического давления и др. Поведение продуктов диссоциации CO_2 в океанической воде в зависимости от этих факторов показано на рис. 7. Наиболее общим фактором, сдвигающим карбонат-бикарбонатное равновесие, является температура воды океана. Сумма карбонатных и бикарбонатных ионов определяет собою так называемую карбонатную щелочность.

Баттенберг [523] указал, что удельная щелочность (мг-эквиваленты, связанные с угольной кислотой на единицу солёности) представлена количеством граммов CaCO_3 на 1 кг морских солей. Щелочной резерв океанической воды — 2-2,5 мг-экв.

Как видно, pH функционально связано с концентрацией CO_2 и её продуктов диссоциации. Повышение $p\text{CO}_2$ ведёт к уменьшению pH воды океана. Мы должны напомнить, что pH океанической воды изменяется в диапазоне 7,5-8,5. Более высокие значения pH наблюдаются в поверхностном слое, а более низкие, как это следует из данных рис. 7, — в придонных глубоких слоях воды океана. Значительные (локальные) нарушения pH имеют место в активном слое океана, где в результате фотосинтетической деятельности фитопланктона pH растёт иногда до 9 и выше.

В поверхностном активном слое океана идёт интенсивное потребление CO_2 и продуктов её диссоциации фотосинтезирующими организмами. Концентрация CO_3^{2-} в верхних слоях мощностью около 200 м исчезающе мала и далее, в более глубоких слоях, несколько увеличивается. В глубоких слоях преобладает H_2CO_3 . Содержание HCO_3^- медленно нарастает (на глубине активного слоя от 0 до 200 м), а затем остаётся почти без изменения в более глубоких слоях.

Максимальное содержание CO_2 приурочено к природным слоям больших глубин в высоких широтах. Как уже мы видели, эти придонные холодные воды (с температурой около 1°C) становятся агрессивными по отношению к карбонатным осадкам дна морей и океанов. Таким образом, в вертикальном разрезе толщи океанической воды общее количество продуктов диссоциации CO_2 обычно увеличивается с глубиной. Время достижения CO_2 атмосферы придонных слоёв океана исчисляется по ^{14}C [161, 53, 40] в очень большом интервале — от 200 до 2000 лет.

В океане наблюдается общая тенденция к обращению, или циркуляции, CO_2 между атмосферой и океаном. CO_2 интенсивно поглощается холодными водами полярных областей, которые, охлаждаясь, опускаются на глубину. Затем холодные глубокие массы воды выклиниваются благодаря течениям от района Арктики (и Антарктики) в сторону экваториальных областей и поднимаются, например, к западным берегам Африки или Америки, где прогреваются и освобождают избыток CO_2 . Океан действует как грандиозный насос, забирая CO_2 из атмосферы в холодных областях и отдавая её в тропических областях. Иными словами, зимой океаническая вода поглощает CO_2 из атмосферы, а летом возвращает её обратно. В результате этой циркуляции CO_2 над экваториальной областью океана создаётся повышение парциального давления CO_2 . С другой стороны, считают, что транспорт CO_2 идёт через смешанный слой. Время пребывания CO_2 в атмосфере составляет около 5 лет.

Устойчивость карбонат-бикарбонатной системы зависит также от $p\text{CO}_2$ и концентрации CO_3^{2-} (т.е. от произведения растворимости CaCO_3). Равновесие CO_2 в атмосфере и гидросфере благодаря процессам на поверхности Земли направлены на уменьшение содержания газообразной углекислоты в гидросфере и атмосфере, на

её истощение из этих бассейнов, перевод в твёрдые осадки — карбонаты. Этот направленный механизм действует непрерывно на всем протяжении геологической истории Земли. На континентах в том же направлении идут не только реакции связывания CO_2 — CaCO_3 , но и другие, например $\text{MgSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{SiO}_2$ и т.п.

CO_2 участвует в океане в многочисленных химических реакциях и равновесиях, которые ведут к длительной консервации С в осадках. Два процесса в этом направлении представляют исключительно важное значение в геохимии земной коры, биосферы. В результате фотосинтетической деятельности зелёных растений, поглощения CO_2 в активном слое океана образуются органические вещества — основной субстрат жизни. Ежегодно фиксируется около 10^{17} г углерода CO_2 . Около 1,0 % органического углерода захоранивается в донных отложениях ежегодно, надолго исчезая из цикла С в толще океанической воды. Распределение С по разным системам поверхности Земли можно видеть из данных, приведенных в табл. 16.

Таблица 16
Распределение углерода

Объект	С, г	С поверхности Земли, г/см ²	Объект	С, г	С поверхности Земли, г/см ²
Организмы моря	$\sim 1 \cdot 10^{16}$	0,002	Угли, нефти и другие каустобиолиты	$6,4 \cdot 10^{21}$	663
Организмы суши	$\sim 3 \cdot 10^{17}$	0,06			
Атмосфера	$6,3 \cdot 10^{17}$	0,125	Сланцы, глины	$1,0 \cdot 10^{22}$	2000
Океан	$3,6 \cdot 10^{19}$	7,5	Карбонаты	$\sim 5,0 \cdot 10^{22}$	>2500

В осадочных породах земной коры погребено углерода (CO_2) во много раз больше, чем сейчас его находим в виде CO_2 в мировом океане. При этом наиболее крупным по масштабу процессом является процесс регулирования концентрации Ca^{2+} , т.е. насыщения океанической воды CaCO_3 . Процессы перенасыщения CaCO_3 разыгрываются также в активном слое океана. В результате ежегодно в виде карбонатных скелетов морских организмов откладываются в пелагических донных отложениях около $1 \cdot 10^{15}$ г/С, или $2,5 \cdot 10^{14}$ г/С. Эта уголекислота карбонатов может быть источником возродённой уголекислоты. Но об этом процессе мы уже говорили раньше.

Углерод имеет стабильные изотопы ^{12}C и ^{13}C (^{13}C — 1,108 %) и радиоактивный изотоп ^{14}C (β-излучатель). В природных условиях, в частности в океанической воде, известны процессы, приводящие к фракционированию изотопов углерода и нарушению отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. В настоящее время известны многочисленные определения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ для углерода самого разнообразного происхождения. Ниже мы приводим лишь некоторые средние данные, представляющие интерес для геохимии океана [424] (табл. 17).

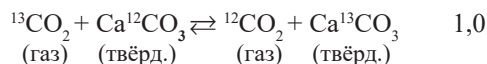
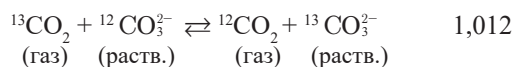
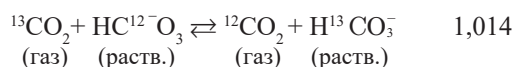
Для нас представляет интерес прежде всего фракционирование $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в процессе фотосинтетического поглощения растениями CO_2 . Скорость поглощения $^{12}\text{CO}_2$ выше, чем $^{13}\text{CO}_2$, и общий эффект фракционирования около 2 %. Поэтому ткани растений и производные их — нефти, битумы, угли и т.д. имеют С более «лёгкий», чем, например, даже С каменных метеоритов, и в этих случаях его обычно называют «лёгким биогенным» углеродом. При вторичном образовании CaCO_3 на месте CaSO_4 после восстановления бактериями новый кальцит имеет легкий биогенный углерод, а не тяжелый С морских известняков (см. табл. 17). Возможно, что вся CO_2 атмосферы прошла биогенный цикл фракционирования углерода. Вместе

с тем CO_2 атмосферы пополняется CO_2 от индустриального сжигания угля и нефти, которые содержат также более «лёгкий» С.

Таблица 17
Изотопные отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$
(стандарт — изотопный состав углерода морских известняков)

Происхождение углерода	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Происхождение углерода	$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
CO_2 атмосферы	89,2	-6,6	Ископаемые угли	90,78	-20
CO_2 океанической воды	89,55	-2,0	Морские карбонаты (CaCO_3)	88,5	0
Ткани морских организмов	90,5	-25	Карбонаты скелетов морских организмов	88,7	$\pm 0,2$
Нефти и битумы	90,9	-25,0	Каменные метеориты	90,0-92,5	-25

В океанической воде CO_2 и продукты его диссоциации имеют небольшую вариацию $\delta^{13}\text{C}$ в пределах 1-2 ‰. При этом в океаническом растворе устанавливаются изотопные равновесия, сдвинутые вправо (справа — коэффициент разделения при 25° С):



Таким образом, ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} при обмене в растворе обогащаются ^{13}C по стадиям реакций. В результате морские карбонаты Са имеют наиболее высокое содержание ^{13}C (см. табл. 17), так же как кальцит и арагонит скелетов морских организмов. Эти сложные равновесия были рассчитаны теоретически [514]. Реально наблюдалась, например, следующая картина распределения ^{13}C при садке CaCO_3 . Углерод твёрдого осадка CaCO_3 был обогащён на 3,5 ‰ ^{13}C по отношению к среднему значению водных карбонатных фаз. Они, в свою очередь (бикарбонаты), были на 7 ‰ «тяжелее» по ^{13}C по сравнению с углеродом CO_2 атмосферы. Таким образом, для значения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ углерода морских карбонатов наблюдается некоторый разброс — обычно от 88,2 до 89,0. Фракционирование в процессе садки CaCO_3 или образования его в теле организмов зависит от многих условий. Джеффери [320] стремился выяснить влияние различных факторов на изотопное отношение С в карбонатах, что очень важно, так как были высказаны соображения о том, что эти вариации $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в карбонатах имеют возрастной характер и, возможно, отображают напряжённость вулканической деятельности и другие стороны жизни Земли в разные эпохи. Естественно, влияет температура, функцией которой является $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в твёрдом осадке CaCO_3 : чем ниже температуры осаждения, тем выше содержание ^{13}C . Огромное влияние оказывает при моделировании процесса садки CaCO_3 содержание в растворах карбонатов. В этом случае имеется в виду закрытая система. Если

количество карбонатов в растворе становится соизмеримым с количеством твёрдой фазы — кальцита, то конечная карбонатная фаза осадка содержит более лёгкий С, чем её начальные фазы. Твёрдый осадок кальцита, образующийся на этом этапе, равно как и конечный раствор, содержат больше лёгкого С, чем в начале.

В процессе выпадения CaCO_3 устанавливается равновесие между твёрдым остатком и раствором. Однако даже в условиях закрытой системы не происходит равномерного распределения изотопов С. В условиях полуоткрытых и открытых систем, при обмене раствора с CO_2 атмосферы, что и имеет место в природе, установление этих изотопных равновесий ещё сложнее. Вероятно, сложность этих равновесий и вызывает некоторые вариации в изотопном составе С морских карбонатов, в общем содержащих наиболее тяжёлый углерод. Последующие превращения осадков CaCO_3 , например, перекристаллизация, могли вызвать нарушения изотопного состава С из-за изотопного обмена с окружающей средой. Карбонаты раковин современных морских Mollusca богаче ^{13}C , чем пресноводных; например, для морских — $\delta^{13}\text{C}$ (+4,2) - (-1,7)‰, а для пресноводных — (-0,6) - (-15,2)‰. Лево- и правозакрученные спирали фораминифер отличаются по ^{13}C , что связано с температурой воды — от $\delta^{13}\text{C}$ - 0,09 ‰ (при низкой температуре) до δ 1,27 ‰ (при повышенной температуре). Имеет значение и скорость отложения CaCO_3 в их раковинках [364]. В результате создаётся тенденция относительно большого извлечения ^{13}C в твёрдые осадки из «обменного бассейна».

^{14}C имеет $T/2 = 5600$ лет и по реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ образуется в атмосфере*. Космический поток нейтронов в настоящее время оценивается на Земле в $(2 \pm 0,5)$ н см²/с. Это позволяет рассчитать весь запас ^{14}C , образовавшегося таким путём в атмосфере до настоящего времени. В так называемом обменном бассейне — атмосфере, гидросфере и биосфере — равновесного ^{14}C находилось около 60 т. Время пребывания ^{14}C в атмосфере считают от 2 до 10 лет. Так же как и стабильные изотопы углерода, ^{14}C окисляется до $^{14}\text{CO}_2$ и далее циркулирует с углеродом на поверхности Земли. По-видимому, равновесного распределения ^{14}C между атмосферой и океанической водой нет. Расчёты показали, что должно происходить обогащение HCO_3^- — иона ^{14}C (подобно ^{13}C). Однако этого в поверхностных слоях воды наблюдать не удаётся. Поверхностные воды океана содержат на 5 - 8% меньше ^{14}C , чем следовало ожидать в результате смешения с атмосферным $^{14}\text{CO}_2$. В общем отмечалось несколько пониженное содержание ^{14}C и в других морских образцах по сравнению с наземными, например содержание ^{14}C в тканях растений и т.п. Отсюда сделали вывод, что это связано с возрастом образцов воды — временем пребывания ^{14}C в том или ином слое океанической воды или воды какого-либо стационарного океанического течения.

Попытки определить «радиокарбонатный» возраст пластов океанической воды были сделаны рядом исследователей [161, 40]. Коснёмся основных выводов этих исследований. Несомненно, воды поверхности как Тихого, так и Атлантического океанов содержат ^{14}C (или $^{14}\text{CO}_2$) заметно больше, чем более глубокие воды. По содержанию ^{14}C можно было определить и возраст глубинных вод Атлантики — около 600—800 лет. Причём воды приповерхностные, приходящие из Антарктики, были более «молодые». Глубинные воды восточной части Атлантического океана были ещё старше — до 900 лет.

В южной части Тихого океана содержание ^{14}C убывает в поверхностных слоях от низких широт к более высоким. С глубиной возраст пластов воды растёт и для

* При взрывах атомных и водородных бомб ^{14}C образуется также по этой реакции или $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$. Продукты взрывов повысили содержание ^{14}C по отношению к 1940 г.

Тихого океана на разных глубинах определяется в 1500 лет и больше. При этом заметный рост радиокарбонowego возраста идёт до глубин 1000—2000 м, а затем более медленно. Был отмечен ряд аномалий — особенно для Атлантического океана, где вообще более сложные течения при относительно меньшем размере его по сравнению с Тихим океаном.

Однако все расчёты возраста глубоких пластов воды океана по ^{14}C зависят от избранной схемы течения. В областях стационарного океанического течения эти определения должны быть более надёжны. Но вместе с тем известен ещё ряд побочных факторов, влияющих на распределение ^{14}C в водах океана. Детрит, органические вещества, опускаясь на дно, частично окисляются в CO_2 и тем самым уменьшают «радиокарбонový» возраст пластов воды, где происходит замер $\delta^{14}\text{C}$. Затем в раствор океанической воды, возможно, мобилизуется «мёртвая» CO_2 из осадков дна, в результате либо растворения карбонатов (например, в холодных областях), либо окисления органического вещества, захороненного в осадках дна.

Подобный эффект разбавления хорошо известен для атмосферного $^{14}\text{CO}_2$. Примерно 100 лет назад началась индустриализация городов. Резко повысилось сжигание угля, нефти. CO_2 от этого производства, древний «мёртвый» CO_2 , потерявший в значительной степени ^{14}C в результате его радиоактивного распада, начал разбавлять современный атмосферный $^{14}\text{CO}_2$. Этот индустриальный эффект разбавления по ^{14}C составляет в наше время около 2 %. Все это должно быть проведено применительно к океанам, прежде чем этот многообещающий метод будет широко использован в этой области для возрастных измерений. Несомненно, в океанической воде будут найдены географические вариации в содержании ^{14}C в пробах воды.

При поглощении организмами моря ^{14}C вместе с CO_2 , HCO_3^- или CO_3^{2-} происходит фракционирование, например, при фотосинтезе усвоение изотопов происходит в следующей пропорции: $^{12}\text{CO}_2$ — 1, $^{13}\text{CO}_2$ — 0,96, а $^{14}\text{CO}_2$ — 0,85, т.е. дискриминация для $^{14}\text{CO}_2$ достигает почти 15 %.

Оказывается, что при образовании скелетов морских организмов в CaCO_3 несколько больше ^{14}C (по β -активности ^{14}C), чем в мягких частях тела. т.е. фракционирование ^{14}C идёт параллельно с увеличением содержания ^{13}C в CaCO_3 .

Изотопные отношения ^{12}C , ^{13}C и ^{14}C в морских осадках, породах, организмах, воде, несомненно, приобретут ещё большее значение по мере прецизирования определения изотопного состава углерода и позволят глубже проникнуть в палеохимию океана. Можно допустить, что по изотопному отношению $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в древнейших морских карбонатах удастся определить баланс CO_2 в атмосфере и океане в различные эпохи жизни Земли.

Обычные газы H_2 , N_2 , O_2 в океанической воде

Водород. С поверхности океана относительно быстрее испаряются молекулы с лёгким водородом и сбрасываются в виде дождя и снега в прибрежных областях. Экваториальные воды несколько богаче D. Вообще поверхностные воды благодаря этому процессу испарения лёгких молекул воды несколько обогащены D по сравнению с глубинной водой. О содержании растворённого H_2 в океанической воде почти ничего не известно. Очевидно, его количество находится в равновесии с атмосферным H_2 (в воздухе находится $3,5 \cdot 10^{-6}$ вес.% H_2). Образование H_2 в толще воды вследствие химических и биохимических реакций неизвестно. В атмосферу H_2 поступает в значительной мере из вулканических газов и за счёт других процессов. В атмосфере D/H на 5 % выше, чем D/H для вулканических газов. Это связано с более быстрой потерей — диссипацией $^1\text{H}_2$, чем D_2 . Поэтому по отношению

Д/Н принципиально можно было бы рассчитать возраст океана — появление воды на поверхности Земли.

Т имеет полупериод жизни 12,26 лет и превращается в стабильный ${}^3\text{He}$. Т в метеорных осадках наблюдается до $T/H = 1 \cdot 10^{-17}$. Его количество резко изменялось из-за испытания в воздухе атомных и водородных бомб*. Нормально следует считать, что Т образуется в атмосфере по реакции ${}^{14}\text{N} (n, t) {}^{12}\text{C}$.

В поверхностных слоях океана Т обнаруживается (в виде T_2O) приблизительно в соотношении $T/H = 1 \cdot 10^{-18}$, а глубоких слоях — в сотни раз меньше. Т в атмосфере частично обменивается с $\text{H}—\text{H}_2\text{O}$ и падает с дождями в океан (см. о тритии, с. 65).

Азот. Источником газообразного N_2 на поверхности Земли, как мы уже видели (см. раздел «Формирование солевой массы океана»), был NH_3 и его соли NH_4Cl , $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ и др., которые дегазировались при процессе выплавления мантии на поверхность Земли. Далее NH_3 окисляется кислородом атмосферы до N_2 . NH_3 находится не только в метеоритном веществе, но и в изверженных (и осадочных) породах. В изверженных породах NH_3 (NH_4^+) ювенильного происхождения. В осадочных породах NH_3 в значительной мере образовывался в результате минерализации органического вещества.

Основная масса N_2 , растворенного в океанической воде, атмосферного происхождения. В литре океанической воды в среднем содержится до 13 мг N_2 , причём эта величина довольно постоянна (табл. 18).

Таблица 18
Содержание обычных газов в океанической воде, см³/л
S = 35 ‰, нормальное давление

Газ	В атмосфере, об. %	Растворение в океанической воде				
		5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
O_2	20,99	7,07	6,36	5,79	5,31	4,89
N_2	78,03	12,73	11,56	10,57	9,77	9,10
N_2/O_2	3,71	—	—	—	—	—

На содержание элементарного N_2 в океанической воде влияют биохимические процессы: с одной стороны, процессы минерализации азотсодержащих органических веществ — планктона и других организмов, детрита — до освобождения свободного N_2 , с другой стороны, обратный процесс фиксации элементарного N_2 , растворённого в воде синезелеными водорослями, азотбактериями.

Отношение ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ в океанической и морской воде из областей с анаэробными условиями выше на 2—3 ‰, чем N/Ar в атмосфере, так как биогенный азот не содержит примеси Ar.

Вместе с тем и ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ в этом азоте больше на 0,1 ‰, чем в атмосферном азоте. Вероятно, этот N_2 — продукт биологической редукции NO_2 и NO_3 . Масштабы этих процессов неясны. Особенно интенсивно они идут в верхних слоях воды и ниже фотосинтетического слоя воды океана. В морской и океанической воде обнаруживаются многие соединения, содержащие азот, прежде всего нитраты, нитриты, аммиак, частично регенерируемые до N_2 , и другие, более сложные соединения

* На планете его количество оценивается в 12 кг. Взрывы увеличили содержание Т в атмосфере в 2—3 раза. В атмосферных осадках отношение T/H — до $1 \cdot 10^{18}$ — $10 \cdot 10^{18}$.

(см. 120). В океанической воде был обнаружен в следах N_2O . Все эти соединения азота, в свою очередь, возникают в результате химического и биохимического разрушений белков и сложных соединений из детрита планктона и других организмов в слоях океанической воды, лежащих ниже активного слоя — между 500—1500 м. Об этом будет сказано ниже.

Кислород. С тех пор как образовалась атмосфера, содержащая свободный O_2 , океанические воды нормально аэрируются через всю толщу воды до донных осадков (см. табл. 15). Исключение составляют моря с сероводородным брожением. Нормально в литре океанической воды растворено 2—8 мл O_2 , а в воде тропических областей — 4—5 мл O_2 (см. табл. 15).

Форма нахождения различных многовалентных ионов, их стабильность в океанической воде определяются парциальным давлением кислорода: окислительный потенциал раствора Eh равен, как известно:

$$Eh = 1,23 + 0,059/4 \log P_{O_2} - 0,059 pH.$$

Окислительный потенциал океанической воды близок к значению Eh 400 мВ и изменяется обычно в пределах $Eh \sim 200$ —400 мВ. В областях с сероводородным брожением $Eh \sim 200$ мВ. Непосредственно источником кислорода океанической воды является «старый» кислород атмосферы (см. изотопный состав O_2) и «молодой» кислород, образующийся в активном слое на глубине от 0 до 100 м в результате фотосинтетической деятельности фитопланктона. При этом используется лишь около 2 % энергии падающего солнечного света. Фотосинтез в океане, в активном слое, является главным источником свободного кислорода на Земле. Этот слой пересыщен кислородом, наблюдаются пузырьки газа (кислорода) на планктонных организмах, среди зарослей водорослей и т.п.. При дыхании растений потребляется не меньше 15 % их продукции O_2 . В результате этого процесса избыток «молодого» кислорода, особенно при волнении на поверхности океана, отдаётся в атмосферу. С другой стороны, в областях океана с малой продуктивностью фитопланктона кислород атмосферы преимущественно растворяется в воде океана. Как мы увидим дальше, в пограничном слое с атмосферой и «старый» атмосферный кислород, и «молодой» фотосинтетический достаточно хорошо перемешаны. Таким образом, установить пай того или другого источника O_2 в океанической воде, в частности в глубоких слоях, довольно трудно. В активном слое океанической воды ежегодно образуется больше $5 \cdot 10^{10}$ т фотосинтетического кислорода. Ниже этого слоя количество O_2 значительно убывает в результате поглощения органическим веществом детрита. Следовательно, в промежуточном и в глубоких слоях океанической воды находится около $1 \cdot 10^{22}$ см³ растворенного кислорода (рис. 9). В атмосфере — 21 об. % O_2 . Примерно через 3000 лет происходит обновление кислорода атмосферы*.

В свете представлений о круговороте O_2 в океане и атмосфере изотопы кислорода представляют исключительный интерес для понимания всей истории формирования океанической воды, особенно изотопный состав растворенного кислорода.

Кислород имеет стабильные изотопы ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . В табл. 19 приведены данные об изотопном составе кислорода вод, атмосферы и фотосинтетического кислорода. Не останавливаясь на детальном рассмотрении процессов, которые приводят к фракционированию изотопов кислорода на поверхности Земли, гидросфере и атмосфере, рассмотрим главные процессы разделения изотопов O_2 только в гидросфере и атмосфере.

По изотопному составу O_2 океанической воды отличается от O_2 пресной воды. Этот эффект «утяжеления» H_2O океана по кислороду объясняется процессом испа-

* Значительное количество O_2 проходит в океане и морях через цикл $S^{2-} + H_2O + O_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-}$.

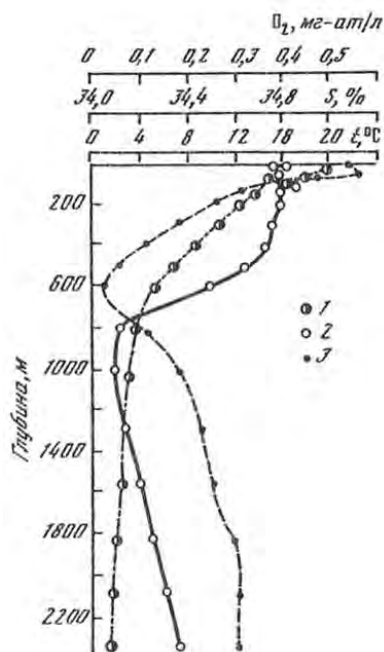


Рис. 9. Вертикальное распространение кислорода, характерное для вод субтропической структуры северной половины Тихого океана [112]
1 — температура; 2 — солёность; 3 — содержание кислорода

рения с поверхности океана: преимущественно испаряется H_2^{16}O . Это различие в изотопном составе O_2 (как и H_2) отвечает релеевскому уравнению испарения*

$$N = N_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

где $\alpha = 1,008$ при 25°C , что соответствует экспериментальным данным (см. табл. 19). Таким образом, поверхностные воды океана несколько обогащены ^{18}O . В действительности процесс испарения с океанической поверхности более сложен, хотя это и не приводит к заметным поправкам. Дело в том, что содержание ^{18}O в парах воды, находящихся в равновесии с водой океана, несколько ниже, чем содержание ^{18}O в дождевой воде, образующейся в результате конденсации избытка пара в атмосфере (первые порции дождей). Дождевая вода уносит обратно в океан несколько больше ^{18}O , чем тот пар, который далее превращается в снега и льды в областях сильного охлаждения у полюсов. Эти снега и льды наиболее бедны ^{18}O .

Таблица 19
Среднее содержание ^{18}O в природных водах, атмосфере и в кислороде фотосинтеза

Источник кислорода	^{18}O , ат. %	$\delta^{18}\text{O}$, % по отношению к пресной воде	$\delta^{18}\text{O}$, % по сравнению с кислородом пресной воды, γ^*
Пресная вода	0,1981	0,0	0,0
Морская вода (солёность 35 ‰)	0,1995	0,67	1,5
Воздух	0,2039	2,92	6,5
Углекислый газ	0,2083	5,15	11,5
Фотосинтез в пресной воде	0,1991	0,54	1,2
Фотосинтез в морской воде	0,2005	1,21	2,7

* $\gamma = 1 \cdot 10^{-6}$ от плотности воды при $3,98^\circ\text{C}$.

Свободный кислород атмосферы, в далёком прошлом образовавшийся путём фотохимического разложения паров H_2O в верхних слоях атмосферы, должен был бы отвечать по изотопному составу O_2 пресной воды. Но оставим пока этот вопрос.

* V_0 — первичный объем жидкости; V — остаток от испарения; N_0 — менее летучий компонент; N — рост этого компонента; α — коэффициент разделения. Точная формула Релее:

$$\left(\frac{N}{N_0} \right) \left(\frac{1 - N_0}{1 - N} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$$

Источником фотосинтетического кислорода (и, следовательно, кислорода современной атмосферы) долго считали CO_2 . Но было показано [28], что при фотосинтезе происходят дегидрогенизация H_2O и освобождение O_2 в этом же процессе, а не в результате разложения CO_2 . Это важно в том отношении, что изотопные составы кислорода H_2O и CO_2 очень различны (см. табл. 19). Кислород речной воды самый лёгкий, а кислород CO_2 самый тяжёлый. Но, между прочим, кислород современной атмосферы заметно тяжелее кислорода фотосинтеза и речной воды. Следовательно, если даже фотосинтез генерирует сегодня всю массу свободного кислорода атмосферы и растворенного в океанической воде, то имеется какой-то другой процесс, который «утяжеляет» фотосинтетический кислород и «доводит» его до изотопного состава кислорода атмосферы. Изучение кислорода, растворенного в океанической воде, для которого имеются два возможных источника — фотосинтез в верхних, активных, слоях воды океана и диффузия O_2 из атмосферы (оба кислорода различны по изотопному составу), показало, что кислород в глубоких слоях воды, ниже уровня фотосинтезирующего слоя, на глубине 500—1000 м и более, заметно отличается по изотопному составу от кислорода фотосинтеза и атмосферы. Он ещё более тяжёлый. Максимум обогащения растворённого кислорода изотопом ^{18}O совпадал с кислородным минимумом океанической воды (рис. 10).

В результате исследований в океане удалось установить, что утяжеление растворённого кислорода связано с преимущественным поглощением лёгкого кислорода ^{16}O при дыхании, гниении и других биохимических реакциях окисления детрита. Таким образом, изотопный состав фотосинтетического кислорода тождествен изотопному составу кислорода речной воды, а в нашем случае — кислород морского фотосинтеза тождествен изотопному составу кислорода океанической воды. Дыхание и окисление органического вещества ведут к преимущественному извлечению лёгкого кислорода (растворенного в океанической воде или содержащегося в атмосфере), т.е. к фракционированию изотопов кислорода атмосферы. Этот процесс ответствен за утяжеление растворенного кислорода океанической воды и кислорода атмосферы. Но коэффициент фракционирования кислорода, растворенного в океанической воде (ниже уровня фотосинтезирующего слоя), оказался равным $\alpha = 1,010$, а для нашего объяснения происхождения утяжеления кислорода атмосферы как результата фракционирования при дыхании и других биологических процессах поглощения O_2 надо, чтобы $\alpha = 1,018$.

Но это в том случае, когда мы считаем, что фракционируется только кислород атмосферы. Но если бы мы отнесли фракционирование за счёт фотосинтетического кислорода, растворённого в океанической воде, то α оказался бы равным 1,025.

Океаническая вода регулирует объём кислорода атмосферы и его изотопный состав, скорость проникновения O_2 (как и других газов) атмосферы и «нового» O_2 из фотосинтезирующего слоя в океаническую воду, первоначальные и конечные объёмы растворённого кислорода. Иными словами, скорость вентилизации мирового океана, оборачивае-

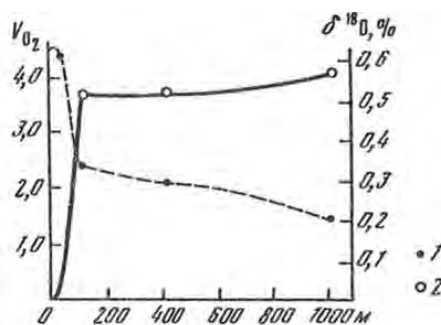
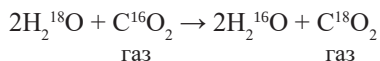


Рис. 10. Зависимость изотопного состава растворенного в океанической воде O_2 от его содержания в воде с глубиной (Индийский океан, ст. 316, 1957 г.) [28]

1 — содержание O_2 в воде на различных глубинах; 2 — изотопный состав кислорода

мость кислорода, будучи изучены, ещё глубже осветили бы историю формирования атмосферы.

Равновесие между CO_2 и H_2O ведёт к изотопному обмену и утяжелению изотопного состава кислорода CO_2 :



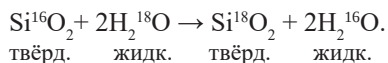
с высоким коэффициентом фракционирования ($\alpha = 1,044$) при 0°C и, следовательно, с меньшим α при повышенных температурах. Таким образом, фракционирование изотопов O_2 есть функция температуры, при которой оно происходит.

В результате изотопного обмена все морские карбонаты имеют O_2 с высоким обогащением ^{18}O . Раковинки морских моллюсков несколько богаче ^{18}O по сравнению с раковинками пресноводных моллюсков*.

Благодаря тому что твёрдый CaCO_3 практически не обменивается изотопами с кислородом атмосферы, растворённым в океанической воде, и кислородом H_2O , можно по CaCO_3 (скелетов морских организмов, не подвергшихся перекристаллизации), содержащему ^{18}O , определить температуру его образования.

Этот палеотермометрический метод может открыть тёплые и холодные течения, температуры воды древних морей [111, 74]. Мы уже видели, что скелеты морских организмов из тёплых вод (богатые молекулой MgCO_3) содержат меньше ^{18}O . Легко понять, что известковые скелеты глобигерин, птеропод и других организмов, образующие на дне океана на огромных пространствах осадки, продукты замирающих морей — известняки, доломиты, мел, захоранивают значительные массы тяжёлого кислорода в молекуле CaCO_3 , так же как и в диатомите.

Ещё одно изотопное равновесие для O_2 представляет интерес в геохимии океанической воды и донных осадков



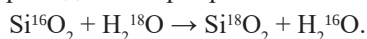
Изотопный обмен идёт в сторону утяжеления молекулы SiO_2 и зависит от температуры.

Величина α этого процесса фракционирования изотопов кислорода равна 1,030 при 0°C . Поэтому аморфный SiO_2 , кварц, диатомовые скелеты, диатомит содержат наибольшие количества ^{18}O в молекуле SiO_2 (табл. 20). Особенно высоко содержание ^{18}O в диатомовых скелетах, образовавшихся при наиболее низких температурах.

Таблица 20
Изотопный состав кислорода

Вид SiO_2	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$	Вид SiO_2	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$
Диатомит	29,3	Кварц метаморфических пород	16,1
Гидротермальный кварц	22,9	Кварц изверженных пород	9,2

Изотопное отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ — функция температуры. Высокотемпературный кварц беднее ^{18}O , чем низкотемпературный. Поэтому $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в породах указывает на пай собственно осадочного материала, претерпевшего химическое разложение и прошедшего через равновесие с H_2O :



* Лонжинелли и Тонджиоржи [364] было замечено, что правозакрученные раковины известковых фораминифер (разных видов) имеют в CaCO_3 скелета больше ^{18}O , чем левозакрученные их виды. Если это так, то это ограничивает палеотермометрический метод.

Поэтому кислые горные породы (гранитоиды), содержащие кварц, имеют больше ^{18}O , чем основные и другие бескварцевые породы.

Фракционирование изотопов кислорода при участии молекул CaCO_3 , SiO_2 , MgCO_3 и др. и захоронение этих твёрдых осадков, относительно обогащённых тяжёлым ^{18}O , приводит к обеднению им океанической воды. Поэтому в первичном океане, а следовательно, и в O_2 , образовавшемся из этой воды, содержание ^{18}O было несколько выше.

Нейтральные газы

В атмосфере, как мы видели, содержание нейтральных газов He , Ar , Ne , Kr и Xe очень мало. Из атмосферы они поступают в океаническую воду, где находятся в равновесных отношениях.

Растворимость нейтральных газов в океанической воде несколько ниже, чем в дистиллированной воде (рис. 11). Растворимость нейтральных газов подчиняется правилу обратной зависимости от атомного веса. Тяжёлые газы при прочих равных условиях имеют большую растворимость в воде. С увеличением гидростатического давления растворимость нейтральных газов несколько увеличивается. Ниже привожу данные и о растворимости нейтральных газов в океанической воде при разных температурах на основе непосредственных определений содержания этих газов в океанической воде и расчётные данные по равновесию.

Растворимость нейтральных газов подчиняется газовым законам и падает с увеличением температуры, солёности и повышается с увеличением газового давления. Интересно сравнить её с растворимостью вульгарных газов (табл. 21). Океаническая вода насыщена этими газами и их количество также регулируется температурой воды и перемешиванием газов атмосферы с водой океана до установления газового равновесия. Непосредственно в океанической воде неоднократно находили Ar от 0,2 до 0,4 $\text{см}^3/\text{л}$; $(\text{He}+\text{Ne})$ — $1,7 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3/\text{л}$ и среднюю их концентрацию до больших глубин — около $1,6 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^3/\text{л}$.

Урри [515] наблюдал, что содержание $\text{He} + \text{Ne}$ изменяется параллельно содержанию в воде O_2 . Минимум O_2 отвечает минимуму содержания этих газов

$$\frac{\text{He} + \text{Ne}}{\text{O}_2} \sim 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

За последние годы были проведены многочисленные систематические определения нейтральных газов в океанической воде [289, 375, и др.], некоторые из этих результатов приведены в табл. 21. Обращают на себя внимание несколько более высокие значения величины растворимости Kr и Xe по сравнению с расчётными, т.е. имеет место пересыщение воды Kr и Xe .

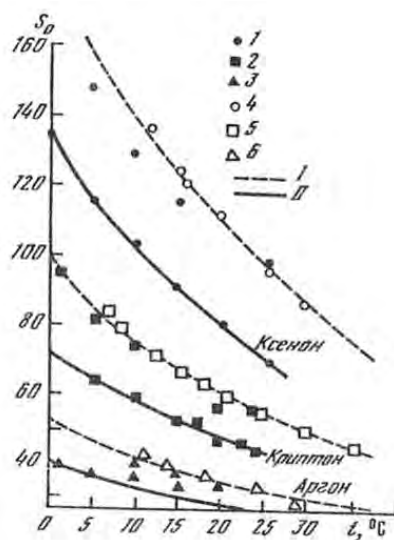


Рис. 11. Растворимость (S_0) Ar , Kr и Xe в чистой (I) и океанической (II) воде в зависимости от температуры

1-3 — определения Кёнига, 1963 г. [339];
4-6 — определения Моррисона и Джонстона, 1954 г. [389] (по [339])

Таблица 21
Содержание нейтральных газов в воде океанов (в см³ на 1000 г воды) [340, 289]

Место взятия проб	Глубина, м	t° C	N ₂		Ar		Ne, 10 ⁻⁶		He, 10 ⁻⁶		Kr, 10 ⁻⁶		Xe, 10 ⁻⁶	
			найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию
Тихий океан, 27° 22' - 27° 27' с.ш., 150° 08' - 150° 37' з.д.	10	25,05	9,3	8,65	0,218	—	147,8	147,0	40,0	—	—	—	—	—
	36	24,09	9,2	8,77	0,225	—	146,9	147,4	38,7	—	—	—	—	—
	60	20,40	9,7	9,35	0,242	0,241	146,9	147,8	40,6	36,7	—	—	—	—
	2235	1,86	13,5	13,29	0,336	0,346	167,8	166,8	43,3	40,8	—	—	—	—
	3125	1,52	14,0	13,48	0,348	0,350	174,1	167,4	43,4	40,9	—	—	—	—
Индийский океан	4274	1,48	13,9	13,49	0,346	0,350	173,8	167,4	42,7	40,9	—	—	—	—
	581	8,69	12,3	11,8	0,297	0,298	161,3	157,0	35,5	38,5	—	—	—	—
	1355	3,19	13,4	13,1	0,338	0,335	170,0	164,4	38,9	40,3	—	—	—	—
	3300	1,5	14,2	13,7	0,357	0,350	173,0	167,4	41,2	40,9	—	—	—	—
	3200	0,75	14,4	14,1	0,350	0,358	174,8	168,9	41,3	41,3	—	—	—	—
51° ю.ш., 66° в.д.	1800	1,9	13,0	13,5	0,337	0,346	164,3	166,8	39,1	40,8	—	—	—	—

Таблица 21 (окончание)

Место взятия проб	Глубина, м	t° C	N ₂		Ar		Ne, 10 ⁻⁶		He, 10 ⁻⁶		Kr, 10 ⁻⁶		Xe, 10 ⁻⁶	
			найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию	найденно в океанической воде	по равно-весию
Тихий океан, 30° 31,2' с.ш., 120,55° 21' з.д.	194	8,78									—	—	10	9,03
	1090	3,63									90	74,9	12	10,3
	2186	1,88									—	—	13	10,9
	3493	1,60									99	78,5	15	11,0
	10	25,05									50	47,7	8	6,03
	2065	2,02									89	77,6	10	10,8
	3125	1,52									84	78,7	16	11,0
	4274	1,48									86	78,7	11	11,0
	5	13,62									68	60,5	9	8,04
	—	0									80	81,5	11	11,7
	—	16,1									—	—	8	7,57
	—	25,1									54	47,7	6	6,02

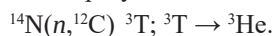
Общее количество инертных газов в морской воде по отношению к другим газам (N_2) несколько выше, чем в атмосфере, и их растворимость, как мы видели, увеличивается на больших глубинах. Так, например, Хе растворяется в 2 раза больше при $0^\circ C$, чем при $25^\circ C$, или отношение, например, He/Ar в воздухе — $5,6 \cdot 10^{-4}$, а в океанической воде — около $1,3 \cdot 10^{-4}$ (табл. 22). Это в своё время даже вызвало попытку добывать инертные газы из глубинных морских вод с низкой температурой. Все инертные газы в океаническую воду поступают главным образом из атмосферы. Однако некоторое количество этих газов, особенно ^{40}Ar , ^4He , возможно, поступает непосредственно в воду при вулканических подводных извержениях, так как все эти газы по преимуществу возникли в результате их накопления (при радиоактивных процессах) в породах мантии, в затем были дегазированы либо прямо в атмосферу, либо под воду океана. Все они имеют несколько изотопов и это позволяет рассчитывать на полное раскрытие сложной истории их появления на поверхности Земли.

Таблица 22
Отношение газов в атмосфере и океанической воде

Отношение	В атмосфере	Растворенные в океанической воде при температуре		Отношение	В атмосфере	Растворенные в океанической воде при температуре	
		$10^\circ C$	$20^\circ C$			$10^\circ C$	$20^\circ C$
He/Ne	0,288	0,246	0,246	Xe/Ne	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$56,0 \cdot 10^{-3}$	$46,2 \cdot 10^{-3}$
He/Ar	$5,62 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	Ne/Ar	$19,5 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$6,08 \cdot 10^{-4}$
He/Kr	4,6	0,597	0,695	Kr/Ar	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$
He/Xe	61,0	4,38	5,33	Xe/Ar	$0,922 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$
N_2/Ar	83,8	38,0	38,5	Xe/Kr	$7,54 \cdot 10^{-2}$	$13,6 \cdot 10^{-2}$	$13,0 \cdot 10^{-2}$
Kr/Ne	$6,26 \cdot 10^{-2}$	$41,1 \cdot 10^{-2}$	$35,4 \cdot 10^{-2}$				

^4He — конечный продукт радиоактивных рядов ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . Очевидно, что из рассмотренных источников ^4He в океанической воде основным является ^4He из атмосферы, т.е. освобождённый из горных пород и конвективно захваченный поверхностью океана, так как содержание U и Th в океанической воде недостаточно по сравнению с количеством в ней ^4He . Лишь небольшой пай ^4He генерируется U и Th , рассеянными в породах дна и растворенными в воде*. Вместе с тем ^4He (и ^3He) не удерживаются в атмосфере и диссипируют в космическое пространство.

^3He образуется в атмосфере по реакциям:



Вследствие этого ^3He не находится в глубинных водах вместе с ^4He , а встречается, в частности, только в приповерхностных водах, как и T . Так, например, Бейнбридж [135] нашёл, что глубина проникновения T в толщу океанической воды (северная часть Тихого океана) 75 м. Он нашёл, что половина T атмосферного происхождения, а другая половина приносится речными водами. Таким образом, с атмосферными осадками в океан сейчас привнесено до 50 % ^3T (до глубины 40 м). А всего ^3T

* U и Th , находящиеся в воде, генерируют в год $3 \cdot 10^5$ ядер ^4He на 100 см^3 воды, не исключено поступление ^4He в океан из более глубоких недр Земли.

в океане ~ 40 кг. ^3T может образовываться в морской воде из ^2D при захвате нейтронов и других частиц, но скорость этой реакции ничтожно мала.

Таким образом, в морской воде очень мало ^3T , и при испарении воды с поверхности океана пары её не содержат ^3T . Если исключить появление ^3He вследствие взрывов бомб, то отношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ в океанической воде на больших глубинах не должно повышаться, и так как нормальное содержание ^3He в атмосфере около $5 \cdot 10^{-12}$ об.%, то $^3\text{He}/^4\text{He}$ должно быть около $1,0 \cdot 10^{-8}$, а $^3\text{T}/^1\text{H}$ — около $0,015 \cdot 10^{-18}$ (см. [424]). Растворённый в воде ^3T может быть использован в качестве индикатора морских течений и происхождения воды из разных слоёв океана.

Изотоп ^{40}Ar в атмосфере и в океанической воде появился в результате реакций $^{40}\text{K} \rightarrow \text{K} \rightarrow ^{49}\text{Ar}$. В процессе дегазации вещества мантии Ar был вынесен на поверхность Земли. Этот процесс продолжается и сейчас. По содержанию среди всех других инертных газов атмосферы и океана ^{40}Ar занимает первое место. Были изучены изотопные отношения аргона, растворенного в океанической воде. Так, отношение $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ отличалось от воздушного меньше чем на 0,2 %. Другие изотопы — ^{39}Ar и ^{38}Ar поглощены из атмосферы и находятся в ней в тех же изотопных отношениях.

Происхождение изотопов Kr и Xe и изотопного состава этих газов в атмосфере не совсем ясно [27]. Они также в воду океана поступают из атмосферы.

Интересно отметить содержание Ar (и He) вместе с N_2 в плавательных пузырях рыб. По нашим анализам, содержание Ar (и He) в пузырях *Merluccius capensis*, *Pterogymnus lanarius*, *Muraenolepis* sp. и других Macruride было близко к воздушному и растворённому в морской воде, а Ar/N_2 от 1,246 до $1,330 \times 100$. Давление $\text{N}_2 + \text{Ar}$ достигает в пузырях несколько атмосфер. O_2 поступает в плавательный пузырь из крови (через rete mirabile). Механизм поступления $\text{N}_2 + \text{Ar}$ неясен. Растворённых $\text{N}_2 + \text{Ar}$ в крови рыб очень мало.

ВЗВЕСИ И КОЛЛОИДЫ В ВОДЕ ОКЕАНОВ

В океанической воде находятся не только растворённые соли, органические вещества, но и значительное количество взвешенных частиц размером от долей микрона (коллоидов) до грубых взвесей, мельчайших осколков минералов и т.п. С поверхности континентов, как мы видели, сбрасывается около 12695 млн т в год взвешенных веществ всеми реками мира [1]. По существу, многие вещества, находящиеся в океанической воде, проходят стадию коллоидов или взвесей. Распределение взвешенных частиц в океане, как показали, например, систематические исследования А.П. Лисицына [67], подчиняется известной зональности, что, с одной стороны, связано с размещением главным образом планктонных организмов, а с другой — зависит в какой-то степени от характера речного стока с суши и, наконец, от океанических течений. Происхождение взвешенных частиц смешанное. Взвеси содержат компоненты литогенного, биогенного, гидрогенного происхождения. Вот почему, как мы увидим ниже, например, радиоактивные элементы рядов U или Th не находятся в радиоактивном равновесии. Часть их приносится с берега. Но, несмотря на то, что масса взвешенных частиц, сбрасываемых речным стоком в океан и моря, примерно в 4—5 раз больше, чем ионный сток, в общем баланс океана роль взвешенных частиц наземного происхождения невелика, так как в океанической воде находится в 100 раз больше взвешенного вещества по сравнению с ежегодным привносом с континентов. Часть этих частиц достигает открытых областей океана и подвергается переработке планктоном, который использует SiO_2 , Fe, P, Ca, C и другие химические соединения для своего питания. Грубые же взвеси, т.е. размером от 10 мк до 0,1 мм, осаждаются в дельтах рек или коагулируют при

контакте с морской водой. Считается, что таким образом откладывается у границ морей 50—60% речного стока взвешенных веществ. В моря и океаны вместе с растворенными веществами выносятся главным образом тонкие литогенные взвеси размером меньше 0,01 мм. Это повсеместное правило может быть иллюстрировано следующим примером.

Значительная масса взвешенных частиц перерабатывается или возникает вновь в активном слое воды океана и ниже под влиянием жизнедеятельности организмов. Они биогенного происхождения и имеют обратимый характер. К взвешенным частицам, достигшим открытых областей океана и подвергшимся биологической обработке, присоединяются остатки погибших планктонных организмов, их тела, скелеты и т.п., интенсивно разрушающиеся в дальнейшем под влиянием микроорганизмов. Исключительную роль в образовании этих биогенных частиц играют диатомовый и фораминиферовый планктоны. Химический состав взвесей океана начали усиленно изучать лишь за последние годы, в частности систематически исследовались взвеси Индийского, отчасти Тихого океана [67].

Наиболее распространённый размер коллоидов около 2 мк (до 75 %). В сумме взвеси на 80 % состоят из неорганического материала, среди которого главное место занимают коллоидная кремне кислота, соединения Са, Fe, Р и др. вплоть до мельчайших осколков неразложившихся минералов, приблизительно на 20 % из органических веществ, которые в среднем содержат около 3 % всего углерода органического вещества океана. Взвешенные частицы разных размеров, состоящие, в частности, из гидратов окисей, прежде всего Fe^{3+} , Mn^{3+} (гидрогенного происхождения и др.), а также других химических соединений, по преимуществу могут находиться в океанической воде в виде взвесей частиц минералов (окиси Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.), а также и главным образом, глинистых частиц, аутигенных минералов (апатита, кальцита и др.), органических остатков планктона и других организмов, разрушенных минералов (Fe), и т.п. Известно образование плёнок гидратов окиси железа и марганца на подобных коллоидах. Все эти взвеси благодаря ионообменным химическим гетерогенным реакциям несут, в свою очередь, на себе сорбированные из океанической воды ионы. В зависимости от состава взвесей состав сорбируемых ионов различен (в обменном или необменном состоянии), что регулируется законом действия масс. Как показал Краускопф [343], некоторые элементы или их ионы (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) более других сорбируются на самом различном материале — гидратах Fe, Mn, органических остатках и т.п. По-видимому, органическое вещество взвесей сорбирует заметным образом Ni, Co, V. С коллоидными остатками пирита могут увлекаться Hg, Ag, Pb, Zn, Cd, Bi, Cu, но это, как мы увидим ниже, имеет ограниченный характер.

В табл. 23 приводятся данные о среднем составе взвешенных частиц из речных, морских и океанических вод. Можно утверждать, что их химический состав в среднем приближается к среднему составу осадочных пород.

Среднее содержание взвешенных частиц в океанической воде принимают равным около 1 мг/л, т.е. в океане находится взвешенного материала $1,37 \cdot 10^{12}$ т ($1,37 \cdot 10^{18}$ г), причём половина этого количества приходится на воды Тихого океана. Все эти взвешенные частицы медленно опускаются на дно, непрерывно испытывая влияние организмов, прежде всего бактерий. Скорость оседания рассчитывают обычно по формуле Стокса.

Только очень малая часть годового сброса взвешенного вещества достигает в твёрдом виде донных осадков океана — лишь около 0,4%, остальная — либо переходит в раствор, либо извлекается организмами, либо, наконец, некоторое время остаётся взвешенной в воде (см. об осадках моря).

Таблица 23
Химический состав водных неорганических взвесей (в % к воздушно-сухой взвеси)

Место взятия проб	Содержание взвеси, объёмн. %	Аморфная SiO ₂	CaCO ₃	C _{орг}	Fe	Mn	Cu	Ni	V	Cr	Co	Ti	P	Литера- тура
Океан														
Индийский	—	11,45	1,28	8,67	3,14	0,004	—	—	—	—	—	0,018	0,30	[67]
Море														
Средиземное	—	1,2	4,0	10,4	8,74	0,05	—	—	—	—	—	0,54	—	[67]
Красное	—	1,0	4,4	12,7	19,55	Следы	—	—	—	—	—	0,04	—	[67]
Реки*														
Дунай (около Измаила)	—	—	3,58	1,53	5,96	0,10	0,0065	0,0032	0,0112	0,0099	0,001	—	0,033	[42]
Днепр (около Херсона)	—	—	1,02	6,67	2,96	0,09	—	—	—	—	—	—	—	[42]
Дон (около Аксая)	—	—	—	—	8,92	0,083	0,0077	0,0079	0,0146	0,0093	0,0005	—	0,072	[42]
Чорох (в Батуми)	—	—	5,81	0,66	3,68	0,080	0,02	0,0046	0,012	0,0066	0,002	—	0,054	[42]
Риони (около Цхакая)	—	—	3,83	0,74	5,05	1,160	0,0041	0,0085	0,015	0,0093	0,0015	—	0,040	[42]
Кубань (около Темрюка)	—	—	1,75	1,35	5,69	0,072	0,0056	0,0071	0,0146	0,0036	0,0005	—	0,036	[42]
Обь (около Салехарда)	0,0042	—	1,36	2,00	4,84	0,146	0,0047	0,0054	0,010	0,0098	—	—	0,114	[75]
Кеть, приток Оби	0,0043	—	1,42	4,08	7,14	0,238	0,0034	0,0052	0,011	0,0077	—	—	0,20	[75]
Осадки														
Тихий океан, пелагические осадки	0,0043	(49,2)	(10,0)	7	6,5	1,25	0,074	0,032	0,023	0,0093	0,016	0,73	—	

* Грубые взвеси, несущие основную массу вещества.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОКЕАНОВ И МОРЕЙ

Под органическим веществом, содержащимся в водах океанов и морей, в океанологии понимают всю сумму растворенных органических веществ, коллоидов и грубо диспергированных взвесей органического характера. В целом органическое вещество может быть охарактеризовано как углеводопротеиновый комплекс. Главная его масса находится в растворенном состоянии. Происхождение органического вещества океана связано с двумя главными источниками: 1) первичным образованием органического вещества в активной зоне океана в поверхностных слоях воды в результате процесса фотосинтеза и 2) привнесом органических веществ с континентов.

Только за последние годы были сделаны первые серьёзные шаги в направлении установления не группового характера этих веществ (часто называемых в сумме водным гумусом), а индивидуального состава слагающих их отдельных органических соединений. При этом выяснилось уже теперь, что в органическом веществе океанов и морей существует огромное число индивидуальных соединений (образовавшихся в процессе жизнедеятельности организмов и при посмертном разрушении тканей организмов моря), большинство которых находится в воде океана в бесконечно малом количестве. Прежде всего были обнаружены разнообразные углеводы (от ^{10}C до ^{18}C), дегидроаскорбиновая кислота, затем очень стойкие соединения хитина и продуктов его превращения, пектины и другие производные клеточных оболочек растений, полисахариды. Установлены также липиды, холестерол, лецитин, многие жирные кислоты — трипальмитиновая, каприловая и другие, белки, аминокислоты, кроме того, сложные соединения, например, кониферилловый спирт, токаферол [117, 345], пигменты — производные хлорофилла в виде V-, Ni-, Fe-комплексов, каратиноиды и другие пигменты водорослей, энзимы — витамины [345] и многие другие соединения.

Масса органического вещества в океане образуется в результате гибели прежде всего бактерий и планктонных организмов, их разрушения, окисления при участии главным образом, тех же бактерий, аэробных и анаэробных, по мере того как этот органический детрит медленно транспортируется на дно океана. Нужно заметить, что при этом органическое вещество осаждает многие металлы. Известны опыты и непосредственные наблюдения в океане и морях, которые показывают, что этот процесс разрушения идёт интенсивно в активном слое и ниже, обычно в пределах глубин 500—1000 м. Это подтверждается всей картиной распределения планктона, бактерий, органического P, N, SiO_2 и других продуктов превращения органических веществ в толще океанической воды. За этот промежуток пути происходят основной процесс разложения тканей организмов — планктона и других и появление отдельных индивидуальных соединений в растворе океанической воды. Если глубина моря не больше 200—400 м, то органическое вещество — детрит — достигает дна бассейна, не будучи глубоко разрушено, и здесь в донных отложениях продолжается его превращение. Таким образом, в илах мелких морей закладывается огромное количество не переработанного ещё бактериями органического вещества, которое затем перерабатывается при помощи бактерий в донных осадках и является основным материалом, из которого возникает нефть в неглубоких морях, в областях шельфа морей и океанов.

В морях береговых областях океана к органическим веществам, образующимся в результате гибели планктона и других морских организмов, речным стоком добавляется в той или иной степени органическое вещество, созданное организмами суши — главным образом так называемый почвенный гумус. Нередко на севере этот гумус выносятся реками в большом количестве; «чёрные» реки тропических областей, также выносят его огромные массы. В среднем речные воды несут 5—10 мг С органических веществ в 1 л, т.е. за год они могут внести в океан $3,65 \cdot 10^{14}$ г С ор-

ганических веществ. Однако его масса ничтожна по сравнению с массой органического вещества, продуцированного в самом океане. Какая-то часть этого гумуса достигает областей открытого океана и перемешивается с органическим веществом океанических вод. Другая часть медленно коагулирует при контакте с раствором океанов и морей. По составу органическое вещество океанов и морей, как можно понять, отлично от почвенного гумуса, сносимого с суши. Например, морские организмы — микропланктон, планктон, водоросли и все другие практически не содержат в своих тканях лигнина. В образовании же почвенного гумуса принимает основное участие лигнин наземных растений. Мы увидим дальше, что «водный гумус» и почвенный гумус имеют разный химический состав.

Наконец, источником органического вещества в океане могут быть льды, при таянии которых накопленное на них при участии птиц, морских животных, ветра органическое вещество переходит в воду океана. В 1 л воды океана обнаруживают разными методами 3,3—1,5 мг органического вещества, т.е. около 1,5 мг/л углерода. В воде морей содержание органического вещества выше в 2,5—3 раза (табл. 24), оно ещё больше в заливах, фиордах.

Таблица 24
Содержание растворенного органического вещества в воде морей и океанов

Море, океан	Углерод, мг/л	Среднее содержание, мг/л	Литература
Азовское море	4,63—6,02	6,3	[47]
Черное море	2,83—3,56	3,5	[47]
Каспийское море	5,0—7,0	5,6	[47]
Балтийское море	2,0—4,6	—	[328]
То же	3,7—5,2	4,0	[93]
Баренцево море	—	1,0	[93]
Гренландское море	2,0—2,1	2,0	[47]
Норвежское море	0,45—1,38	—	[216]
Северное море	0,5—1,8	—	[216]
То же	1,0—8,0	—	[216]
Атлантический океан, у Бермудских о-вов	2,35	2,35	[348]
Атлантический океан	1,04—1,98	1,5	[94]
То же (северная часть)	0,2—1,3	—	[216]
То же (тропическая область)	1,08—1,90	1,56	[94]
Тихий океан	0,6—2,7	1,7	[413]
То же	0,98—2,68	1,7	[94]
»	1,09—1,98	1,5	Н.Д. Старикова, 1966 г.
Индийский океан	1,30—1,99	1,5	Н.Д. Старикова, 1966 г.

Количество растворенного в океанах и морях органического вещества, как мы увидим, в несколько раз больше по массе, чем «живого вещества» — всей совокупности живых организмов, населяющих океан, и исчисляется порядком $4 \cdot 10^{18}$ г. Достаточно сказать, что в 1 л океанической воды обнаруживали $9 \cdot 10^7$ частиц размером около 0,5 мк, состоящих из органического вещества. Вот почему многие ис-

следователи считали, что органическое вещество в океане — огромный источник питания морских рыб и других высших организмов. Главная масса органического вещества находится не в виде коллоидов или взвесей, а в растворе. Это следует, например, из данных Бранда [158]. Он определил содержание N органических веществ, находившихся во взвешенном состоянии, по отношению ко всему N органических веществ в океанической воде. В верхних слоях воды (Атлантический океан), где содержание взвешенных частиц в среднем около 1 мг/л, общее количество содержащегося в них N (во взвешенных частицах органического характера) доходило до 20% от всего азота органического вещества воды. В то же время в открытых частях океана оно достигает 10—15%, а в глубоких слоях — всего нескольких процентов от всего N органического вещества океанической воды.

Бранд [158] к взвешенным частицам органического вещества относил и живые планктонные микроскопические организмы, взвешенные в воде. Поэтому собственно органического вещества во взвесах по отношению к растворенной части органических веществ, вероятно, ещё меньше. Это подтверждается данными А.П. Лисицына [67] по содержанию C во взвесах Индийского океана. В зоне цветения диатомовых органического вещества во взвесах было постоянно 0,01 мг/л C и максимум 0,39 мг/л C в антарктических областях. Дисперсия содержания C во взвесах очень большая — до 400.

Из многочисленных наблюдений и данных о содержании органических веществ в водах океанов и морей, о его суточной, сезонной и многолетней вариациях, распределении в горизонтальном плане и по глубоким слоям воды следует, что среднее содержание так называемого растворенного органического вещества в океане подвержено сезонным и другим колебаниям и приближается к 2 мг/л, т.е. составляет около 1,5 мг C органического вещества в 1 л. В морях содержание органического углерода выше в 2,5—3 раза, ещё больше оно в заливах и фиордах. Максимум содержания органических веществ достигается в вегетативные периоды. Иными словами, растворенного органического вещества в океане содержится $\sim 4 \cdot 10^{18}$ г или $2 \cdot 10^{18}$ г C. В горизонтальном направлении содержание органических веществ, их состав определяются областями концентрации планктона того или иного флористического или фаунистического состава. Так, например, интенсивное цветение диатомового планктона в районе Берингова моря продуцирует органическое вещество, несколько отличное по составу по сравнению с органическим веществом копеподового планктона в открытом океане.

Ещё более разнообразно содержание органического вещества в открытых, внутренних морях, где к органическому веществу, продуцируемому в море, добавляется в заметном количестве органическое вещество речного стока. Количество органического углерода в поверхностных слоях океана флуктуирует по сезонам. В среднем, как мы уже говорили, для поверхностных вод океана содержание органического C приближается к 1—1,5 мг/л. По вертикальному разрезу в водах океана содержится в среднем органического углерода около 1,5 мг/л с небольшими отклонениями. Главная масса органического вещества находится в растворимом состоянии и только не более 3—5% C органического вещества — в нерастворимом виде. Непосредственное определение органического углерода в океанической воде приводит к очень малым значениям, и об его содержании судят обычно по эквиваленту O_2 , пошедшего на окисление органического вещества (или по окисляемости). Аналогично содержанию органического углерода ведёт себя в вертикальном разрезе и содержание других дериватов органического вещества — органического азота, альбуминоидного азота, органического фосфора и др. В воде морей содержание органического вещества и его производных может быть в несколько раз выше и ещё больше в заливах, фиордах. Чтобы понять основную тенденцию в превращениях

органического вещества в толще воды океана, обратимся прежде всего к его элементарному химическому составу (табл. 25).

Таблица 25
Элементный химический состав органического вещества, %

Объект	С	Н	О	N
Фитопланктон (перидиновый)	45	7	45	3
Зоопланктон (копеподовый)	50	8	32	10
Органическое вещество*	58,6	7	28,7	5,7
Пелагические отложения	56	8	30	6
Растения суши	54	6,0	37	2,75
Почвенный гумус	56	4,5	36	3,5

* Растворенное органическое вещество Азовского моря.

Прямых определений элементного состава растворенного органического вещества в океанической воде, однако, неизвестно. Поэтому мы принимаем, что его состав очень близок к составу органического вещества глубоководных осадков океана. Из всех этих данных видно различие в процессах минерализации органического вещества океана и суши. В процессе разрушения органического вещества океана происходит отщепление соединений, содержащих N и P. При этом отношение C/N в фитопланктоне составляет ~15, в органическом веществе донных осадков океана ~9. На суше отношение C/N для растений ~18, а в гумусе ~15, т.е. содержание N в гумусе заметно растёт. Таким образом, основная тенденция процесса биохимического разрушения и окисления органического вещества в океанической воде направлена к потере азота и фосфорсодержащих радикалов, повышению относительного содержания углерода и уменьшению содержания N и P, образованию простых соединений с минимальным запасом свободной энергии — H_2O , CO_2 , N_2 и т.д. Но не все органические вещества легко поддаются биологической обработке и окислению. Имеются какие-то «конечные» молекулы, которые, как правило, надолго остаются нетронутыми процессом минерализации. Так, например, при сгущении океанической воды можно выделить органическое вещество, так называемое «жёлтое вещество» океанических вод, очень прочную молекулу хитина и др.

С каждым годом в океанической воде обнаруживаются все новые и новые индивидуальные органические соединения — производные живого вещества. И нет ничего удивительного в том, что их количество в ближайшие годы благодаря исследованиям и открытиям будет расти до предела разнообразия состава живого вещества. Многие из этих веществ обнаруживаются в донных осадках океана, морей, например, производные хлорофиллов, углеводы, пектин, липиды. Многие из них сохраняются в донных отложениях миллионы лет без изменения. Изучение раскрывающегося мира органических обломков живого вещества, рассеянных в толще океанической воды и в донных отложениях, позволяет надеяться, что когда-нибудь в ближайшем будущем по ним удастся не только определить происхождение отдельных масс океанической воды, но и реконструировать состав и плотность населения океана в прошлом, в разных его районах. Практически эти исследования ближе подведут нас к проблеме биохимических и химических превращений детрита по пути образования нефти и нефтяных газов в окраинных и внутренних мо-

рях. Прежде чем оценить значение органического вещества в фиксации, переносе и осаждении отдельных химических элементов и их соединений и величину продукции органического вещества в океане, следует сказать несколько слов и о других сторонах геохимической роли «живого вещества» в океане.

Живое вещество океанов и морей

Живое вещество — это совокупность всех живых организмов, выраженная в весе, химическом составе. Океанические воды были колыбелью жизни. Эволюция организмов на большом отрезке времени, вероятно около $3 \cdot 10^9$ лет, протекала в океанах и морях. И каждый раз, когда люди будут думать о происхождении жизни на Земле, они будут возвращаться к океану, к давно прошедшим событиям, которые вызвали здесь жизнь и её эволюцию.

Живое вещество оказывает влияние, прямое или косвенное, на все придонные процессы, идущие в океане. Организмы поглощают различные элементы, превращают их в различные соединения и выбрасывают в виде экскретов. Организмы мигрируют во всех направлениях, оставляя следы своей жизнедеятельности. Наконец, они погибают, оставляя органический детрит. В свою очередь, химические элементы, находящиеся в виде соединений в растворе воды океана, оказывают огромное влияние на рост и развитие организмов, концентрация многих из них является фактором, ограничивающим жизнь, как, например, P, N, Si, Fe и другие, в том числе тяжёлые металлы. Чтобы понять всю глубину влияния, постарайтесь представить себе океан не заполненным живым веществом — свободным от всех организмов. Вся картина превращений в нем без живого вещества и без органического вещества совершенно бы изменилась.

В процессе жизнедеятельности зелёные растения создают кислородную оболочку Земли. Вклад морского, океанического фитопланктона в эту продукцию имеет первостепенное значение. Фитопланктон фиксирует элементарный азот, превращая его в белковые вещества. Одни микроорганизмы — диатомовые разрушают алюмосиликаты, извлекая SiO_2 , другие участвуют в окислении железа и марганца, вызывая образование осадков их гидроокисей, третьи восстанавливают SO_4^{2-} , NO_3 или окисляют S, H_2S и т.д. Бесконечно число процессов, в которых участвуют бактерии. Наконец, огромное количество химических элементов, их соединений концентрируется при жизни организмами моря, а после их гибели участвует в образовании осадочных пород — карбонатов Ca и Mg, фосфатов, апатитов, диатомитов и т.д. 38 млн км², т.е. 14,2 % всей площади дна океана, покрыто диатомовым илом. А сколько ещё других процессов, идущих в океане, в которых принимает участие живое вещество в качестве звена в круговороте химических элементов и их соединений. В океане у живого вещества огромное число геохимических функций. Многое уже известно, но ещё больше предстоит изучить, и многое ещё будет открыто вновь. Несомненно, одно, что организмы, их детрит, органическое вещество не только осуществляют транспорт осадков на дно океана, но играют в процессе образования осадка огромную роль.

Напомню, что морские организмы ещё с древнейших времен «специализировались» по использованию в качестве опорных тканей различных труднорастворимых соединений (в виде осадков), возникающих в океанической воде. Так, в качестве скелетов были использованы карбонаты Ca — арагонит, кальцит или тот и другой вместе, фосфаты Ca и Mg, апатиты — гидроксил-апатит (даллит) и фтор-апатит, сульфаты бария и стронция — целестин и стронцианит, водный кремнезём (с разным содержанием H_2O), фторид Ca, окиси Fe — гётит, магнетит и др. Распределение опорных тканей того или иного состава среди морских организмов в зависимости

от их систематического положения может указать на многие стороны эволюции организмов. Несомненно, в пределах классов, отрядов и других крупных таксономических единиц можно видеть эволюцию организмов и характер изменения их скелетных тканей. В качестве примера напомним о соревновании нескольких линий скелетов из SiO_2 , затем карбонатов Ca (и Mg) и, наконец, скелетов из фосфатов Ca . Первые сохранились до *Porifera* и дальше среди морских животных неизвестны. Карбонатные скелеты сохранились до *Mollusca*. Скелеты с фосфатами известны у *Lingula*, причём они разделились на две ветви: одна ветвь — фосфаты + хитин, а другая — фосфаты + белковые соединения. Первая закончилась на *Arthropoda*, а вторая, начиная с *Lingula*, в виде даллит + оссеин (белок) стала опорной тканью рыб, высших животных и человека. Таким образом, у высших животных и человека была создана база фосфатов (костей), без чего было бы невозможно развитие нервно-мышечной организации. Но я явно ухожу в сторону, не имеющую непосредственно отношения к геохимии океана. Вот почему мне не хотелось расширять этой темы, тем более что однажды я её касался в книге «Химический элементарный состав организмов моря»*, а кроме того, это потребовало бы самостоятельного изложения, которое бы далеко вышло за рамки геохимии океана. Но к одному вопросу мне хотелось бы в этом направлении кратко вернуться. Я имею в виду концентрацию организмами моря рассеянных химических элементов в океанической воде.

С каждым годом становится все более ясно, что низшие организмы концентрируют в процессе жизнедеятельности не только Ca , Si , P и другие элементы и даже не только ограниченное число тяжёлых металлов, таких как Cu , Zn , V , физиологическая роль которых уже достаточно известна. Они концентрируют практически все химические элементы, рассеянные в океанической воде, одни виды больше, другие — меньше. Известны виды-концентраторы Co , V , Cu . Эта функция — концентрации отдельных химических элементов, которую мне уже приходилось отчасти рассматривать [518], в свете геохимических процессов в океане приобретает существенное значение. Организмы концентрируют химические элементы, особенно тяжёлые металлы — Mo , Ag , Cd , Sb , W , Hg , Pb и др., на несколько порядков выше — иногда до 3-5 порядков (см. [518]), чем их содержание в океанической воде. Способ концентрации и физиологическое значение этого процесса не всегда ясны. Но несомненно другое, а именно, что это — один из мощных видов транспорта этих металлов в донные отложения — непосредственно или через пищевые цепи. Этот факт должен быть возможно полнее и внимательнее изучен. Может быть тогда различие в содержании многих химических элементов в пресноводных отложениях и пелагических осадках океана найдёт новое объяснение. С другой стороны, например, селективная увеличивающаяся концентрация отдельными видами в пределах рода или родами в пределах класса тех или других химических элементов (своеобразные гомологические ряды) представляет исключительный интерес с точки зрения химической экологии [518], филогенеза и эволюции организмов. Подобных примеров из морской химической экологии можно было бы привести много.

Я не могу не напомнить, например, что содержание Mg в карбонатных скелетах *Echinodermata* и других организмов является функцией температуры воды места обитания. Вместе с тем отдельные виды этих организмов имеют определённые ареалы обитания. Все планктонные организмы (*Octopus*, многие *Mollusca*, *Crustacea* и др.) имеют гемоцианиновую кровь (содержащую Cu). Как только эти организмы — моллюски, зарывающиеся в грунт, рачки-паразиты и т.п. — оказываются в ус-

* Эта работа печаталась в тяжёлые годы войны. Она содержит типографские ошибки. Они были исправлены в английском издании *Elementary chemical composition of the marine organisms*, 1954 [518].

ловиях плохого питания кислородом, у этих видов появляется красная кровь с гемоглобином. Химическая экология и химическая эволюция морских организмов — проблема ближайшего будущего.

Продукция органического вещества

Продуктивность океана — волнующая человека практическая проблема. Мы должны знать ресурсы океана. По какому закону, например, будет идти в ближайшее десятилетие вылов рыбы и других полезных организмов. С другой стороны, продукция органического вещества — это вопрос питания всего населения океана. Вместе с тем мы уже видели, что продукция органического вещества определяет процессы стабилизации коллоидов в океанической воде, их сорбционную ёмкость, фиксацию отдельных соединений, их транспорт на дно океана и т.д. По осколкам органических молекул, сохранившихся в океане, в донных отложениях и т.д. можно будет получить сведения и о характере древней продукции океана, оценить палеопродукцию.

Обычно под продукцией органического вещества понимают образование органического вещества за единицу времени (год) всей совокупностью организмов, населяющих океан, моря. Поэтому отдельно считают продукцию фитопланктона, зоопланктона, бентоса и т.д. В то же время только зелёные растения, в нашем случае главным образом фитопланктон, является «производительными» организмами, создающими за счёт энергии излучения солнца органическое вещество. Следовательно, эта первичная продукция фитопланктона и других зелёных растений находится в зависимости прежде всего от количества поглощённой лучистой энергии Солнца. Принципиально первичная продукция может быть выведена на энергетической основе, по связыванию углерода в органическое вещество.

Здесь мы можем лишь повторить те расчёты по поглощению солнечной энергии зелёными растениями, которые неоднократно проверялись [86]. Энергия Солнца, достигающая верхних границ нашей атмосферы, оценивается за год в $1,25 \cdot 10^{24}$ кал. Около 40 % её доходит до поверхности Земли, т.е. $5 \cdot 10^{23}$ кал/год. Часть солнечных лучей не используется растениями, другая поглощается поверхностью Земли, и только приблизительно $2 \cdot 10^{23}$ кал/год приходится на покрытые растительностью и планктоном части земной поверхности. Далее, 10 % её отражается океаном, столько же сушей и лишь $1,5 \cdot 10^{23}$ кал/год поглощается растениями. В результате в естественных условиях выход от солнечной энергии, достигающей поверхности Земли, в растениях составляет около 1 %. т.е. $\sim 3 \cdot 10^{21}$ кал, что эквивалентно $\sim 3 \cdot 10^{11}$ т С (или $3 \cdot 10^{17}$ г С), или $3 \cdot 10^{18}$ г сырого веса. Так как поверхность океана занимает 70,8 % всей поверхности Земли, то, следовательно, верхний предел продукции органического вещества в океане приближается к $2 \cdot 10^{18}$ г сырого веса, или $2 \cdot 10^{17}$ г С, если придерживаться этого расчёта, который даёт очень приближенное глобальное решение. Были использованы и другие способы, на наш взгляд, не более точные (см. табл. 26). Так, например, Рили считал продукцию равной $1,5 \cdot 10^{17}$ т органического углерода в год [433].

Параллельно были попытки определить первичную продукцию экспериментальным путём — по накоплению кислорода при фотосинтезе, по потреблению CO_2 (с ^{14}C в качестве индикатора), по убыли фосфатов и др., по увеличению хлорофилла и т.д. Эти опыты не могли быть очень продолжительны и в лучшем случае велись несколько суток. В табл. 26 приведены лишь некоторые значения первичной продукции для зелёных растений (фитопланктон), полученные разными способами.

Нужно помнить, что реально в океане известны области большой продукции, например, в умеренных зонах, и области малой продукции органического вещества.

Поэтому все наши глобальные расчёты сегодня дают лишь порядок явления и, по существу, должны рассчитываться по отдельным регионам океана. Результаты, как это видно, колеблются в пределах порядка, т.е. с известным приближением дают представление о продукции органического вещества. Имеют значение при определении продукции фитопланктонные (по продукции O_2) поправки на интенсивность дыхания. Обычно принимают, что 15 % фотосинтетического кислорода используется растением на дыхание. Однако в общем балансе для продукции океана эта поправка на дыхание может быть значительно больше. Поэтому нам представляется, что более высокие значения всей валовой первичной продукции в океане — до $1 \cdot 10^{18}$ г сырого веса (или до $1 \cdot 10^{17}$ г органического углерода) ближе к истине, хотя они, вероятно, и максимальны. Рили [433], который впервые получил высокие значения для первичной продукции (по O_2), в результате принял средние данные, близкие к данным других исследований, — 375 г углерода на 1 м^2 в год ($\sim 1,5 \cdot 10^{17}$ г органического С в год на весь океан).

Данные Нилсена в 6—7 раз ниже, как и у ряда других исследователей (см. [86]). В табл. 26 мы привели, на наш взгляд, наиболее надёжные данные, и среднее из них составляет около $7 \cdot 10^{16}$ г С в год — продукция фитопланктона мирового океана*.

Таблица 26
Продукция органического вещества фитопланктоном в океане

Море, океан	Живое вещество (сырой вес),	$C_{\text{орг}}$, г	Способ печати	Литература
Баренцево море	$(8 \cdot 10^{17})$	$8 \cdot 10^{16}$	По поглощению Р; 170—330 г/м ² /год С	[346]
Атлантический океан (западная часть)	$(8,9 \cdot 10^{17})$	$8,9 \cdot 10^{16}$	По поглощению O_2 ; 278 г/м ² /год С	[451]
Тихий океан	$9 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{15}$		[58]
То же	$1,5 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{16}$	Фотосинтез, по ^{14}C	[396]
»	$4,5 \cdot 10^{17*}$	—		[93]
»	$6 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16}$	По количеству учтённого планктона	[52]
»	$7 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{16}$		[21]
»	$(1 \cdot 10^{18})$	$1 \cdot 10^{17}$	По поглощению O_2 ; 215—430 г/м ² /год С	[481]
»	$1,4 \cdot 10^{18}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	По продукции планктона	[433]
»	$1,55 \cdot 10^{18}$	$1,55 \cdot 10^{17}$	По поглощению световой энергии фитопланктоном океана	[86]
»	$5,5 \cdot 10^{17}$	$5,5 \cdot 10^{16}$		[7]

* $9 \cdot 10^{16}$ г. сухого веса $\times 5$.

Очевидно, верхний предел продукции фитопланктона в мировом океане приближается все же к $1 \cdot 10^{17}$ г С в год. Допустим, что на единицу площади продукция фитопланктона в мировом океане равна продукции Чёрного и Каспийского морей. Довольно подробно изученная Дацко и др. [47] продукция органического вещества в море заметно выше океанической. Тогда продукция обоих морей соста-

* Мы принимаем, что живое вещество, например, планктон, содержит до 20 % органического вещества, или 10 % С, т.е. органическое вещество содержит 50 % С.

вит $3 \cdot 10^{15}$ т сырого веса фитопланктона в год. Мировой океан имеет ареал в 425 раз больше этих морей и дал бы $1,28 \cdot 10^{18}$ г сырого веса продукции фитопланктона в год. Возможно, эта цифра также указывает верхний предел продукции океана.

Интересно в связи с этим оценить биомассы фитопланктона океана. Так, например, Кобленц-Мишке [58] считает её для Тихого океана равной $\sim 2 \cdot 10^{15}$ г сырого вещества. Для всего Мирового океана, по-видимому, это количество нужно удвоить, т.е. до $4 \cdot 10^{15}$ г сырого вещества. В.Г. Богоров [7] в результате обсуждения вопроса о биомассе и продукции планктона океана считал, что фитопланктон имеет биомассу около $1 \cdot 10^{16}$ г сырого вещества. С.А. Зернов [52] оценивал массу фитопланктона около $6 \cdot 10^{16}$ г С, что явно завышено. Ряд других расчётов и наблюдений в этом направлении не противоречит нашим представлениям о количестве биомассы фитопланктона в океане. Следовательно, так называемый коэффициент оборачиваемости, указывающий на количество генераций фитопланктона близок к 70 (см. табл. 28). Мы знаем, что ряд исследователей принимали значение P/B для фитопланктона такого же порядка*.

Это значит, что только менее 1 % от всей приходящей солнечной радиации используется растениями океана.

Несколько слов об изотопном составе С органического вещества. Органическое вещество в современных осадках моря отличается по содержанию ^{13}C на 16—28 ‰ ^{13}C (по сравнению со стандартом углерода морских известняков). В процессе диагенеза практически не происходит дальнейшего фракционирования С. Содержание $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ зависит от характера детрита — морского, снесённого с континента или смешанного (см. с. 109).

Продукция бактерий, зоопланктона, бентоса и т.д., развивающихся на органическом веществе, синтезированном зелёными растениями, уже, так сказать, вошла в наш расчёт первичной продукции. Мы не можем подсчитывать продукцию организмов океана, суммируя первичную продукцию фитопланктона, продукцию бактерий и продукцию зоопланктона. Это значило бы в какой-то степени считать одно и то же два или даже три раза. Но независимо от этого представляет интерес биомасса, например, бактерий и их продукция (зависящая от числа генераций). В этом вопросе много было напутано, например, считали биомассу и продукцию бактерий значительно более высокой, чем фитопланктона и т.п. Не останавливаясь на истории этого вопроса, нам хотелось представить наиболее вероятные порядки чисел, относящиеся к биомассе и продукции бактерий. Естественно, они не могут быть больше таковых для фитопланктона. Крисс [63] и Зобелл [549] приводят достаточное количество данных, чтобы оценить биомассу и продукцию бактерий в воде океана.

Из табл. 27 видно, что 50 % биомассы бактерий приходится на первые 50 м глубины поверхностных слоёв воды, т.е. распределение бактерий повторяет распределение фитопланктона. Из этих данных можно рассчитать биомассу бактерий океана. Вместе с тем Крисс оценивает среднюю величину сырого веса биомассы бактерий (Тихий океан) в $0,1 \text{ мг/м}^3$. Следовательно, для Мирового океана вся биомасса будет достигать $1,37 \cdot 10^{14}$ г сырого веса, или $\sim 1,4 \cdot 10^{13}$ органического углерода, т.е. почти на два порядка меньше биомассы фитопланктона.

Зобелл [549] приводит данные для годовой продукции, исходя из числа подсчитанных им в разных слоях океанической воды бактерий. Максимальное число бактерий, наблюдаемое в воде в её поверхностных слоях, $1 \cdot 10^5$ экземпляров в 1 см^3 воды**. Это отвечает 730,0 мг годовой продукции органического углерода в 1 м^3 вод

* P/B , т.е. отношение продукции биомассы ко всему её количеству.

** Лимберг-Рубан находил на глубине 25 м в воде Тихого океана до $4 \cdot 10^5$ бактерий в 1 см^3 .

океана. Допустим, что все поверхностные океанические воды до глубины 50 м имеют подобную плотность бактериального населения, тогда мы получим продукцию бактериями $1,37 \cdot 10^{16}$ г органического углерода. Для всего объёма океана, возможно, эту цифру нужно несколько увеличить (подобно расчётам биомассы бактерий, продукция же пропорциональна этой биомассе бактерий), т.е. для океана продукция бактерий в год составит несколько больше $1,37 \cdot 10^{16}$ г органического углерода. Коэффициент P/B для бактерий будет около 1000. Это также не расходится с некоторыми известными данными. Продукция бактерий по сравнению с первичной продукцией на полпорядка или на порядок ниже.

Таблица 27
Биомасса бактерий в северо-западной части Тихого океана,
живое вещество [63]

Слой воды, м	Средняя биомасса в слое, мг	Средняя биомасса в 1 м ³ слоя, мг	Слой воды, м	Средняя биомасса в слое, мг	Средняя биомасса в 1 м ³ слоя, мг
0—10	333,3	33,3	750—1000	112,6	0,45
10—25	440,8	29,3	1000—1500	198,7	0,4
25—50	471,4	18,8	1000—2000	259,4	0,26
50—75	277,7	11,1	1500—2000	144,5	0,3
75—100	244,3	9,7	2000—2500	44,1	0,08
100—150	308,4	6,1	2500—3000	33,0	0,06
150—200	203,5	4,1	3000—4000	51,7	0,05
200—250	141,3	2,8	4000—5000	31,9	0,03
250—300	76,5	1,5	5000—6000	8,8	0,009
300—400	73,3	0,7	6000—7000	12,5	0,01
300—500	50,2	0,2	6000—8000	65,4	0,01
400—500	41,8	0,4	7000—8000	16,4	0,01
500—600	29,2	0,3	8000—8500	5,0	0,01
600—750	31	0,2	8500—9000	3,4	0,006

Наконец, несколько слов о продукции зоопланктона. В.Г. Богоров очень тщательно по районам с разной продуктивностью зоопланктона подсчитал биомассу зоопланктона для Тихого океана — $1,5 \cdot 10^{16}$ г*. Как видно, средняя биомасса зоопланктона раза в 2 больше биомассы фитопланктона ($6 \cdot 10^{15}$ г для Тихого океана). Превалирование биомассы зоопланктона над массой фитопланктона отмечалось и другими авторами. Казалось бы, в каждый данный момент не может быть равновесия, когда биомасса зоопланктона больше фитопланктона. Очевидно, если

* В последней своей работе [7] В.Г. Богоров оценивает массу всех животных океана в $3,25 \cdot 10^{10}$ т (а растений $\sim 1,5 \cdot 10^9$ т), т.е. биомасса животных превышает массу растений более чем в 20 раз.

определения правильны, то зоопланктон питается благодаря огромной продукции органического вещества фитопланктоном. Вместе с тем на фоне значительной массы растворённого органического вещества, которая достигает в океане $3 \cdot 10^{18}$ г и которая также может служить пищей, определить пай питания за счёт фитопланктона невозможно. С другой стороны, максимумы развития фитопланктона полностью не совпадают с максимумами развития зоопланктона. Если суммировать всю продукцию океана, то продукция зоопланктона составит меньше 5 %. Наибольшую трудность представляет оценка биомассы и особенно продукции макроводорослей, организмов бентоса и др. Но ясно, что они значительно уступают в этом отношении фитопланктону, составляя несколько процентов от массы фитопланктона и доли процентов по продукции. Все эти вопросы о биомассах отдельных классов, родов организмов в океане, о первичной продукции и продукции по классам и родам организмов требуют более обширных исследований, данные которых могли бы быть обработаны статистически достаточно надёжно.

В результате биомасса и продукция в океане могут быть представлены в приближенной. оценке для всего океана (табл. 28).

Таблица 28
Биомасса и продукция в океане

Организм	Биомасса, г		Продукция, г/год	
	сырая масса	$C_{\text{орг}}$	сырая масса	$C_{\text{орг}}$
Фитопланктон	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{17}$	$7 \cdot 10^{16}$
Бактерии	$1,4 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{16}$
Зоопланктон	$1,5 \cdot 10^{16}$	$1,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{15}$

ГЛАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ БИОГЕННОГО ЦИКЛА В ОКЕАНЕ

К ним мы могли бы отнести очень многие химические элементы — С, N, O, S, P, Si, Ca, K и др. Однако распределение, концентрация их организмами и способ транспортировки в толще воды, внутриокеанические циклы и тому подобные параллельно идущие процессы связывают общими закономерностями прежде всего фосфор, органический азот и кремнекислоту. Отношения между ними в воде океанов имеют более или менее постоянный характер. Поэтому мы их кратко рассматриваем вместе. Биологическая роль их огромна. Вместе с тем именно для них накоплено огромное количество данных, позволяющих количественно представить картину их поведения в океанических процессах.

Фосфор. Источником фосфатов морской воды является PO_4^{3-} , снесённый с берега, Р-органические соединения и PO_4^{3-} , образовавшийся в результате окисления органического вещества. Распределение Р в океанах имеет более или менее одинаковый характер. Фосфор находится в океанической воде в виде растворенного неорганического соединения PO_4^{3-} , Р-органических соединений (белков и т.п.), растворенных и частично взвешенных в воде. Речные воды в среднем содержат Р столько же, сколько и океаническая вода, $\sim 6 \cdot 10^{-6} \%$. В поверхностных слоях воды, особенно весной и летом, количество Р уменьшается до нуля. Содержание Р в поверхностных слоях океанической воды зависит от скорости потребления PO_4^{3-} планктоном, скорости регенерации органического вещества и обмена с глубже лежащими слоями воды, более богатыми PO_4^{3-} . На глубине 500—1500 м в результате разрушения детрита планктона биохимическим путём и освобождения PO_4^{3-} количе-

ство фосфатов растёт, и отмечаются максимумы с содержанием PO_4^{3-} до 50 мг/л. Глубже концентрация PO_4^{3-} практически не изменяется до дна. Наибольшие количества Р наблюдаются в Тихом океане, в северной его половине. Высоко содержание Р также в Индийском океане. В Атлантическом океане содержание Р заметно меньше, на глубине около 1000 м оно достигает максимума, причём содержание PO_4^{3-} в водах северной его части почти вдвое меньше по сравнению с южной. Относительно высокое содержание Р в воде Тихого океана (особенно в северной части), как в Индийском океане и в других случаях, связано прежде всего с характером глубинных течений, воды которых имеют малое содержание растворенного в них O_2 . Между содержанием фосфатов и нитратов в воде всех океанов существует линейная корреляция, отношение фосфатов к силикатам (SiO_2) в воде океанов более сложное (см. [433]) (рис. 12).

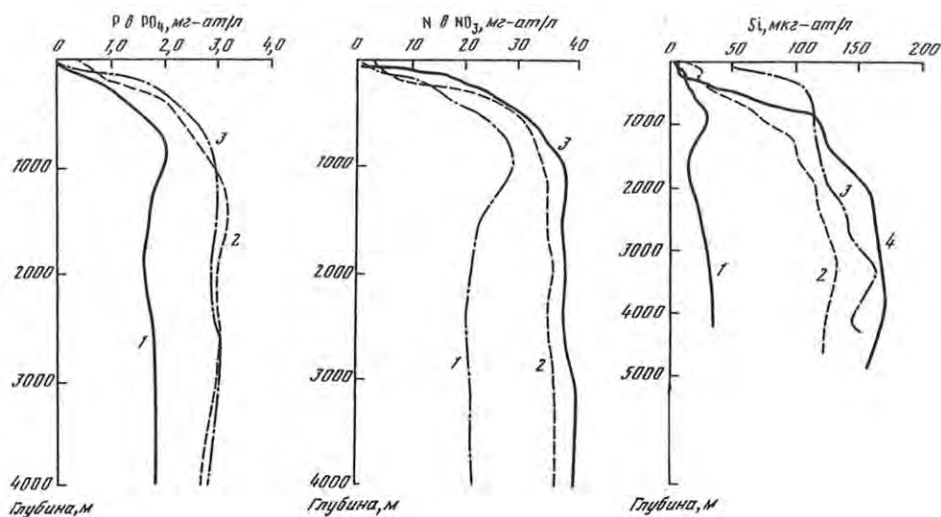


Рис. 12. Вертикальное распределение фосфатов в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах [481]. 1 — Атлантический океан; 2 — Тихий; 3 — Индийский.

Рис. 13. Вертикальное распределение нитратов в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах [481]. Условные обозначения те же, что и на рис. 12.

Рис. 14. Вертикальное распределение кремния на станциях в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах и Антарктическом секторе по данным различных экспедиций (по А.П. Богоявленскому [8]). 1 — Атлантический океан; 2 — Индийский океан; 3 — Антарктические воды; 4 — Тихий океан.

Что касается Р-органических соединений, то они образуются в результате гибели фитопланктона и других организмов в поверхностных слоях воды. Поэтому количество Р-органических соединений варьирует по сезонам и в толщине воды по вертикали. Осенью эти соединения накапливаются в поверхностных слоях воды (0—200 м), иногда превышая здесь содержание в открытом океане неорганического Р в 5—10 раз (до 0,01 мг/л). Зимой в этих слоях содержание Р-органических соединений минимальное (меньше 0,003 мг/л). В более глубоких слоях (200—300 м) Р-органические соединения убывают и преобладает PO_4^{3-} , а на глубине 500 м и глубже содержание Р-органических соединений ничтожно мало, т.е. по вертикальному разрезу содержания Р неорганического и органического имеют обратную направ-

ленность. Максимальному содержанию органического Р отвечает минимальное содержание кислорода. Наблюдали глубокие слои с максимальным содержанием органического Р, что связано с гидрологической структурой. Наконец, на органические взвеси (остатки фитопланктона и т.п.) в поверхностных слоях приходится от 40 до 100 % Р, находящегося в океанической воде в этих слоях. Глубже взвеси исчезают.

Соединения фосфора, таким образом, имеют свой цикл превращений в толще вод океанов и морей. Отмершие ткани организмов подвергаются биохимическому разрушению. В результате в растворе появляются ионы PO_4^{3-} . Скорость регенерации детрита большая. PO_4^{3-} является одним из главных факторов, лимитирующих жизнь, её развитие и рост. Все организмы концентрируют PO_4^{3-} . В частности, их скелетные части концентрируют апатит, даллит и др., также и аналогичные молекулы раковиннок *Lingula* костей рыб, высших животных, а хитиновые скелеты ракообразных и других — фосфаты Са.

Исключительный интерес представляет вопрос о насыщении PO_4^{3-} в присутствии Ca^{2+} , F⁻ и OH⁻ вод океана. В присутствии этих ионов, как сейчас выяснилось, возможно образование прежде всего гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и фторкарбонат-apatита* $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. В донных осадках, особенно шельфовых зон, наблюдались желваки фосфатов Са, аутигенного апатита (например, у берегов Чили, Южной Калифорнии, Австралии, Японии и др.) [481]** в виде нодулей, оолитов. Наконец, известны фосфатные и апатитовые руды морского генезиса (например, на южном побережье Средиземного моря). Эти отложения рассматривались как биогенные — метаморфизованные остатки морских организмов. Вместе с тем неоднократно возникала идея о химическом происхождении отложений этих фосфатов и апатитов из океанической воды путём химического осаждения [55].

Несмотря на многочисленные исследования в этом направлении, особенно за последние годы, полной ясности в этот вопрос не внесено. Исследователи пользуются в своих опытах несравнимыми данными. С одной стороны, утверждается, что, например, все воды Тихого океана насыщены по даллиту и фтор-карбонатапатиту. Так, Крамер [342] на основе многочисленных определений pH, щелочности, солёности и температуры воды с разных глубин Тихого океана рассчитал, что эти воды при всех температурах слегка даже пересыщены по апатиту. С другой стороны, известны расчёты, показывающие, что морская вода при pH 8,1 может содержать до 0,25—0,35 мг/л P_2O_5 , тогда как наиболее высокое содержание Р, наблюдавшееся в морской воде, не превышает 0,1 мг/л. Известны опыты по добавлению непосредственно в морскую воду растворов с большим содержанием фосфатов, и при этом не происходило выпадение солей. Возможно, что здесь не учтена кинетика образования этих твёрдых солей. Вместе с тем известно также, что, например, увеличение CO_2 в воде увеличивает растворимость фосфатов. Таким образом, по-видимому, активный слой воды океана не насыщен в отношении апатита, но в глубоких слоях при повышенных температурах и солёности, возможно, локально создаётся насыщение воды апатитовой молекулой. Допускали, что пересыщение воды карбонатом Са ингибирует процесс образования взвесей фосфатов. Осадки карбонатов Са, образовавшиеся при испарении бассейнов, всегда содержат Р (фосфатов) больше, чем такие же осадки биогенного происхождения.

Биогенные соединения азота. Как мы уже видели, газообразный азот, растворенный в океанической воде, частично может образовываться в результате реге-

* Вероятно, существуют промежуточные формы гидроксил- и фторапатита.

** Напомним также об огромных скоплениях Р в гуано на островах побережья Южной Америки.

нерации соединений азота, в свою очередь являющихся продуктами разрушения планктонных и других организмов. К этим продуктам прежде всего относятся NO_2 , NO_3 и NH_3 , образующиеся главным образом при минерализации более сложных органических соединений — белков, аминокислот и других соединений. Процесс минерализации идёт при участии разнообразных бактерий. Помимо того, NO_3 , NH_3 и NO_2 привносятся реками, а также атмосферными осадками, так как NO_2 и NO_3 возникают в результате окисления N_2 при тихих разрядах в атмосфере, например, в зонах полярных сияний ($5 \cdot 10^{-8}$ г/см²/год). NH_3 в наше время главным образом индустриального и частично вулканогенного происхождения.

Все реки мира вносят в океан в год N—NO_3 около $1 \cdot 10^{22}$ г. Осадки атмосферы приносят в океан в год N—NO_3 около $8 \cdot 10^{22}$ г*. Распределение азота, в частности NO_3 , в океанической воде напоминает распределение фосфора, т.е. в поверхностных водах его количество минимально, так как NO_3 поглощается планктоном. Максимум достигается на глубинах 500—1500 м, а затем содержание до дна мало изменяется (рис. 13). На этих глубинах Купер (см. [433]) нашёл, что атомное отношение $\text{N:P} = 15:1$. Содержание NO_2 и NH_3 в водах океана значительно ниже содержания NO_3 . Обычны следующие содержания** (в г/л):

Соединения азота	В воде океанов		Среднее содержание в воде рек, %
NO_3	$1 \cdot 10^{-6}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	—	$5 \cdot 10^{-5}$
NO_2	$1 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	—	$1,5 \cdot 10^{-6}$
NH_3	$5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$	—	$2 \cdot 10^{-5}$
Азот органический	$8 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$	Среднее $1 \cdot 10^{-4}$	—
Азот альбуминоидный	$2 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-5}$	Среднее $4 \cdot 10^{-5}$	—

Совершенно так же содержание N—NO_3 в водах Тихого (и Индийского) океана выше, чем в водах Атлантического океана. Воды южной части Атлантического океана содержат в 2 раза больше N—NO_3 , чем воды северной части Атлантики.

NO_3 , NO_2 , NH_3 — производные от биохимического разрушения белков и других N-органических соединений. Содержание органического азота имеет максимум в поверхностных слоях, затем падает на глубине 1000—1500 м, а в дальнейшем несколько повышается и без заметных изменений прослеживается до дна. Общее содержание органического азота (в среднем около $1 \cdot 10^{-4}$ г/л) соизмеримо с количеством N—NO_3 . Содержание альбуминоидной фракции азота во всей толще воды океана составляет приблизительно 50 % от всего органического азота [481]. В среднем во всей толще океана отношение ($\text{NO}_3\text{—N}$): $\text{P} \approx 6,7$, а весь азот ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_3 + \text{органический N}_{\text{общ}}$): $\text{P} \approx 10$.

Между содержанием карбонатного углерода и азота нитратов прямая корреляция, как и между N_2 и P, о чём мы уже говорили.

Кремний. Реки приносят огромное количество кремнекислоты, причём главным образом в виде аморфной, растворенной H_2SiO_3 , взвесей глинистых частиц, осколков алюмосиликатов. При контакте с морской водой большая часть грубых взвесей выпадает. Растворимость аморфной кремнекислоты в океанической воде при pH 8,6 и с увеличением ионной силы раствора, ускоряющего действия ионов Ca, NaCl и др., увеличивается. В реках мира содержится $\sim 6 \cdot 10^{-4} \%$ SiO_2 .

* Принимаем 0,3 г N—NO_3 на 1 м³ водного сброса с континента и 0,2 г N—NO_3 на 1 м³ атмосферных осадков.

** В морях содержание органического азота и других его соединений заметно выше.

Метод определения Si в океанической воде, широко принятый в океанологии*, позволяет судить о содержании именно аморфной и растворимой форм Si, которые составляют главную массу в океане (иными словами, метод не учитывает массу Si взвешенных частиц алюмосиликатов, которая составляет малую долю от всей массы Si, находящейся в воде океана). Содержание взвешенного Si составляет в океане по отношению к содержанию растворенного Si обычно 1/10 и ещё меньше (особенно в глубоких слоях).

Исследования Томпсона [496] и многих других позволили сравнить содержание Si в воде всех океанов. В поверхностном слое воды океанов количество Si минимально, особенно в летние месяцы, когда весь Si потребляется планктоном и, в частности, там, где происходит интенсивное развитие диатомовых, кремнистых радиолярий и др. В зимние месяцы в поверхностных водах количество Si очень сильно колеблется. Сезонные изменения в содержании Si в поверхностных водах происходят и в морях. В области глубинных слоёв до 2000 м происходит плавное нарастание содержания Si. Ниже кислородного минимума количество Si заметно, скачком, увеличивается и дальше в более глубоких слоях океанов изменяется значительно меньше. На этих глубинах Томпсон и сотрудники нашли в водах следующие содержания Si (в мг/м³) (рис. 14):

Южная часть Атлантического океана	до 1600
То же Индийского океана	” 2200
Северная и северо-восточная части Тихого океана	” 4800

Наиболее богаты Si глубокие слои Тихого океана, так же как PO_4^{3-} и NO_3^- . Особенно высоко его содержание в водах Тихого океана в Северном полушарии, где увеличение содержания Si с глубиной (как и PO_4^{3-}) идёт значительно быстрее, а потому и вынос Si на поверхность океана легче, чем в южной части океана. В Атлантическом океане воды высоких широт богаче Si, чем южные. Общая тенденция увеличения содержания Si отмечается от глубоких атлантических вод к глубоким водам Тихого океана.

Ориентировочный расчёт по многочисленным определениям даёт в среднем содержание Si на весь объём вод океанов 3—4 мг/л. Si в океанической воде находится в форме аморфной кремнекислоты, часть которой растворена в воде в виде мономера H_4SiO_4 . Растворимость H_4SiO_4 зависит от температуры, и по ряду опытов известно, что при 25 °C в раствор переходит до 140 мг/л Si. С повышением температуры количество растворимой формы растёт. Однако заметная диссоциация на ионы H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ (для которых определены константы диссоциации, показавшие, что это очень слабые кислоты) начинается при pH 9. Таким образом, в определённых условиях устанавливается равновесие между мономерами Si и полимерной формой, которая дальше агрегируется в коллоиды. Эти равновесия устанавливаются в течение длительного времени. Следовательно, океаническая вода не насыщена растворенной формой кремнекислоты. Si находится в растворенной форме в поверхностных слоях воды океана, а с глубиной (температура и pH падают) количество этой формы несколько уменьшается, т.е. к придонным слоям воды увеличивается количество аморфной (молекулярной) кремнекислоты. В грунтовых захороненных водах количество аморфной кремнекислоты сильно увеличивается [12]. Равновесие между твёрдыми формами SiO_2 — опалом, кварцем и другими минералами — и растворённой H_4SiO_4 устанавливается в течение ещё более длительного времени.

* По окраске комплекса соединений молибденовой и кремниевой кислот.

В толще воды океанов с Si происходят сложные превращения. Основное звено этих превращений — поглощение Si организмами планктона и последующая его регенерация. Si — лимитирующий фактор для развития жизни планктона и других организмов, может быть больше, чем PO_4^{3-} . Диатомовые извлекают 70—80% всего Si и строят свои кремнистые скелеты. Si извлекается из воды как из растворенной, так и аморфной формы также и другими морскими организмами — радиоляриями, губками и др. По-видимому, происходит не только извлечение растворенного и аморфного Si, но и частичное расширение взвесей алюмосиликатов (глин) диатомовыми с помощью бактерий, как это мы в своё время показали [34]. Помимо растворенной H_4SiO_4 и её продуктов диссоциации, а также аморфной кремнекислоты и взвесей, содержащих алюмосиликаты, возможно нахождение в воде океанов кремнеорганических соединений, возникающих в результате распада тканей организмов, концентрирующих Si, — диатомовых и др. Характер соединений Si в них (даже в их скелетах) ещё недостаточно ясен. Этот процесс извлечения Si из морской воды диатомовыми и другими организмами, по существу, определяет всю историю Si в океане, распределение Si по слоям и т.д. Осаждение Si — биологический процесс переноса Si в осадки организмами. Кроме кварца эолового происхождения в осадках океана, других механизмов осаждения Si неизвестно. Огромная деятельность диатомовых в круговороте Si в океане имеет разную степень интенсивности в разных океанах и отдельных их частях. Благодаря этому отношения фосфаты/силикаты и нитраты/силикаты заметно варьируют в воде океанов.

После гибели диатомовые разрушаются, часть их скелета из Si — створки — при опускании на дно медленно растворяются до глубин 2000 - 2500 м, и Si переходит в аморфную или растворимую форму, и какая-то часть этих створок погружается в донные осадки океана, особенно интенсивно в зонах развития диатомовых. Таким образом, баланс в океане сложный. Можно допустить, что сколько вносится Si речным стоком, столько же опускается на дно. Реки приносят в океан приблизительно $5 \cdot 10^8$ т в год растворённого Si. При том гипотетическом равенстве привноса и выпадения на дно, которое можно представить себе, ежегодно в грунт океана поступало бы столько же Si. Но, вероятно, существуют вековые циклы, флуктуирующие во времени и изменяющие общее валовое содержание Si в водах океана, что, в свою очередь, определяет «урожай» океана.

В общей циркуляции веществ в океанической воде роль Si огромна, особенно аморфной и растворенной кислоты. Полимеры кремнекислоты — силикагели, как известно, сильнейшие адсорбенты. Поэтому миграция многих ионов и коллоидов в океанической воде связана с равновесиями H_4SiO_4 , так же как и с равновесиями $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Кремний имеет несколько стабильных изотопов — ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si . Помимо них был открыт радиоактивный изотоп ^{32}Si — β -излучатель с периодом полураспада 710 лет. Он образуется в атмосфере в результате реакции скалывания ядер аргона космическими лучами, T/2-500 лет. При этом возникает $5 \cdot 10^{-4}$ атомов в год на 1 см^2 , что соответствует $4 \cdot 10^{-5}$ распадов/мин на 1 см^2 . Таким образом, по содержанию ^{32}Si в илах можно определять их возраст примерно в диапазоне 2000 лет.

В результате рассмотрения важных биогенных компонентов в океанической воде мы приводим некоторые средние данные отдельно для Атлантического, Индийского и Тихого океанов (табл. 29). Они приводятся по работам «Витязя» [112] и других экспедиций для глубин 2000 - 4000 м, где содержание биогенных компонентов стабилизируется и далее с глубиной мало изменяется. Мы видим различие в содержании биогенных компонентов в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах, о которых мы говорили выше.

Таблица 29
Содержание биогенных компонентов в воде океанов

Компонент*	Атлантический	Индийский	Тихий
P—PO ₄ ^{неорг}	1,8	2,2	2,5
Si растворенный	30	60	90
N—NO ₃	—	25	35
C — органических веществ, растворенных	1,36	1,34	1,26
CO ₂ — газ, растворённый	3,5	5	5,5
O ₂ растворённый	0,47	0,35	0,33

* P, Si, N — в мгк-ат/л; C_{орг} — в мг/л; CO₂ — в 10⁻⁴ атм и O₂ — в мг-ат/л. Данные для слоя 2000—4000 м.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, НАХОДЯЩИЕСЯ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЕ

Иод. Косвенные указания на нахождение иода в морской воде появляются вскоре же после его открытия Куртуа в 1811 г. в золе морских водорослей. Непосредственно доказал присутствие I в воде моря Балард в 1825 г. Затем в течение почти всего XIX в. шли продолжительные споры по поводу нахождения иода в морской воде*.

Маршан в 1851 г. [372] пытается путём осаждения иода в виде AgI определить количество I, находящегося в морской воде. Более правильные результаты получаются лишь после применения методов извлечения иода из морской воды при помощи органических растворителей CS₂, CCl₄. Однако и эти методы были ещё достаточно грубыми и могли дать лишь ориентировочные сведения. Введение метода экстракции иодидов из морских солей спиртом, впервые примененного Фелленбергом в 1926 г. [230], с последующим окислением иодидов в йодаты и микротитрованием, детально разработанным Рейтом [427], в значительной мере обеспечили успех всех дальнейших исследований по химии иода в море.

Содержание I в воде океанов приведено в табл. 30. Оно в разных океанах различно. Сугавара [105] считает, что содержание I в поверхностных слоях океанов возрастает от Тихого океана через Индийский к Антарктическому бассейну. Распределение I на глубине отвечает его содержанию в поверхностных слоях воды данного океана.

Таким образом, среднее общее количество иода в морской воде по современным данным более или менее постоянно и близко к 5·10⁻⁶ %. В прибрежных областях и опреснённых бассейнах содержание иода, как правило, ниже, чем в воде открытого моря. При этом содержание йода в общем изменяется параллельно концентрации солей или содержанию хлора. Отношение Cl/I, как увидим, в разных частях океана имеет значительные отклонения, более значительные, чем это наблюдается, например, для коэффициентов Cl/Br, Ca/Sr. В известной степени это может быть объяснено тем, что под влиянием самых разнообразных окислителей — солей Fe, Mn, солнечного освещения и т.п. — из иодидов, особенно в верхних слоях морской воды, может освобождаться свободный иод, который переходит в атмосферу. Действительно, если среднее содержание иода в атмосфере над сушей обычно около 0,01 у/м³, то над океаном среднее содержание его около 0,5 у/м³.

* Птафф нашёл I в Балтийском море в 1825 г., а Лоран — в 1835 г. у берегов Франции.

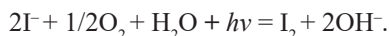
Таблица 30
Содержание иода в океанической и морской воде

Море, океан	I, n·10 ⁻⁴ %	Литература	Море, океан	I, n·10 ⁻⁴ %	Литература
Атлантический океан	900	[372]	Средиземное море, глуб. 0 м, 37°13' с.ш., 6°55' в.д.	5,3	[427]
То же	0,012	[367]	Средиземное море, глуб. 900 м	5,4	[427]
Ирландское море (о-в Мэн)	180	[463]	Красное море 22°56,7' с.ш., 37°11,5' в.д.		
Адриатическое море	2,0	[337]	глуб. 0 м	6,6	[427]
То же	0,34	[292]	глуб. 900 м	7,0	[427]
Атлантический океан	0,36	[318]	Индийский океан, 3°48' с.ш., 63°48' в.д.		
Средиземное море (Лионский залив)	250	[см. 24]	глуб. 0 м	5,0	[427]
Адриатическое море	7,5	[168]	глуб. 500 м	5,5	[427]
Атлантический океан	0,4	[499]	Атлантический океан	5,0	(см. [230])
Адриатическое море	3,8	[542]	Северное море (фиорды)	2,0	[187]
Тихий океан (Калифорния)	5,0	[см. 24]	Адриатическое море (0 м)	6,1	Evans, 1932 г.
Гольфстрим (у побережья Британской Колумбии)	2,5	[173]	Балтийское море, Финский залив (18)	1,8	[547]
Атлантический океан	1,3	[230]	Баренцево море	4,0	[23]
Средиземное море (Капри)	1,7	[230]	Белое море (32)	3,6	(см. [24])
То же	1,1	[230]	Адриатическое море	6,1	[215]
Атлантический океан (Биарриц)	5,1	[230]	Тихий, Индийский (Антарктида) (94)	4,0	[105, 475, 476]
Средиземное море	2,2	[230]	Тихий океан (57), северо-западная часть	3,8	[105, 475, 476]
Тихий океан (Новая Зеландия)	1,8	[284]	То же, южная часть (12)	2,5	[475, 476]
Северное море	1,8	[287]	Северная часть Тихого океана (143)	6,0	[138]
То же (Гельголанд)	1,7	(см. [24])	глуб. 0—3903 м		
»	3,2	[300]	Архипелаг Сан-Хуан (329) 0—45 м	4,5	[138]
»	1,1	(см. [24])	Индийский океан	4,4	[325]
Атлантический океан, побережье Северной Америки	4,0	[319]	Чёрное море (Румыния)	2,5	[251]
Северное море	4,5	(см. [427])	Тихий океан, берег Японии, поверхность (3)	5,0	[545]
То же	4,5	[427]	Тихий и Антарктический океаны (66)	4,5	[105]
54°28' с.ш., 5°54' з.д. (2)					
Атлантический океан, 12°1' — 47°11' с.ш. 2°53' в.д. — 48°51' з.д. [3]	5,1	[427]			

Готье и Клаусманн [250] предполагали, что значительная часть иода в воде моря находится в виде иодорганических соединений. Винклер [542], затем Камерон [173], Рейт [427] и другие показали, что органических форм иода в морской воде нет. Иодорганические соединения появляются в атмосфере над выброшенными морем на берег водорослями (иодистый метил и др.). Винклер и Камерон нашли, что большая часть иода (~80 %) в морской воде находится в виде йодатов и меньшая — в виде иодидов. При этом количество йодатов имеет тенденцию увеличиваться в поверхностных слоях воды. Баркли и Томпсон [138] в водах северной части Тихого океана и Арктики нашли более 50 % иода в виде йодата ($8,5 \cdot 10^{-6}$ %). Йонехара [545] около берегов Японии также находил больше йодатов, чем иодидов в морской воде.

Сугавара [105] с сотрудниками находили в водах Тихого и Индийского океанов и Антарктики больше йодатов, чем иодидов, — в среднем I^- — 23 %, а IO_3^- — 73 % (от суммы I). Причём он заметил, что содержание иодидов, как правило, постоянно для всех океанов, а общее содержание иода в воде океанов заметно колеблется. Эти колебания в содержании IO_3^- трудно объяснить, поскольку в условиях океанической воды IO_3^- — прочное соединение. Пытались объяснить эти колебания нахождением промежуточных продуктов окисления I^- — гипоиодита $[HOI]$, так как при распаде HOI образуется IO_3^- . Иоханессон [321] нашёл его следы в морской воде. Можно представить, что, например, IO_3^- может образовываться и в зоне накопления нитратов. Известны, наконец, указания на обнаружение в морской воде следов свободного иода в зонах пересыщения морской воды кислородом (например, среди зарослей водорослей). Таким образом, нужно признать, что основная масса I в океанической воде находится не в виде I^- , а в виде IO_3^- -иона.

Как мы уже говорили, иод в виде свободного I теряется с поверхности океана, и это хорошо известный процесс. Потери повышаются под влиянием освещения, УФ-излучения Солнца.



За год, по подсчётам Мияке [385], теряется с поверхности океана около $5 \cdot 10^{11}$ г I . Это совпадает с количеством I , выпадающего на поверхность Земли, если принять среднее количество осадков 745 мм в год и содержание в них 1,4 г/л I .

Годовой прирост I в атмосфере в наше время, по Мияке и др. [385] (в г):

Вулканическая деятельность	$1,2 \cdot 10^9$	Морские брызги	$5 \cdot 10^9$
Разложение органических веществ	$1 \cdot 10^8$	Испарение с поверхности океана	$5 \cdot 10^{11}$
Сжигание ископаемого топлива	$5 \cdot 10^9$		

Из атмосферы, как известно, иод сорбируется рыхлыми породами и почвами суши, содержащими значительные количества органического вещества. В атмосферу иод поступал главным образом из вулканических эманаций, в которых он был неоднократно отмечен. Это был основной источник иода на поверхности Земли. Фумихиро в японских вулканах (в газах) нашёл 1,12 мг I на 1 кг H_2O и отношение $Cl/I = 3221$. В толще морской воды иод частично извлекается морскими организмами, особенно водорослями, а также диатомовыми, губками, альционариями, содержащими до 10^{-1} % I . Иод образует в них соединения главным образом с тирозином или тироксином и их производными. (Как известно, недостаточность иода в пище вызывает у населения зоб, поэтому все народы, потребляющие морскую пищу, свободны от зоба.) Вместе с тем, как мы показали, идёт процесс концентрации йода морскими осадками. Илы, содержащие много органического вещества (детрит во-

дорослей), и со значительным содержанием тонкой фракции [23] концентрируют до 10^{-1} % I, т.е. в тысячи раз больше по сравнению с его содержанием в морской воде (рис. 15). В табл. 31 приведены данные, показывающие связь между содержанием иода и органических веществ и тонкой фракции в донных отложениях морей.

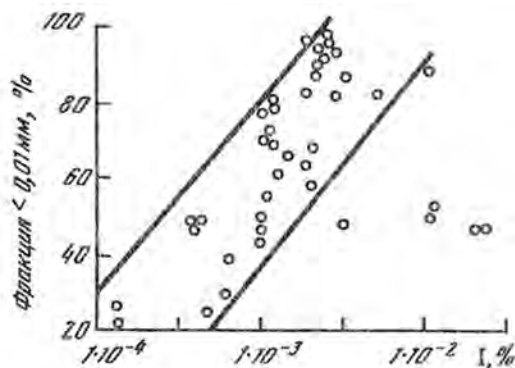


Рис. 15. Содержание иода в морских илах в зависимости от количества коллоидной фракции

Таблица 31
Содержание органического углерода и йода
в глинистых илах Баренцева моря

C, %	I, %	C, %	I, %	C, %	I, %
0,36	$2,4 \cdot 10^{-4}$	1,25	—	2,72	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,40	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2,24	$9,6 \cdot 10^{-3}$	3,25	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Судя по ряду определений иода в глубоководных осадках, его содержание в них не отличается от содержания в осадочных породах — 10^{-5} %. Однако О.В. Шишкина [122] определила содержание иода в глубоководных осадках океана, и удивительным образом содержание иода оказалось очень высоким. Например, серые глины всех океанов в среднем содержали $2 \cdot 10^{-2}$ % (при содержании в илах около 0,6 % органического углерода), красные глины — $2,9 \cdot 10^{-3}$ % I, причём содержание органических веществ в этих осадках очень мало — 0,3 % C. Красная глина имела pH 7, а окислительный потенциал (+400)—(+600) мВ. Поэтому можно думать, что иод находится здесь в каком-то прочном соединении. При отжиме илов в иловой воде находилось до $8 \cdot 10^{-5}$ % I (донные осадки океанов), т.е. с H_2O выпрессовывалось до 30 % I. Максимальное содержание иода, как и следовало ожидать, оказалось в илах Чёрного, Балтийского и других морей. Как легко понять, если этот процесс идёт в илах мелкоморья — шельфа, то эти илы и иловая вода являются, таким образом, источником иода так называемых иод-бромных пластовых вод осадочных толщ. Со временем, при выпрессовывании жидкой нефти при уплотнении илов, освобождается и захороненная вода, обогащённая в процессе диагенеза ила иодом и бромом (см. табл. 31).

Итак, главная масса иода поступала в океаническую воду из кислых дымов вулканов, прежде всего подводных. В океанической воде образовался сложный цикл

иода — окисление иодидов до йодатов и до свободного иода. Затем следуют погребение иодорганических соединений (детрита водорослей и других организмов) в прибрежных илах и образование в процессе диагенеза и затвердения ила (при регрессии моря) межпластовых вод, богатых иодом (и бромом), сопровождающих обычно нефти.

Наконец, в настоящее время огромную роль играет процесс переноса иода атмосферой с поверхности океана на континент и обратно. Это имеет и экономическое значение.

Щелочные элементы в океанической воде

Источником Li, Na, K, Rb, Cs в океанической воде является континентальный речной сток, выносящий в результате абразии и эрозии суши как ионы этих металлов, так и частично коллоиды глин, содержащие в том или ином виде эти элементы.

Как хорошо известно, лишь Na в количестве до 70 % его содержания в горных породах непосредственно поступает в речные воды и выносится в море. Остальные ионы — Li, K, Rb, Cs — хорошо сорбируются глинами, пропорционально поляризующей силе каждого иона. Таким образом, Cs наиболее сорбируется и фиксируется на континенте рыхлыми породами, глинами. Rb в значительной мере в океаническом бассейне повторяет историю K.

Литий. Ещё Бунзен в 1859 г. в письме к Роскоу о своих работах с Кирхоффом писал, что им удалось обнаружить литий спектральным методом в 20 г морской воды.

Тем же методом позже качественно литий был обнаружен в морской воде неоднократно [212, 499, 24]. Первые количественные определения лития в морской воде принадлежат Маршану (1879 г.) (см. [24]), но он не указывает сколько-нибудь подробно, какими путями он определил содержание лития в воде моря из района порта Де-Фекан.

В течение последних десятилетий был сделан ряд попыток установить более точно содержание лития в океанической воде. В 1933 г. это одновременно делают Томас с Томпсон (см. [489]) и Гольдшмидт (см. [261]) (табл. 32). Вслед за ними Штрок [470] и Бард [137] находят в два раза большие количества лития. Среднее содержание лития в морской воде мы можем сегодня считать равным $1,9 \cdot 10^{-5} \%$. Литий обнаруживается в воде в виде простого иона Li^+ . Содержание Li коррелируется с содержанием Cl ‰ и отношение $(\text{Li}/\text{Cl} \text{ ‰}) \cdot 10^6 \approx 1$.

Содержание лития в глубоких слоях океанической воды несколько падает, возможно, это находится в зависимости от сгущения воды на поверхности при испарении.

В настоящее время распределение лития в илах моря и в организмах достаточно хорошо известно (см. [518]). В морских глинах наблюдается некоторая тенденция к более высокому содержанию лития, чем в пресноводных глинах, — в 1,5 - 2 раза (до $5 \cdot 10^{-3} \%$); организмов-концентраторов лития в море неизвестно.

При замирании и усыхании моря, испарении воды соли лития (вместе с солями В, Br) остаются в рапе, в растворе (в эвтонике). Эта морская рапа, богатая литием (В, Br), может быть источником обогащения им подземных межпластовых вод. Отмечается концентрация лития в глауконитах. Океанические и морские осадки богаче литием, чем пресноводные осадки.

Таблица 32
Содержание лития в океанической и морской воде

Море, океан	Li, $n \cdot 10^{-5} \%$	Литература	Море, океан	Li, $n \cdot 10^{-5} \%$	Литература
Атлантический океан	2,0	(см. [24])	То же	0,7	[523]
Северное море	0,7	(см. [261])	Тихий океан, залив Осака	1,7	[308]
Атлантический океан	1,0	[489]	Тихий океан, берега Японии (14)	1,7	(см. [257])
Северное море	1,2	[470]	Все океаны (30 проб)	1,8	[434]
Индийский океан	1,6	[325]	Мексиканский залив и северная Атлантика (73)	1,9	[126]
Атлантический океан	1,7	[137]	Атлантический океан 10°50' с.ш., 49°36,3' з.д. (21)	1,69	[226]
Северное море	1,0	[526]			

Рубидий. Первые, но ненадёжные указания о содержании рубидия в морской воде имеются у Зонштадта и др. (см. [24]).

В 1878 г. Шмидт произвёл количественные определения в воде ряда морей и нашёл в среднем содержание Rb 0,00124 %. При ближайшем рассмотрении этих данных стало ясно, что они чрезвычайно высоки. Но только через пятьдесят лет после этих работ, наконец, удалось достаточно точно определить содержание Rb в морской воде. В 1932 г. Е.С. Бурксер, Н.В. Комар, С.Г. Рублев и Р.И. Устиловская [17] двумя путями, выделяя рубидий из морской воды в виде Rb_2PtCl_6 и в виде Rb_2SnCl_6 , определили его содержание в воде Чёрного и Азовского морей. Позже Е.С. Бурксер и К.И. Ковалева в 1940 г. [16] изменили метод — предварительно выделили Rb вместе с К в виде кобальт-нитрита рубидия с последующим переводом его в Rb_2SnCl_6 и получили данные, в общем сходные с прежними результатами (см. табл. 32). В 1933 г. Гольдшмидт, Берман, Хауптман и Петерс (см. [261]) спектроскопическим методом определяли рубидий в воде Северного моря.

Т.Ф. Боровик-Романова [10, 11] провела обширные исследования содержания Rb в воде морей и установила его обычное среднее содержание.

Мы оставляем в стороне вопрос о содержании Rb в Каспийском, Аральском морях и других солёных озёрах. Заметим лишь, что параллельно уменьшению содержания К уменьшается и содержание Rb (Каспийское море — $Rb \cdot 10^{-5} \%$, $Rb/K = 0,00034$; Аральское море — $Rb \cdot 10^{-6} \%$, $Rb/K = 0,00019$). Среднее содержание Rb в воде океанов может быть принято в настоящее время с большой точностью равным $2 \cdot 10^{-5} \%$, а отношение Rb/K постоянным для океанической воды и равным 0,0005, тогда как отношение Rb/K в горных породах, например, глинах — 0,001 (гранитах — 0,0007, базальтах — 0,006), т.е. выше; это указывает на то, что Rb сорбируется породами на суше больше, чем К (табл. 33). Как известно, в процессе садки морских солей Rb в том же отношении к калию концентрируется в карналлитовой и отчасти в сильвинитовой зонах соляных месторождений.

Таблица 33
Содержание рубидия в океанической и морской воде

Море, океан	Rb, $n \cdot 10^{-5} \%$	Rb/K, $n \cdot 10^{-4}$	Литература
Чёрное море	4,5	—	[17]
То же	3,2	—	[17]
Азовское море	2,00	—	[17]
Северное море	2,0	—	(см. [261])
Азовское море	2,10	—	[16]
Чёрное море	4,5	—	[16]
Средиземное море	3,4	—	[16]
Чёрное море (около Евпатории), глубина 0 м	0,9	—	[10, 11]
Чёрное море (около Гагры) глубина 0 м	1,1	—	[10, 11]
глубина 200 м	0,92	—	[10, 11]
глубина 1500 м	1,10	—	[10, 11]
Баренцево море (3)	2,2	5,8	[10, 11]
То же	1,8	4,7	[10, 11]
Карское море (2)	2,0	5,3	[10, 11]
Японское море	2,1	5,6	[10, 11]
Море Греческого архипелага	1,9	5,0	[10, 11]
Сев. Ледовитый океан, пролив Лонга	1,8	4,7	[10, 11]
Японское море (близ Вакаймы)	0,35	—	(см. [305])
Атлантический океан	1,2	—	(см. [460])
Северная Атлантика	1,1	—	[412]
Атлантический океан (49°02' с.ш., 15°19' з.д.)	1,2	—	[460]
Тихий океан, берег Японии (среднее)	3,3	—	[306]
Индийский океан	6,4	—	[325]
Атлантический, Тихий и Индийский океаны (10)	1,25	—	[150]

Интересно отметить, что отношение Rb/K для почв и наземных растений более или менее постоянно и близко к 0,01, а для моря и морских организмов — около 0,0005. Это значит, что K и Rb находятся здесь только в виде ионов K и Rb и что организмы суши и моря адаптированы к различным отношениям Rb/K. Организмы Rb не принимают сколько-нибудь заметного участия в транспорте Rb в донные осадки.

Цезий. Исходя из отношения Rb/Cs для пород, можно было предположить, что в морской воде содержание Cs будет близко к порядку $10^{-7} \%$. Однако Cs и Rb неодинаково извлекаются из горных пород водными растворами и неодинаково сорбируются глинами. Баттенберг [523] нашёл $2 \cdot 10^{-7} \%$ Cs в морской воде, В. и И. Ноддаки [398] в воде Северного моря нашли $5 \cdot 10^{-8} \%$, а Гольдшмидт — $2 \cdot 10^{-7} \%$ [261]. Ишибаши и его сотрудники [306] в ряде работ привели данные о содержании Cs в воде океанов и морей, и их наиболее точные результаты

дают в среднем $4 \cdot 10^{-6}$ г/л, а данные Харады (см. [306]) $2-10 \cdot 10^{-7}$ % Cs; Смейлс и др. радиоактивационным путём нашли 0,5 мкг/л Cs, Фолс с сотрудниками [232] систематически определяли Cs в водах Тихого океана (в западной и восточной его частях), северной и южной частях Атлантического океана, южной части Индийского океана. Среднее из 20 образцов воды с разных глубин оказалось равным $3,7 \cdot 10^{-8}$ % Cs. Причём интересно, что глубинные пробы воды, например, с 4000 м и северной части Атлантического океана содержат на 14 % больше Cs, чем поверхностные воды. Болтер и др. [150] в водах тех же океанов нашли $3 \cdot 10^{-8}$ % Cs (из 28 определений). Мы принимаем среднее содержание Cs в океанической воде $3,0 \cdot 10^{-8}$ %. Авторы последней работы считают, что Cs увлекается коллоидными частицами (сорбируется на них) на дно океана. Глины глубоководных осадков океана действительно несколько обогащены Cs. Интересно также, что на глубинах 500—1500 м отмечалось локальное повышение Cs (на 10 % против содержания в поверхностных водах). Для этого промежуточного слоя воды, кстати заметим, известны наблюдения об аналогичных случаях повышения содержания других элементов — Ra, U. Cs слабо обменивается с глинами донных отложений.

В организмах моря Cs не концентрируется. Везде он встречен только в виде иона Cs^{+} .

Щелочноземельные элементы. Барий

Несмотря на близость свойств Ca, Sr, Ba, их поведение в морском растворе очень различно. Растворимость солей Ca регулируют содержание CO_2 в атмосфере и воде и температура. Растворимость Sr также связана с карбонат-бикарбонатным равновесием. Растворимость Ba лимитируется растворимостью $BaSO_4$. Когда океаническая вода в прошлом не содержала SO_4^{2-} или содержала мало, то концентрация Ba могла быть значительно выше. Это интересно проверить и экспериментально. Ba, как и другие щелочноземельные элементы, дают простые ионы Ba^{2+} .

Форххаммер [235] впервые качественно обнаружил барий в морской воде. Ортон [401] нашёл 0,2 мг/л Ba в морской воде, что, как мы сейчас видим, ошибочно. Энгельгардт [222] в пробе воды из Северного моря спектральным методом нашёл $5,4 \cdot 10^{-6}$ % Ba и т.д. (табл. 34).

Количество Ba, как видно из данных Чоу и Гольдберга [180] (см. табл. 34), с глубиной увеличивается и на глубине 4000 м Ba в 3—6 раз больше, чем в поверхностных слоях воды. Это распределение повторяет распределение Ra^{2+} в океанической воде (см. дальше), содержание которого также увеличивается ко дну. Изоморфизм солей $RaSO_4$ и $BaSO_4$ хорошо известен. Лимитирует содержание Ba^{2+} в растворе SO_4^{2-} , поскольку его концентрация очень высока по сравнению с концентрацией ионов PO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др. Однако океаническая вода не насыщена $BaSO_4$. Чоу и Гольдберг [180] на основе данных по растворимости $BaSO_4$ рассчитали, что в океанической воде, помимо ионов Ba^{2+} , присутствует не более 5 % недиссоциированных молекул $BaSO_4$.

На растворимость $BaSO_4$ в океанической воде влияют ионная сила раствора, температура, и, как оказалось, в придонных слоях заметное влияние оказывает гидростатическое давление.

Обращали внимание на связь Ba с органическим веществом. Известна заметная его концентрация по сравнению с содержанием Ba^{2+} в воде океанов, в тканях морских организмов. Таким образом, эти организмы могут осуществлять непосредственную передачу Ba из толщ океанической воды в донные осадки. С другой стороны, детрит, содержащий S при окислении кислородом, растворенным в воде, даёт

дополнительно SO_4^{2-} , который также захватывает Ba^{2+} и транспортирует его с дритом в глубокие слои.

В осадках дна океана содержание Ва повышенное, и даже находили стяжения BaSO_4 и конкреции вблизи берегов, например, на склонах, а также на западном побережье Цейлона, о. Кай, о. Каталина, Калифорнии и др. Заметно обогащены бари-ем и марганцевые морские конкреции, что, очевидно, может быть объяснено стя-жением гидратов Fe^{3+} и Mn^{3+} , а также MnO_2 вокруг нерастворимых зёрен осадка BaSO_4 .

Турекьян с сотрудниками [508, 512] показали своеобразный характер распре-деления Ва в осадках дна Атлантического океана на основе 125 проб донных осадков. Максимум содержания Ва (до 0,4 % при расчете без Са) — в осадках в юго-восточ-ной части Атлантики. Болтер и Турекьян [150] вместе с тем показали, что в обла-стях с большой продукцией органического вещества в донных отложениях больше Ва. В областях с низкой продукцией органического вещества меньше Ва в донных отложениях и т.п. Аррениус и другие исследователи показали существование на дне Тихого океана, в его юго-западной части (берега Америки), огромного пятна [220, 258, 508, 512] донных пелагических отложений, содержащих барит до 1—10 %. Это также район, богатый органическими осадками, относящийся к вулканической области (в осадках много цеолитов — филлипсита и др.). BaSO_4 здесь содержит ~5 мол. % SrSO_4 — целестобарита (который растворяется лучше, чем барит). Но особенно интересно, что распространённость Хепорхуорфае, в которых, как из-вестно, обнаружены были баритовые зерна [448], связана с экваториальными об-ластями с богатыми BaSO_4 пелагическими донными отложениями. Следовательно, в областях континентального склона, в глубоких частях океана, возникают локаль-ные пересыщения воды океана BaSO_4 , что и ведёт к образованию стяжений и кон-креций BaSO_4 .

Таблица 34
Содержание Ва в океанической и морской воде

Море, океан	Ва, п·10 ⁻⁵ %	Литература	Море, океан	Ва, п·10 ⁻⁵ %	Литература
Атлантический океан, побережье Англии (70 м)	2,0	[401]	Глубина 518 м	(0,12)	[180]
			» 865 м	0,12	[180]
То же (2900 м)	0,6	[222]	» 1937 м	0,27	[180]
Северное море, поверхность	0,6	(см. [261])	» 3470 м	0,28	[180]
			» 4185 м	0,30	[180]
Северное море	0,5	[261]	Тихий океан (18) (среднее)	0,3	[180]
Шотландия, прибрежная зона, поверхность	<10	[148]	Атлантический и Индийский океаны (6)	0,13	[150]
Северное море, поверхность	0,062	[155]	Лонг-Айленд-Саунд (6)	0,16	[512]
Тихий океан (около Даунвинда), глубина 4 м	0,10	[180]	Атлантический океан (250)	0,2	[510]

Алюминий

Известны многочисленные указания на нахождение Al в морской воде. Первое непосредственное определение Томпсоном и Робинсоном [496] дало, как мы теперь знаем, очень высокое содержание Al — до $1,9 \cdot 10^{-4} \%$ в воде*. Это было определение «валового» содержания Al в нефилтрованной воде. В пробе воды, очевидно, главная масса Al находилась в тонкой взвеси. Все определения, которые мы даём в табл. 35, относятся к определению общего содержания Al, как правило, в профильтрованной воде. Армстронг [127] показал, что количество взвешенного Al (находящегося в коллоидах и других взвесах океанической воды) составляет около 13 % Al_2O_3 от твёрдой фазы. Взвеси имеют отношение $Si_{ат}/Al_{ат}$ от 8 до 46, что явно избыточно по отношению к Si по сравнению с подобным же отношением $Si_{ат}/Al_{ат}$ в континентальных глинах (~3). В воде открытого океана количество этого взвешенного Al колеблется от 10 до 40 мкг/л. Естественно, что в морях вблизи берегов количество Al увеличивается за счёт не успевших коагулировать взвесей. Имеется ли действительно растворенный Al^{3+} и каково его количество, недостаточно ясно.

Таблица 35
Содержание Al в океанической и морской воде

Море, океан	Al, п·10 ⁻⁴ %	Литература	Море, океан	Al, п·10 ⁻⁴ %	Литература
Архипелаг Сан-Хуан	(0,6—2,4·10 ⁻⁴)	[496]	Английский канал	3,0	[129]
Пролив Сан-Хуан (13)	54	Hoendler, Thompson, 1939 г.	Тихий океан (берега Японии), ст. В		
Тихий океан (19)	54	Hoendler, Thompson, 1939 г.	глубина 0 м	1,1	[279]
			» 10 м	1,3	[279]
			» 50 м	1,68	[279]
Английский канал	2,7—27,0	(см. [127])	» 109 м	1,4	[279]
Тихий океан (берег Японии)	?	[311]	» 154 м	1,88	[279]
То же	30,0	[307]	» 200 м	1,36	[279]
Тихий океан (берег Японии) (89)	35,0	[309]	» 296 м	1,48	[279]
			» 422 м	1,64	[279]
			» 521 м	14,8	[279]
Атлантический океан	1,0	[484]	» 621 м	2,72	[279]
То же (31)	0,25*	[455]	Тихий океан, Калифорния, поверхность	0,2*	(см. [130])
Тихий океан	3,0	(см. [127])	То же (4000 м)	0,1*	(см. [130])
То же	70	[290]	Индийский океан	2,7	[325]

* Растворимого Al.

Сакетт [443] и Аррениус [130] весьма тщательно пытались разделить растворенный Al и находящийся в тонкой фракции** (алюмосиликатный). По их представ-

* См. также: Уэбб (см. [519]), Гольдшмидт [261] и др.

** Размер пор фильтра 0,45 мк.

лениям, растворимого Al в океанической воде не больше 1 мг/л. Содержание Al во взвешенных частицах (на объем воды) значительно колебалось. Допускали, что Al^{3+} в морской воде даёт соединения $AlF_3 \cdot NaF$ — двойную соль, но в отношении этого нет никаких экспериментальных данных. Можно полагать, что истинно растворенного Al^{3+} в морской и океанической воде заметно меньше $n \cdot 10^{-7} \%$. Количество растворённого Al, по-видимому, уменьшается в глубоких слоях. Растворимость $Al(OH)_3$ резко падает, как известно, в пределах pH 4 - 9. Можно ожидать повышение содержания Al^{3+} в областях интенсивной жизни, где pH океанической воды может достичь 9. При этих условиях возможны образование алюминатов и повышение содержания растворённого Al. В областях вулканической деятельности под влиянием кислородной атмосферы образуются H_2SO_4 и затем сульфатные (и хлоридные) соли алюминия, которые сбрасываются в моря и океаны. Однако этот эффект не отражается на содержании Al в воде в силу коагуляции этих солей, их гидролиза и осаждения $Al(OH)_3$ вблизи берегов. Совершенно так же это не отражается и на SiO_2/Al_2O_3 в донных морских осадках.

Редкие земли и иттрий

Первые известные наблюдения о редких землях принадлежат Круксу, который обнаружил некоторые элементы из редких земель в скелетах морских организмов. Затем С.А. Боровик, Сервинь и Чакирьян нашли в Lithothamnium Pr, Nd, Sm $5 \cdot 10^{-6} \%$. Они предполагали нахождение редких земель и в морской воде, но в значительно меньших количествах.

Гольдшмидт [261] привёл в своё время данные о содержании редких земель в морской воде. Анализ был сделан рентгеноспектральным методом. Все последующие определения разных авторов также проводились этим же методом.

Анализ, проведённый Гольдшмидтом, установил в морской воде (в %): La — $3 \cdot 10^{-8}$; Ce — $3 \cdot 10^{-8}$; Y — $3 \cdot 10^{-8}$; Sc — $4 \cdot 10^{-9}$.

Иттрий встречается вместе с редкими землями. История Sc совершенно иная, как это будет показано позже (см. с. 155).

Более детальное определение редких земель было проведено Гольдбергом и его сотрудниками [260]. В воде Тихого океана (район Сан-Диего) на глубине 100 м ими были найдены следующие содержания редких земель (в 10^{-10} г/л):

La 29; Ce 13; Pr 6,4; Nd 23; Sm 4,2; Eu 114; Gd 6,1; Dy 7,3; Ho 2,2; Er 6,1; Tm 1,3; Yb 5,2; Lu 1,2.

Следует отметить низкое содержание чётного Ce. Может быть, способность его образовывать Ce^{4+} приводит к отделению Ce от других редких земель в воде океанов.

Действительно, эти авторы нашли, что в фосфоритах Ce (и Sm) в 4 раза больше, чем в морской воде (как, впрочем, и La), а в марганцевых конкрециях Ce в 10 раз больше, чем в воде.

С глубины 100—4000 м вода содержала заметно больше редких земель — в несколько раз (в г/л):

	Глубина, м 0–100	Глубина, м 1000–4000		Глубина, м 0–100	Глубина, м 1000–4000
La	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	Yb	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Pr	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	Lu	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
Ho	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$			

Причём, как видно из этих данных, содержание разных элементов редких земель изменяется в океанической воде в разной степени. Из сравнения спектра редких земель из океанической воды со спектром редких земель пелагических осадков следует, что редкие земли из воды несколько обеднены более тяжёлыми землями (от Sm до La). Известно, что карбонаты иттриевых редких земель более растворимы. Щелочные свойства максимальны у La, а комплексообразование увеличивается к Y. Однако резкого разделения РЗЭ в океане не наблюдается (в воде, илах).

Обширные работы по определению суммы редких земель в воде Индийского и Тихого океанов были проведены Ю.А. Балашовым и Л.М. Хитровым [2], Гольдбергом [260] и др.*; вода не фильтровалась. В Индийском океане было найдено в поверхностном слое $0,3\text{—}1,4 \cdot 10^{-7} \%$ РЗЭ, в глубинных слоях (1000 - 4000 м) $1,6 - 4,4 \cdot 10^{-7} \%$ РЗЭ. В Тихом океане поверхностные воды содержали $2 \cdot 10^{-9}$, глубинные — $8 \cdot 10^{-9}$ РЗЭ. Авторы считают, что 50 % редких земель адсорбировано на взвесах. Тогда взвеси будут содержать сумму редких земель соответственно $1,6 \cdot 10^{-1} \%$ и $3,5 \cdot 10^{-2} \%$, т.е. заметно выше, чем содержание редких земель в горных породах континентов. С другой стороны, количество РЗЭ, найденное Ю.А. Балашовым, примерно на два порядка, выше найденного Гольдбергом с сотрудниками в Тихом океане. Таким образом, и характер состояния редких земель в морской воде не стал яснее. Также не находит объяснения увеличение их содержания в придонном слое воды океана.

В то же время стало ясно, что редкие земли передвигаются в водных растворах, например, обогащая фосфаты и апатиты в морских стяжениях этих минералов (до 0,25 %), на это указывают частично образование в воде фосфатов РЗЭ или обогащение железомарганцевых конкреций до 1 % РЗЭ и других биогенных осадков.

Иттрий, как правило, в процессах распределения редких земель по фазам следует вместе с ними.

Следует заметить изменение средних отношений $\Sigma \text{Ce} / \Sigma \text{Y}$:

Базальты оливиновые океанические	0,7	Океаническая вода	0,3 (растворенные РЗЭ)
Граниты	13,3	Взвеси океанической воды	1,9
Осадочные породы	2,8	Взвеси р. Волги	2,75
Пелагические осадки	2,1		

Спектры редких земель в разных типах пелагических осадков очень близки [537] и мало отличаются от среднего спектра осадочных пород континента.

Химические элементы, преимущественно находящиеся в океанической воде во взвесах

При выветривании горных пород TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , как и ряд других соединений этих и ещё некоторых химических элементов, практически не переходят в водный раствор. Они не образуют истинных растворов. Их окиси и другие соединения, механически очень прочные, образуют россыпи, иногда в пределах шельфа морей. Эти элементы прочно находятся в кристаллических решётках минералов, которые в виде взвесей или коллоидов сносятся в океан. Для них указывают организмы-концентраторы. Содержание их в морских, океанических и пресноводных осадках не различается, хотя скорее можно наметить тенденцию к обогащению пресноводных или дельтовых донных отложений.

К этой группе следует отнести по характеру поведения в океанических реакциях и Th.

* В настоящее время эти данные собраны в "Distribution of the Rare Earth" Central Inst. for Industr. Research, Oslo, NATO Research Grant, 1965—1966. Vol. 203. N 1—3.

Титан. Ti обнаруживается во взвесах речных вод (порядка $n \cdot 10^{-7} \%$). Очевидно, нужно было ожидать нахождение в морской воде Ti тоже в твёрдой фазе взвесей и не больше $10^{-7} \%$ при расчёте на объём воды*. Грил и Робинсон [265] нашли в морской воде (Паджет-Саунд) до 0,4 мкг-ат/л Ti, Блек, Митчелл [148] (Плимут) — $8 \cdot 10^{-7} \%$ Ti. В твёрдых взвесах из Индийского океана и Средиземного моря находилось от 0 до 0,91 % TiO_2 на сухое вещество [67]. Среднее содержание по 20 пробам, в которых обнаружен был Ti, составляет 0,00024 мг/л TiO_2 , или $1,6 \cdot 10^{-8} \%$ Ti в воде океана, что очень мало. Японские исследователи нашли в морской воде около $2 \cdot 10^{-7} \%$ Ti.

Содержание Ti во взвесах коррелируется с распространением во взвесах SiO_2 . В соответствии с этим Ti больше во взвесах у берегов океана и морей. Вероятно, наилучшая корреляция по концентрации Ti будет с концентрацией в воде Al_2O_3 . Содержание Ti во взвесах и коллоидах зависит от пород берега, подвергающегося абразии. Базальтовые породы дадут больше количества TiO_2 во взвесах, выносимых реками, чем граниты и т.д. Красный и голубой ил содержат Ti выше среднего его содержания в породах континентов — около 0,42 % Ti в среднем для всех океанов [29]. Не указывает ли это на влияние изверженных основных эффузивных пород дна океана и вулканического пепла на содержание Ti в осадках? Пеплы вулканов содержат большие количества Ti. Интересно отметить характер распределения TiO_2 в донных отложениях морей. Например, в Охотском море, в прибрежном обломочном материале, Ti столько, сколько в разрушаемых породах берега. Но в центральной части моря в глинистых илах TiO_2 мало — 0,2 % и т.п.

Таким образом, Ti находится в твёрдой фазе взвеси, очевидно, в виде обычных его соединений — окислов, титанатов или титаносиликатов, не растворимых в морской воде. Образование гидратов TiO_2 при низких температурах (лейкоксен) только предполагается, но не доказано для донных осадков океана.

В некоторых организмах титана накапливается (водоросли, моллюски) в 1000 раз больше по сравнению со средним содержанием его в океанической воде. Указывают на концентрацию Ti *Dinoflagellatae* (*Gymnodium brevis*). Известно, что TiO_2 (рутил) используется в качестве футляров песчаных фораминифер.

Цирконий и гафний. Известно, что в речной воде Zr постоянно обнаруживается спектрально. Его содержание порядка $10^{-4} \%$. Он находится во взвесах. Очевидно, в этой форме он должен быть обнаружен и в воде моря, т.е. в алюмосиликатной решётке или в виде осколков минералов циркония и др.

Японские авторы нашли в воде, взятой в районе Японских островов, $(1 - 4) \cdot 10^{-9} \%$ Zr. Колье [188] нашёл Zr в *Dinoflagellatae*. Очевидно, Hf (по свойствам очень близкий к Zr) будет найден в океанической воде в том же отношении $Zr/Hf = 70$, которое известно для пород континентов.

Ниобий и тантал. Карлил и Хаммерстон [175] в воде канала Ла-Манш нашли в нефильтованной воде 0,01—0,02 мкг/л Nb, а в фильтрованной меньше — 0,005 мкг/л Nb; его содержание в речной воде того же порядка. Вероятно, Nb находится главным образом в силикатных частичках, в кристаллической решётке силикатных и других минералов.

Для Ta нет прямых определений. Можно ожидать его содержание на порядок ниже, чем содержание Nb^{**} . В красной глине океана его меньше, чем в среднем в осадках, — 0,9 мг/кг [271]. Интересно отметить концентрацию Nb и Ta асцидиями (*Styela plicata*, *Molgula manhatensis*) до 0,023 % Ta и 0,025 % Nb на сухое вещество.

* Бард обнаружил качественно Ti в океанической воде.

** По Хатагуши, $Ta_2O_5 < 0,02$ мкг/л; по Турекяну — ниже чувствительности метода: $Ta < 2,5 \cdot 10^{-10} \%$; $Hf < 8 \cdot 10^{-10} \%$.

Химические элементы семейства железа

Растворимость соединений тяжёлых металлов — важнейший фактор, определяющий концентрацию этих элементов в океанической воде. Однако многократные расчёты, непосредственные измерения растворимости различных солей тяжёлых металлов всегда давали значительно большую величину их растворимости, чем это непосредственно можно определить по их содержанию в океанической воде. Это полностью относится и к элементам семейства железа.

Для пресных вод имеются наблюдения [50] о том, что многие из тяжёлых металлов, в том числе и элементы группы железа, находятся в них частично в ионной форме, а частично в виде коллоидов. В известной мере это справедливо и для морской воды.

В семейство железа входят Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Sc и Ti — типично литофильные элементы. Они прочно входят в кристаллические решётки алюмосиликатов. Они не дают легкорастворимых соединений и главным образом, как мы видели, находятся во взвесах. V и Cr способны давать комплексные анионы и поэтому в океанической воде могут присутствовать и в высших степенях окисления. Mn, Fe, Co, Ni в океаническом растворе участвуют в виде катионов в одних и тех же реакциях и дают близкие по форме, главным образом нерастворимые и частично растворимые простые соединения. Близость свойств этих элементов и реакций, в которых они участвуют, обнаруживается и в донных осадках, где они концентрируются вместе.

Железо. Железо в огромных количествах выносится реками в моря и океаны. В воде рек мира в среднем содержится всего около 0,7 мг/л Fe. В дельтах рек, в прибрежных областях океана, в межконтинентальных средиземных морях, куда впадает много рек и где материковый сброс очень велик, количество валового Fe в воде достигает иногда порядка 10^{-3} %. Выносится реками в многочисленных формах — в виде грубых взвесей, осколков минералов и пород, содержащих Fe в кристаллических решётках (алюмосиликатов, глины), в виде коллоидов, содержащих много Fe как в адсорбированном состоянии, так и в виде гидратов $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гуматов Fe и других органических соединений Fe^{3+} . Грубые взвеси выпадают в районе шельфа. Поэтому большое количество Fe в виде железоорганических соединений обнаруживается в береговой зоне. Тонкие коллоиды коагулируют глубже в море, а далее взвеси и коллоиды размером 1–10 мк проникают с течениями далеко в открытый океан. Присутствие органического вещества (сброшенного с континента либо образовавшегося в результате гибели и разложения организмов планктона) может в известной мере стабилизировать свободные коллоиды Fe. Грубые взвеси — осколки алюмосиликатных минералов — состоят главным образом из SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Так, например, Армстронг [128] изучал состав взвесей, распространённых в воде Ла-Манша, Гольдберг [257] — Тихого океана, А.П. Лисицын [67] — Индийского океана и т.д. Приведём несколько примеров состава взвесей:

	Размер	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Литература
Ла-Манш	Тонкая взвесь	43,0	12,0	82,4	[128]
Индийский океан (средняя из 68 проб)	То же	43,0	3,0	—	[67]

Более обширные данные известны о содержании одного Fe во взвесах разных морей и океанов (в %):

Средиземное море	8,7 [67]	Ла-Манш	9,1 [128]
Берингово море (поверхность)	до 4,5 [67]	Чёрное море	до 8,9 [72]

А.П. Лисицын, систематически изучавший взвеси Индийского океана, находил в антарктических областях (где нет большого сброса реками) во взвесах выше 1 % Fe, во взвесах умеренной зоны Индийского океана 5—10 % Fe, а в тропической зоне, где влияние сброса рек огромно, до 20 % Fe во взвесах.

Распределение грубых взвесей в океане зависит от многих причин: географического положения, характера выноса реками, океанических течений, размера неорганических частичек и др. По Гольдбергу [257], наибольшее количество Fe несётся во фракциях частиц около 10 мк. В поверхностных водах морей и океанов наиболее тонкая фракция взвесей несёт главную массу железа [104 и др.].

Коллоиды железа (фракция меньше 0,01 мм), как иногда говорят, выделяя их от других коллоидов, вероятно, представляют собой смесь SiO_2 и разных форм нерастворимого Fe. Неоднократно убеждались при микроскопических исследованиях осадков морской воды в том, что среди них находятся хлопья гидратов Fe. Гидраты железа нередко на неорганических взвесах образуют плёнки, содержащие большое количество гидроокиси Fe, и таким путём, особенно в тропиках, также происходит транспорт Fe в осадки. Гидраты железа нередко обнаруживаются в виде тёмного слоя на поверхности диатомовых и т.п. Гидраты окиси Fe (возможно, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) сами представляют собой прекрасный сорбент. Как известно, в технике для коагуляции многих растворенных веществ из воды применяют гидраты окиси Fe и Mn. В условиях океанов и морей этот процесс имеет значительный геохимический эффект и увлекает на дно океанов из водного слоя вместе с гидратами Fe[Mn] соединения As, Se, Pb, Mo, V и многих других элементов. Вероятно, этот сорбирующий комплекс является сложной смесью $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{OH})_3$ и органических веществ. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или $\text{FeO}(\text{OH})_2$ взвеси, вероятно, составляют лишь несколько процентов от общего содержания взвесей с Fe. Помимо этого, с континента поступают так называемые гуматы железа. Почвенный гумус выносятся реками в океан, оставляя иногда след в воде океана на многие километры от берега. Особенно много выносятся гумуса тропическими реками, так называемыми черными реками (например, Амазонкой). На севере этот вынос органического вещества также значителен, например, с берегов Скандинавии.

В составе этого гумуса сносятся в океан соединения Fe, Mn, Cu, Al, Zn, U, Au и других тяжёлых металлов с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Особенно много связывают Fe фульвокислоты — до 50 % от их веса, образуя подвижные и достаточно прочные комплексы. Общее правило: при pH выше 7 они растворимы, при pH 6 (в кислой зоне) — коагулируют. В зависимости от происхождения гумуса состав этих гуминовых кислот варьирует. Характер соединения Fe с гуминовыми кислотами не очень определёнен*. Эти гуминовые кислоты являются прекрасными сорбентами. В океанической воде они подвергаются влиянию бактерий и частично разрушаются. Эти соединения, так называемые гуматы, при определённых pH растворимы.

Содержание взвесей, коллоидов Fe в морских и океанических водах зависит, как мы видели, от многих причин. Но в общем в открытом океане (море) с глубиной содержание взвешенного Fe уменьшается, а содержание так называемого растворенного Fe остаётся более или менее одинаковым, как это видно из табл. 36.

Наиболее вариабельной является концентрация Fe в поверхностном слое воды океанов и морей. Максимум содержания Fe приходится здесь на зимние месяцы, а минимум — связан с моментом интенсивного развития фитопланктона.

* Главным материалом при образовании гумуса служит лигнин. В структуру сложных гуминовых кислот входят ароматические кольца, содержащие азот. Характер соединений с Fe и другими тяжёлыми металлами напоминает так называемые внутрикомплексные соединения (например, хелаты).

Таблица 36
Содержание железа в океанической и морской воде

Море, океан	Общее Fe, п·10 ⁻⁶ %	Растворимое Fe, п·10 ⁻⁶ %	Литература
Английский канал	20		[401]
То же	0,6		[277]
Атлантический океан (среднее)	6,0		[524]
Берега Норвегии (максимум)	2,3		[157]
Тихий океан (Архипелаг Сан-Хуан), глуб. 1 - 300 м (19)	8,4		[490]
Тихий океан (северо-восточная часть), глуб. 0 - 2000 м, шельф. (32)	9,1	2,6	[491]
Залив Мэн, глуб. 0 - 340 м	5,0		[451]
Английский канал	1,3		[191—193]
Атлантический океан, побережье США (среднее)	2,1	0,5	[423]
Баренцево море	1,0		(см. [12])
Тихий океан (район Японии)	9,5		[327]
Атлантический океан, Мексиканский залив	—	0,26	[455]
Атлантический океан, северная часть	0,7		[12]
Панамская бухта (27)	1,22	—	[445]
Панамский залив, глуб. 30 м (26)	6,21	—	[445]
Тихий океан	0,8	0,5	[358]
Норвежское море	0,85		[358]
Бискайский залив, среднее (152)	3,0	0,3	[127]
Берингово море	2,3		[326]
Английский канал, Плимут (282)	3,5		[128]
Тихий океан, берег Японии, ст. В	~1,0 (0,9—1,56)		[279]
глубина 0 м	1,0		[279]
глубина 10 м	0,68		[279]
глубина 50 м	0,56		[279]
» 109 м	0,68		[279]
» 154 м	0,68		[279]
» 200 м	0,76		[279]
» 296 м	1,08		[279]
» 422 м	1,88		[279]
» 521 м	0,56		[279]
» 621 м	0,72		[279]
Среднее (из 32)	1,13		[279]
Тихий океан, северная часть, 300 - 1000 м	—	4,0 (0,84 - 7,32)	[368]

Таблица 36 (окончание)

Море, океан	Общее Fe, $n \cdot 10^{-6} \%$	Растворимое Fe, $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература
Тихий океан (глубина около 300 м) (27)	—	0,56	[227]
Атлантический и Тихий океаны	0,61		[227]
Индийский океан (берега Бхавнарагара)	16,0		[325]
Саргассово море, Бермудские острова (231) (1 м до 2600 м)	0,3*		[377]
Индийский океан	1,8		[67]
Чёрное море	2,6		[48]
То же (среднее из 18)	9,0		[72]

* Растворенного.

Обычно исследователи определяют общее, валовое содержание Fe (вместе со всеми взвесями) в воде, а затем фильтруют морскую воду через определённые фильтры и определяют Fe в фильтрате. Этот способ имеет много условного в смысле разделения нерастворимого (взвешенного) и растворённого Fe, как мы увидим ниже. В какой же форме находится так называемое растворенное Fe в морской воде? Строение гидратов Fe^{3+} не очень точно выяснено.

Считают более стабильной форму $\text{FeO}(\text{OH})_2$, чем форму $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

При разрушении горных пород железо мигрирует в природных растворах вместе с Mn. Но так как соединения Fe вообще менее растворимы, чем соответствующие им соединения Mn (например, гидраты), а с другой стороны, Fe^{2+} скорее окисляются, чем Mn^{2+} , в условиях океанической воды, при её pH и Eh, то $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или другие его трёхвалентные соединения осаждаются раньше $\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO_2 или других его соединений, и отношение Mn/Fe в морской и океанической воде растёт.

Морская вода имеет pH 7,6—8,6, тогда как pH растворов, при которых начинается выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_2$, — около 5,5, а для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — около 2,0. На этом основании были попытки определить количество растворенного в океанической воде железа в форме Fe^{3+} или Fe^{2+} . Так, Томпсон и Бремнер [491], фильтруя морскую воду через бумажный фильтр, могли определить общее количество и количество растворенного Fe. Растворимого Fe они нашли около 1/5 валового содержания Fe. Содержание растворимого Fe в противоположность поведению валового Fe практически от 0 м и до дна моря не менялось.

Купер [191] фильтровал морскую воду через более плотный мембранный фильтр и в общем получил меньше растворенного железа — около 1/10 валового содержания Fe. Менцел с сотрудниками [377] нашёл в районе Саргассова моря около Бермудских островов отношение $\text{Fe}_{\text{взвеси}}/\text{Fe}_{\text{раств.}}$ как 1:1 (см. табл. 36). Из этих опытов следует, что определение растворённого Fe путём фильтрования воды в большой степени условно. При фильтрации морской воды, как это мы наблюдали сами, на фильтре, в частности, собирается планктон, который, в свою очередь, фильтрует воду, а с другой стороны, гибнет и освобождает часть своего Fe.

Морская вода насыщена кислородом. Если исключить области заражения H_2S , как это имеет место в Чёрном море и других морях, то в зоне фотосинтеза можно даже обнаружить пересыщение кислородом, появление пузырьков газа. Морская и океаническая вода, таким образом, обладает высоким окислительным потенциалом (до 0,45 В). Поэтому растворенное железо может находиться в морской воде только в виде Fe^{2+} , тем более что твёрдые гидраты $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (и Mn) $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ окис-

ляются быстрее (при более низком кислородном потенциале)*, чем $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Из произведений растворимости $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH})$ и значений pH морской воды легко найти количество Fe^{3+} , которое могло бы находиться в ионной форме. Произведение растворимости $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH})_3 = 10^{-37,7} - 10^{-42}$ (табл. 37).

Таблица 37
Произведение растворимости для $(\text{Fe}^{3+})(\text{OH})_3$

L	pH	Метод	Литература
$10^{-37,7}$	8,0	Электрометрическое титрование	Britton, 1925 г.
10^{-42}	8,0	Из термодинамических данных	[191]
$10^{-39,43}$	8,0	Электродвижущие силы и pH по стеклянному электроду	Е.С. Лаптева, 1958 г.

Из этих данных следует, что концентрация Fe^{3+} при pH 8 будет не более 10^{-12} г/м³, даже принимая во внимание некоторое повышение растворимости вследствие большой ионной силы растворов моря. Имеются недостаточно убедительные указания, что Fe частично находится в морской воде в виде Fe^{2+} . Так, например, Купер [191] полагал, что главная масса Fe в океане восстановлена.

Нужно, однако, заметить, что восстановление Fe^{3+} требует, как известно, сильных восстановителей, что почти исключено в редокс-системе морского раствора**. Восстановление Fe^{3+} может идти локально в результате жизнедеятельности морских организмов, влияния органических веществ, т.е. на каких-то средах, но растворенное или взвешенное Fe переходит в океанической воде в Fe^{3+} .

Таким образом, невозможно утверждать, в какой форме находится в океанической воде растворенное Fe. Но вместе с тем исследователи, как мы видели, обнаруживают после фильтрования морской воды в фильтрате растворенное железо, которое легко определяется. Очевидно, Fe способно в какой-то форме образовывать органический комплекс, который легко растворяется в морской воде. Есть ряд работ, в которых исследователи указывают, что они не могли обнаружить растворенных неорганических соединений Fe. Были произведены также и опыты по электролизу.

Наличие O_2 в морской воде определяет основную тенденцию перехода Fe в окисную форму и отсюда переход Fe в осадки дна. В связи с нахождением Fe в морской воде Купер [191] высказал мнение, что Fe может существовать в виде FeF_3 — малорастворимой соли. Но эта соль не устойчива. Наконец, не исключена возможность существования более сложных комплексных соединений Fe с неорганическими и органическими веществами (типа $\text{FeF}_3 \cdot \text{NaF}$, как $\text{AlF}_3 \cdot \text{NaF}$ и т.п.), а также фосфатов Fe. О состоянии Fe в заражённых H_2S морях см. ниже.

Говоря о растворенной части Fe в морской воде, мы не должны забывать ещё об одном источнике Fe в воде океана. Диатомовые и другие микроорганизмы усваивают Fe из нерастворимых коллоидов, содержащих Fe. Ещё Харвей [277] обратил внимание на то, что поглощение ими Fe идёт не путём диффузии раствора с Fe через стенки клеток водорослей, а каким-то другим способом. В результате гибели планктонных и других организмов из их детрита в процессе минерализации освобождается в раствор какое-то количество Fe в различной форме. Не исключено, что в этом

* $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$; $E^0 = +0,771$; $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e^-$; $E^0 = +0,56$.

** За исключением областей дна с сероводородным брожением бассейнов, заражённых H_2S , и т.п. Здесь образуется FeS_2 , а другие сульфиды Fe (см. 00 - 00).

процессе появляются Fe-органические комплексы, растворимые в воде океана. Минерализация детрита планктона происходит в морской воде, в слое до нескольких сотен метров от поверхности океана. Организмы планктона потребляют значительное количество Fe, в частности, зоопланктон с красной кровью (рачки). Поэтому при их гибели в зависимости от ботанического и зоологического состава планктона количество и характер освобождающегося при этом Fe будут различными*.

Итак, отношение Fe, взвешенного, к Fe, растворенному в воде, в океане и морях значительно варьирует — от 99 % (например, в поверхностных слоях Чёрного моря) до 55 % Fe взвесей, а общее количество Fe (валовое, т.е. растворенное и тонких коллоидов) в среднем в воде океанов близко к $1 \cdot 10^{-6}$ %.

В прибрежных районах, в верхних горизонтах, значительную роль играют грубые взвеси, несущие Fe, в открытом океане — тонкие взвеси, коллоиды, количество которых ко дну медленно убывает, и количество растворенного Fe приобретает стабильный характер (см. Fe в осадках).

В морях с сероводородным заражением количество ионов тяжёлых металлов, образующих с H_2S плохо растворимые соединения, уменьшается. Однако содержание Fe и Mn в таких морях несколько увеличивается за счёт появления Fe^{2+} и Mn^{2+} , более растворимых, чем Fe^{3+} и Mn^{3+} . Вероятно, в океане до образования биосферы в восстановительных условиях содержание растворимого Fe^{2+} (и Mn^{2+}) в океанической воде было больше.

Все сказанное о форме нахождения железа в морской воде приводит к заключению о том, что можно различить нефилтрирующие и филтрирующие формы нахождения Fe.

К первым относятся:

1. Грубые взвеси (глинистые частицы, осколки минералов размером до 0,1 мм), несущие Fe в виде минералов и их осколков. В значительном количестве они встречаются в дельтах рек, у берегов межконтинентальных морей. Эти частицы быстро оседают.

2. Коллоидные частицы размером 0,01 мм, несущие сортированные и другие формы Fe, являются, по-видимому, основной формой нахождения Fe в морской и океанической воде. Эти коллоиды содержат, по некоторым данным, смесь частиц $Fe(OH)_3$, $SiO_2 \cdot nH_2O$, FeS_2 и других сульфидов (в морях с H_2S), гуматов и других органических комплексов Fe. Fe в том или ином виде может быть сорбировано на этих сложных коллоидах (как и на взвесях).

Ко вторым формам относятся:

1. Ионные формы Fe: Fe^{3+} , $(Fe^{2+}?)$.

2. Растворимые комплексные, органические соединения Fe неизвестного состава (в том числе гуматы). Их количество в воде морей и океана в зависимости от глубины взятия проб, близости берега заметно варьирует, но обычно не достигает нескольких процентов от валового содержания Fe, а часто вовсе не обнаруживается.

3. Наконец, Fe, находящееся в детрите планктона и других организмов и т.п. продуктах их жизнедеятельности, которые «дождём» опускаются на дно океана. Часть их, по дороге через толщу воды, минерализуется, и какое-то количество освобождённого от органической оболочки Fe возвращается в воду в виде гидратов и других соединений или соединений Fe, стабилизированных органическим веществом. При фильтровании морской воды вследствие разрушения планктонных организмов часть подобного Fe из тканей организмов планктона проходит через фильтр.

* В качестве курьёза можно указать нахождение магнетита в зубах радулы современных Polyplacophora и гётита в радуле гастропод [365].

Марганец. В накипи котлов морских судов, питавшихся морской водой, давно обнаруживали марганец. Форххаммер, Мюррей и Ирвин, Дьёляфэ, Зондштадт и др. непосредственно обнаружили Mn в морской воде. Но прямых количественных определений Mn в океанической воде и в наше время ещё недостаточно. В районе берегов морей и океанов, где имеет место большой сброс материалов с континента, Mn находится во взвесах и в виде коллоидов, в виде так называемых гуматов Mn и т.п. В реках Mn находится также главным образом в виде взвесей. Взвеси в зависимости от их состава содержат примерно те же количества Mn, которые встречаются в горных породах суши, т.е. порядка 0,01 % Mn. Но, например, А.П. Лисицын [67] в водах Индийского океана, в тропическом районе, находил во взвесах очень мало Mn — 0,004 %, или $3 \cdot 10^{-6}$ % в воде, тогда как в Тихом океане содержание Mn (валовое) в поверхностных водах было около $1 \cdot 10^{-7}$ %. Таким образом, благодаря этой форме нахождения Mn в воде, распределение Mn в поверхностных водах океанов и особенно морей очень варьирует. Как правило, в поверхностных водах практически Mn совершенно исчезает вследствие его интенсивного извлечения планктоном, диатомовыми и фораминиферами в первую очередь. Вместе с тем наблюдали, что там, где много Si (от распада панцирей диатомовых) в поверхностных водах, коллоиды обогащаются до 0,016 % Mn, поступающего из детрита планктонных организмов. Диатомовые иногда обрастают слоем гидратов Mn, извлекая его из коллоидов, взвешенных в воде океана. Количество Mn в воде, по ряду наблюдений (табл. 38),

Таблица 38
Содержание марганца в океанической и морской воде

Море, океан	Mn, $n \cdot 10^{-4}$ %	Литература	Море, океан	Mn, $n \cdot 10^{-4}$ %	Литература
Тихий океан (северная часть), глуб. 1—750 м (15)	4,4	[498]	Берега Англии (Портленд) (3)	1,0	Lovevinge и др. 1960 г.
Баренцево море	23,0	[62]	Индийский океан	2,5	[325]
Северное море	4,0	(см. [44])	Тихий океан (до 300 м) (27)	2,8	[227]
Северное море (Гульмарфиорд)	3,0	[398]	Атлантический и Тихий океаны	3,8	[227]
Балтийское море	1,5	[341]	Ионическое море, залив Мар-Пикколо (3)	8,3	[471]
Ла-Манш	1,0	[277]	Антарктическая область, Индийский океан, Средиземное море (68)	0,03	[67]
Тихий океан, (Чайнок)					
глубина 18 м	0,85	[436]	Атлантический океан	0,3	[456]
» 159 м	1,40	[436]	Азовское море	9,2—20,5	[89]
» 2300 м	5,80	[436]			
» 4100 м	8,60	[436]			
» 5440 м	14,20	[436]			
Мексиканский залив (4)	0,4	[436]			

с глубиной повышается, особенно это заметно на больших глубинах океана, причём главная форма, в которой находится здесь Mn, это тоже тонкие коллоиды — око-

ло 1 мкм. Причина обогащения придонных слоёв морской воды Mn недостаточно ясна. Требуются новые исследования. Количество Mn (валовое его содержание), как видно из табл. 38, в среднем в воде океана приближается к $2 \cdot 10^{-7} \%$. Другие формы нахождения Mn, если исключить нахождение его в кристаллических решётках осколков минералов и пород (взвеси) и коллоидов (окиси, гидраты и гуматы Mn и другие соединения), возможно, не определены.

Что касается гуматов Mn, то о них известно не больше, чем о гуматах Fe, о которых только что шла речь. Mn, как известно, образует в присутствии кислорода соединения различного типа, содержащие воду, от MnO до MnO₂ (образующие, в свою очередь, твёрдые растворы MnO с MnO₂, например, гаусманит и так называемый псиломелан), нерастворимые в воде.

После фильтрования нормальной океанической воды, как правило, найти Mn в фильтрате не удаётся. Однако Струзи [471] в Ионическом море нашёл $(6,2-9,9) \cdot 10^{-7} \%$ Mn, а после фильтрования в той же воде — $(1,6-2,2) \cdot 10^{-7} \%$. Попытки непосредственно экстрагировать Mn²⁺ из океанической воды с органическими реагентами в растворители не давали положительных результатов. При полной аэрации современного океана окислительный потенциал раствора достаточен, чтобы весь Mn перешёл в высшую валентность Mn⁴⁺. MnO(OH)₂ и другие его соединения, например, манганиты с Mn³⁺, если и находятся в растворе океанической воды, то являются промежуточным звеном и неустойчивы. Равновесные формы Mn при разных Eh и pH раствора хорошо представлены в схеме Краускопфа. Mn⁴⁺ в осадках дна представлен пиролюзитом MnO₂, одним из прочных минералов Mn в зоне окисления. Растворимость (в растворе солей океана) Mn(OH)₂ значительно выше, чем, например, растворимость MnO₂, и вместе с тем окисление гидрата Mn идёт быстрее, чем Mn²⁺. Следовательно, маловероятно, чтобы в океанической воде находились растворимые соли Mn²⁺. Возможно, в толще океанической воды Mn весь переходит в высшие окислы, в MnO₂. Этот процесс перехода Mn²⁺, привносимого из горных пород с континента в виде различных смесей и соединений, и Mn²⁺, освобождаемого при гибели планктона (фораминифер, диатомовых и др.) по мере его опускания в глубокие слои воды, в высшую валентность — MnO₂, и, наконец, погребение его в донных отложениях определяет главную тенденцию в геохимии Mn в океане. Могут быть локальные условия, когда отсутствие кислорода может затормозить этот процесс и вызвать накопление Mn²⁺ в воде бассейна (в морях с H₂S, см. выше) (рис. 16). В этом цикле химических превращений Mn²⁺ → Mn⁴⁺ происходит, в частности, разделение Mn и Fe. В породах мало Mn, и отношение Fe/Mn выше 50. Разделение начинается в процессе выветривания породы. Соединения Fe менее растворимы, чем таковые же Mn, и Fe²⁺ быстрее окисляется, чем Mn²⁺.

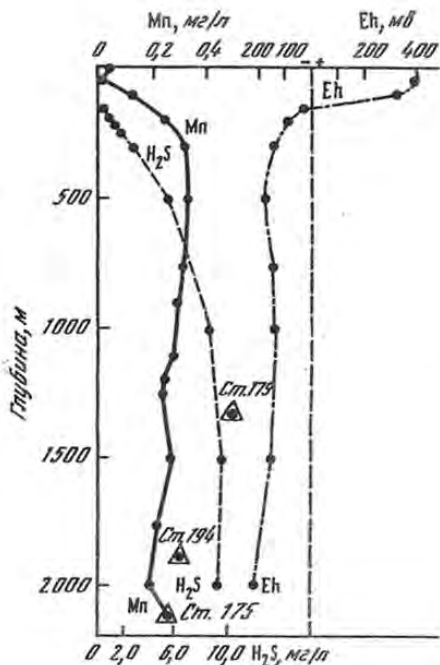


Рис. 16. Изменение среднего содержания общего марганца и сероводорода с глубиной в воде Чёрного моря [96]

Как мы видели (табл. 39), в океанической воде отношение Mn/Fe уже значительно изменено в сторону относительного увеличения концентрации Mn и достигает 1.

Таблица 39
Отношение Fe/Mn в океанической воде*

Океаны	Fe/Mn	Литература
Тихий	1,9	[490, 498]
Индийский	6,4	[325]
Атлантический и Тихий	~0,2	[227]

* Вычислено по данным указанных авторов.

Оно увеличивается по мере удаления в сторону океана от континентальных источников Mn и Fe. Можно дополнительно сказать, что время пребывания в океанической воде Mn дольше, чем Fe. Имеет место большая энергия связи O_2 с Fe, чем таковая с Mn^{2+} . Кроме того, $Mn(OH)_2$ — более сильное основание, чем $Fe(OH)_3$, даже в слабых кислотах $Mn(OH)_2$ легко растворим (например, в водах, пересыщенных CO_2 с pH 7), тогда как $Fe(OH)_3$ в этих условиях гидролизуются. Даже в процессе коагуляции гидратов Mn и Fe морской водой происходит процесс их разделения. Все это объясняет, в частности, появление на дне мирового океана и морей Mn-конкреций с относительно малым содержанием Fe (см. с. 187).

Никель и кобальт. Ранние указания о нахождении никеля и кобальта в морской воде принадлежат Форххаммеру [235, 236]. Качественные определения находим у Барда. Систематически изучали нахождение Ni и Co в морской воде Д.П. Малюга [68] и др. Содержание Co в поверхностных слоях океана и морей как будто бы несколько ниже, чем в других слоях. Вероятно, Co поглощается фитопланктоном — диатомовыми и др. С глубиной содержание Co мало изменяется, но как будто бы у дна содержание Co несколько повышается. В воде Индийского океана, центральной части Тихого океана содержание Co и Ni соответственно достигает $1,4 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ %. Воды Карибского моря, Антарктики беднее Co (табл. 40).

Таблица 40
Содержание никеля и кобальта в океанической и морской воде

Море, океан	Ni, $n \cdot 10^{-7}$ %	Co, $n \cdot 10^{-7}$ %	Литература
Северное море (Гельголанд) (3).....	0,12	—	[223]
Гульмарфиорд	0,5	0,1	[398]
Чёрное море.....	6,0	3,5	[68]
Баренцево море	3,4	1,5	[68]
Тихий океан.....	—	0,5	[312]
Ла-Манш, вблизи Плимута	~3,5	<0,3	[148]
Арденкопл-Бэй.....	1,5	—	[148]
Атлантик-Бридж	1,5	—	[148]
Тихий океан (вблизи берегов Японии)	0,75	0,5	[301]

Таблица 40 (окончание)

Море, океан	Ni, $n \cdot 10^{-7} \%$	Co, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература
Паджет-Саунд (21)	2,0	0,28	[494]
Тихий океан (0—200 м)	2,5	—	[351]
Атлантический океан, Новая Шотландия	—	0,50	[546]
Тихий океан	—	0,38	[533]
Паджет-Саунд	—	0,28	[494]
Тихий океан (27)	0,24	—	[227]
Атлантический и Тихий океаны	0,13—0,37	—	[227]
Чёрное море, центральная часть, западная половина, глуб. 0 м	—	1,6	[87]
глубина 25 м	—	1,8	[87]
» 50 м	—	2,1	[87]
» 75 м	—	2,0	[87]
» 100 м	—	1,8	[87]
» 200 м	—	3,2	[87]
» 300 м	—	3,4	[87]
» 500 м	—	3,4	[87]
» 1000 м	—	3,4	[87]
» 1500 м	—	3,7	[87]
» 2000 м	—	4,0	[87]
	Среднее	2,8	[87]
Азовское море (9)	—	3,1	[87]
Атлантический океан	5,4	0,27	[449]
Средиземное море (0—2000 м) (8)	—	1,8	[88]
Все океаны (9)	3,6	0,30	[512]

Ливестю, Томпсон [351] нашли в воде залива Паджет-Саунд в среднем содержание растворенного никеля $1,8 \cdot 10^{-7} \%$, а в виде взвеси находилось $0,9 \cdot 10^{-7} \%$. Отношение Ni/Co = 1 - 0,14. В северной части Атлантического океана заметно меньше Ni.

Содержания Ni и Co в океанической воде заметно флуктуируют. Поэтому отношение Ni/Co в океанической воде нельзя признать точно установленным. Оно, вероятно, близко к 4, однако если принять во внимание данные последних лет, то отношение Ni/Co (см. табл. 40) колеблется между 10 и 20, т.е. отвечает тому отношению Ni/Co, которое имеет место для ультраосновных и основных пород. Маловероятно, что это отражает состав ультраосновных и основных пород, из которых были извлечены Ni и Co в процессе выветривания, тем более что в пелагических осадках, в марганцевых конкрециях отношение Ni/Co около 2 - 4. Могут иметь значение в этом вопросе несколько обстоятельств: 1) разные формы нахождения Ni и Co в океанической воде; 2) более быстрое удаление Co, чем Ni из водного раствора в осадки, хотя неоднократно отмечалось, что Co в природных растворах находит-

ся преимущественно в ионной форме; может быть, он выводится в осадки преимущественно детритом организмов, поскольку он играет большую физиологическую роль и организмы его концентрируют; 3) для Ni, может быть, следует допустить космическое происхождение некоторого его количества — привнос с космической пылью в результате разрушения в атмосфере метеоритов и т.п. Все это вызывает некоторое локальное нарушение отношения Ni/Co в водах океана. Мы принимаем среднее содержание в воде открытого океана Ni — $2 \cdot 10^{-7}$ %, а Co — $5 \cdot 10^{-8}$ %.

Несколько слов о форме нахождения Ni и Co в океанической воде. Ni растворён в виде $\text{Ni}^{2+}(\text{NiSO}_4)$, и, возможно, будут обнаружены ионы NiCl^+ или $\text{Ni}(\text{OH})^+$. Выпадают из морского раствора NiCO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$. О форме нахождения Ni и Co можно говорить лишь совершенно условно.

Вероятно, Co^{2+} даёт ионы CoCl^+ , $\text{Co}(\text{OH})^+$ и соединение CoSO_4 . Они могут быть обнаружены в океанической воде. Ограничивается растворимость кобальта растворимостью соли CoCO_3 . О возможном нахождении в океане Co^{3+} мы говорили выше. В растворе морской воды Co был обнаружен пока что главным образом в виде растворимого в воде витамина B_{12} (а также и в других органических веществах), в котором, как известно, содержание Co составляет от $2 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ г/л к объёму воды, т.е. приблизительно в сто (25—250) раз меньше, чем общее содержание Co в воде океана. Колебания зависят от состава планктона и сезона. В озёрах и других пресных водоёмах B_{12} обнаруживается постоянно, и содержание Co в этой форме находится в зависимости от характера цветения водоёма, содержания Co в илах, воде и других условий [59]. В морях содержание Ni и Co больше, чем в воде открытого океана. Так, например, в Чёрном море количество Ni и Co было определено Д.П. Малюгой [68], а именно Ni — $6 \cdot 10^{-7}$ %, а Co — $3,5 \cdot 10^{-7}$ %, что хорошо совпадает с растворимостью сульфидов Ni и Co — $3 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-7}$ г в 100 г воды соответственно. Л.И. Рожанская [87, 88] показала, что Co больше в воде морей — Азовского, Чёрного, Средиземного, чем в воде открытого океана, причём (см. табл. 40) количество Co заметно растёт ко дну. Наконец, в воде пресных водоёмов, рек и озёр содержание Ni и Co ещё выше ($1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ %), а отношение Ni/Co приближается к 2 - 4.

Ni и особенно Co значительно накапливаются в марганцевых конкрециях (см. табл. 62) — Co в 2 - 3 раза больше, чем Ni (напомним, что в воде океана Ni/Co = 4 - 10), а также и в донных отложениях океана. Содержание Ni и Co в пелагических илах (например, Тихого океана) и вообще в океанических и морских донных отложениях, как правило, выше, чем в пресноводных.

Группа тяжёлых металлов

Общим для этой группы металлов — Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, Sn, Hg, Sb и др. — является значительно меньшее содержание их в воде океанов и морей по сравнению с их содержанием в речной воде (в речном стоке). Это обусловлено сорбцией их простых или сложных соединений на различных коллоидах, нахождением в соединении с органическими веществами и в детрите организмов, поскольку многие из них входят в состав физиологически важных аксессуарных веществ и пигментов морских организмов (Cu, Zn). Наконец, для большинства из них нахождение в виде растворённых соединений в морской воде лимитируется присутствием в воде ионов H_2S .

Медь. Добре в 1848 г. указал на нахождение меди в морской воде [200]. Почти одновременно те же указания мы встречаем у Бизио [147] и Малагути [370]. В наши дни (Аткинсом, Притерчом, Д.П. Малюгой и др.) были произведены многочисленные исследования по выделению меди электролизом или колориметрическим путём, а также с помощью различных органических веществ, с целью определения

количества меди в океанической и морской воде (табл. 41). Мы принимаем среднее содержание Cu в океанической воде $3 \cdot 10^{-7} \%$.

Колебания, наблюдавшиеся при этих исследованиях (помимо методических погрешностей), могли быть объяснены различием мест отбора проб. Оказалось, что содержание меди заметно выше в воде рек, заметно выше, чем в воде морей. В воде рек содержится Cu (в %): Волга (около Горького) $3,8 \cdot 10^{-6}$, Дон (около Ростова) $4,2 \cdot 10^{-6}$, Днепр (около Староселья) $1,6 \cdot 10^{-6}$, Обь (около Талокан) $4,2 \cdot 10^{-6}$ и т.д. (см. табл. 41). Таким образом, речные воды в прибрежной зоне во время отлива обогащают морскую воду медью*, как, вероятно, и другими тяжёлыми металлами.

Таблица 41
Содержание меди в океанической и морской воде

Море, океан	Cu, $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература	Море, океан	Cu, $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература
Средиземное море	20,0	[209]	Атлантический океан (14)	2,0	[244]
Атлантический океан (Росков)	3,0	[507]	То же	1,6	[253]
Английский канал	20,0	[401]	Балтийское море	...	[164]
Мексиканский залив, Техас	14,0	[439]	Английский канал	0,7	[283]
Северное море	6,4	[488]	Северное море (Шотландия, Миллипорт)	0,64	[140]
Норвежские фиорды	0,4	[243]			
Атлантический океан	0,6	[418]	Английский канал, Плимут	(<300)	[148]
Атлантический океан	10,0	[131]	Атлантический океан (поверхность)	0,15	[183]
Северная часть Мексиканского залива	1,0	[433]	Тихий океан, берега Японии	0,08	[388]
Северное и Балтийское моря	2,0	[380]	То же	0,24	(см. [388])
Атлантический океан (Саргассово море) (10)	0,7	[323]	Берега Англии (Портленд) (3)	0,12	Loveridge и др. 1960 г.
Атлантический океан (Росков)	9,0	[137]	Индийский океан	3,0	[325]
Тихий океан	3,0	[382]	Тихий океан (0—1000 м) (27)	0,16	[227]
Северное море (Кристинберг)	0,4	[398]	Лигурийское море	0,48	[233]
Тихий океан, берега Японии	0,3	[311]	Шельф-Чатама (Новая Зеландия)	0,45	[162]
Японское море	1,0	[350]	Атлантический океан	10,0	[456]
Чёрное море, глуб. 0—1700 м (3)	1,5	[68]	Азовское море	0,4—0,8	[89]
Баренцево море	0,7	[68]	Атлантический океан	0,46	[457]

* Например, в воде морей было установлено при наиболее низком стоянии воды $5 \cdot 10^{-8}$, а при наиболее высоком — $6 \cdot 10^{-7} \%$ Cu.

В прибрежной зоне медь захватывается морскими организмами, а также осаждающимися гидратами окисей Fe и SiO_2 , неорганическими коллоидами, органическим веществом и поступает в илы. Воды открытого океана содержат меди меньше, чем воды прибрежных областей и морей. Хорошо известно, с одной стороны, что устрицы, образующие банки в устьях рек, концентрируют много Cu, так же как и колонии других морских организмов. С другой стороны, прикрепление личинок *Ostrea*, *S. Ascidiae* и других ко дну (что кладёт начало их превращению во взрослые формы) совпадает с максимумом содержания меди в морской воде во время отлива, когда в морскую воду поступают более богатые Cu речные воды. По-видимому, содержание меди в морской воде до больших глубин не изменяется.

Форма нахождения в морской воде недостаточно известна. При Eh океанической воды (+0,2) — (+0,4) В могут образовываться ионы Cu^{2+} (CuSO_4), а также CuCl^+ , $\text{Cu}(\text{OH})^+$. Наиболее нерастворимой формой Cu в океанической воде надо считать CuCO_3 . Вместе с тем хорошо известно, что Cu^{2+} с NH_4^+ , аминами и другими NH_2 -содержащими соединениями даёт окрашенные (голубые), хорошо растворимые комплексы. Вильштеттер даже пытался этим объяснить голубой цвет океана. Окраска морской воды не зависит от соединений Cu, а объясняется рассеянием света в толще океанической воды. Cu даёт соединения с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Причём, как правило, гуматы более растворимы в щелочной области pH и коагулируют при низких значениях pH. Известно, что, чем больше органического вещества в растворе, тем больше удерживается в растворе Cu. Причём Cu находится в растворённом комплексе, а частью в виде взвеси. Вместе с тем медь потребляется почти всеми морскими организмами, у многих из которых Cu находится в крови в виде гемоцианинов. Поэтому очень вероятно, что часть Cu, содержащейся в организмах, при их гибели переходит в раствор в виде Cu-органических соединений (например, тех же аминов и т.п.).

В илах морских шельфов содержание Cu несколько выше, чем в илах океана. Cu в илах связана с органической фракцией, особенно в пресноводных бассейнах. Известны выцветы медных «голубых» минералов (водных гидратов и т.п.) в осадочных породах морского генезиса. Для «голубых» (водных) солей меди наблюдались изотопные изменения Cu.

Цинк. Определение малых количеств цинка составляет и сегодня трудную задачу, и поэтому точных определений Zn в морской воде насчитывается ограниченное количество. Дьёляфэ первый определил содержание цинка в воде Средиземного моря [210]. Качественно цинк был указан Бардом, Турекьяном и Лягранжем [137], Ж. Бардом и Г. Бардом [136] и др.

Бертран [144] произвёл ряд определений цинка. Определения велись при помощи так называемого цинк-кальциевого метода, весовым путём. Эти данные оказались выше данных других авторов в сотни раз. Нужно думать, что они чрезвычайно высоки по сравнению с действительным количеством цинка, находящегося в морской воде. Все другие данные колеблются в пределах $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-7}$ %. Получены они были путём нефелометрии цинка с органическими реактивами (дитизином и др.). Причём у более ранних авторов (ср. табл. 41 и 42), как правило, преобладала Cu. У более поздних авторов (нужно считать более совершенной технику определения) содержание Zn в океанической воде выше содержания Cu.

Нам представляется, что содержание цинка в морской воде несколько выше, чем Cu, и, во всяком случае, выше $n \cdot 10^{-7}$ %, и вот почему. Бодански [149] и Аткинс [132] одновременно с цинком определяли медь, причём содержание меди было несколько

больше, чем содержание цинка. Между тем все морские организмы*, даже не концентрирующие эти металлы, как правило, всегда содержат Zn в 3—5 раз больше, чем Cu. При исследованиях в нашей лаборатории оказалось, например, что в воде Чёрного моря цинка $6,5 \cdot 10^{-6} \%$, а меди $1,5 \cdot 10^{-6}$, в воде Баренцева моря цинка около $2 \cdot 10^{-6}$, а меди $7 \cdot 10^{-7} \%$. Все это давало нам основание полагать, что в действительности в морской воде Zn в 3—4 раза больше, чем Cu, равно как и в пресных водах содержание Zn относительно выше Cu и абсолютно несколько больше, чем в морской воде. Однако недавние определения Фабриканды и др. [227] вновь привлекают внимание к этому вопросу. У названных авторов оказалось, что в пробах морской воды Cu в несколько раз больше, чем Zn. Содержание Cu в океанических илах иногда выше, чем содержание Zn, но не всегда (см. табл. 60). Может быть, это связано с большой подвижностью Cu (органические комплексы). Но не все пресноводные глины, а тем более изверженные породы, содержат Cu больше, чем Zn. С этой точки зрения осадки шельфов должны быть богаче Zn, чем Cu. Zn в морской воде может находиться в виде Zn^{2+} — хлоридов и сульфатов. Несомненно, часть Zn связана с органическим веществом, а также с другими коллоидами. Наиболее нерастворимым соединением в морской воде является $ZnCO_3$. Среднее содержание в океанической воде принимаем $1 \cdot 10^{-6} \%$ Zn.

Таблица 42
Содержание цинка в океанической и морской воде

Море, океан	Zn, $10^{-6} \%$	Литература	Море, океан	Zn, $10^{-6} \%$	Литература
Средиземное море	20,0	[210]	Ла-Манш, Плимут	1,5	[148]
Мексиканский залив	0,7	[149]	Тихий океан, берег Японии	0,2	[388]
Английский канал	10	[401]	То же	6,0	[123]
То же	0,5	[132]	Тихий океан (27)	0,07	[227]
Северное море	310	[144]	Атлантический и Тихий океаны	0,07	[227]
Ла-Манш (2)	350	[144]	Лигурийское море	3,5	[233]
Атлантический океан	310	[144]	Шельф-Чатама (Новая Зеландия)	4,0	[162]
Средиземное море	380	[144]	Атлантический океан	30,0	[456]
Гульмарфиорд	1,4	[398]	Азовское море	1,1—1,7	[89]
Японское море	0,8	[350]			
Тихий океан, берег Японии	0,56	(см. [388])			

Кадмий. Качественно Cd был указан И. и В. Ноддаками [398] — $5 \cdot 10^{-8} \%$. Исходя из того, что среднее отношение Zn/Cd для горных пород континентов составляет 700—1000, следовало ожидать, что в морской воде содержание Cd составляет 10^{-8} — $10^{-9} \%$. По данным Ишибаши и др. [316], в морской воде содержится Cd около 0,08—0,17 γ/l (Тихий океан, район Японии). В среднем они нашли $1 \cdot 10^{-8} \%$ Cd (0,1 γ/l), т.е. Zn/Cd около 200; Муллин и Рили [391] нашли в поверхностной воде Ирландского моря около $4 \cdot 10^{-9} \%$ Cd. Но данных совершенно

* Цинк играет важную физиологическую роль — он входит в карбоангидразу крови, регулирующую дыхание (выделение CO из крови).

недостаточно. Вероятно, Cd находится главным образом во взвешенных частицах, но может образовывать в морской воде CdCl^+ , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})^+$, CdSO_4 . Наиболее нерастворимой солью в этом случае будет $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$.

Свинец. Свинец качественно был обнаружен при спектральных исследованиях морской воды [136, 137]. Чапман в морской воде указывал $4 \cdot 10^{-5} \%$ Pb, что, очевидно, ошибочно. И. и В. Ноддаки [398] нашли в воде из Гульмарфиорда $5 \cdot 10^{-7} \%$ Pb, Бури [154] — в воде Атлантического океана в среднем $5,2 \cdot 10^{-7} \%$ Pb, а Курода [350] — в Японском море $1 \cdot 10^{-7} \%$. Тосихару [504] там же нашёл $1,5 \cdot 10^{-7} \%$ Pb. Все эти величины очень малы (табл. 43). В атмосферных осадках (дождях) содержание Pb оказалось в 10—100 раз больше. Отсюда возникло предположение, что Pb в поверхностных слоях океана (в которых содержание Pb выше, чем в глубинных, см. табл. 43) индустриального происхождения. Татсумото, Пэттерсон [487], как видно из табл. 43, нашли в поверхностных водах Тихого океана в десятки раз больше Pb, чем в глубинных. Они считают, что в плейстоценовое время в океан вносилось около $1,7 \cdot 10^{10}$ г/год Pb, причём из Северного полушария в океан переходило $1,1 \cdot 10^{10}$ г/год Pb. С развитием агрикультуры количество выносимого реками Северного полушария Pb увеличилось в 3 раза. По мере развития индустриализации, особенно в связи с употреблением тетраэтила Pb в качестве антидетонатора в бензине для автомобилей, количество Pb в атмосфере резко возросло, и в Америке насчитывалось до $3,5 \cdot 10^{11}$ г/год Pb, выпадающего с дождями из атмосферы. Суммируя весь снос в настоящее время в океан, Татсумото, Пэттерсон получают $4,3 \cdot 10^{11}$ г/год Pb, которые привносятся теперь ежегодно только реками Северного полушария. В океане детрит планктона уносит на дно океана около $2 \cdot 10^{11}$ г/год Pb. Авторы считают среднее содержание в Тихом океане в поверхностных водах 0,2 мкг/л Pb, в глубинных слоях около 0,03 мкг/л Pb.

Таблица 43
Содержание Pb в океанической и морской воде

Море, океан	Pb, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература	Море, океан	Pb, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература
Атлантический океан	5,2	[154]	» 200 м	0,35	[487]
Гульмарфиорд	5,0	[398]	» 500 м	0,17	[487]
Японское море	1,0	[350]	» 990 м	0,03	[487]
Атлантический океан, пролив Сан-Хуан	0,15	(см. [487])	» 1990 м	0,02	[487]
То же	0,3	(см. [487])	» 3000 м	0,02	[487]
Японское море	1,0—5,0	[504]	» 3980 м	0,02	[487]
Атлантический океан (18) и Средиземное море	0,06	[487]	Среднее для поверхностного слоя	<5,00	[148]
Тихий океан, 29°13' с.ш., 117°37' з.д. глубина 50 м	0,36	[487]	Среднее для глубоких вод	5,00	Loveridge, 1960 г.

На малое содержание Pb в океанической и морской воде указывает и его ничтожное нахождение в морских солях, например, в пластах NaCl, где он находится в виде аномальных смешанных кристаллов. Борн [153] нашёл в NaCl от 0,01 до 0,49 мг Pb на 1 кг. Реки несут значительно больше Pb, чем его находится в воде океана, — содержание в речной воде $n \cdot 10^{-6}$ — $10^{-7} \%$ Pb (см. табл. 69). Pb находится в морской воде в твёрдой фазе взвесей, частично сорбированным на орга-

нических коллоидах, и, возможно, в виде $Pb^{2+} - PbCl^+$, $Pb(OH)^+$, $TbSO_4^*$, выпадает в виде $PbCO_3$ — в карбонатах повышено содержание Pb. Как показали Татсумото и Пэттерсон [487], осадки содержали Pb (в %):

Неокеаническая глина	$2 \cdot 10^{-3}$
Донные осадки Атлантического океана	$4,3 \cdot 10^{-3}$
То же Тихого океана	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Хевеши [286] в своё время нашёл в красной глине $7 \cdot 10^{-4}$ % Pb. Причём, возможно, Pb в пелагических осадках частично замещает Ca в карбонатах. Растворимость Pb в океанической воде лимитируется H_2S (см. с. 86).

Как хорошо известно, Pb имеет четыре изотопа: 204 — космогенный, количество которого на Земле не увеличивается, и 206, 207 и 208 — частично радиогенные свинцы, количество которых растёт за счёт радиоактивного распада соответственно ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th . В связи с задачей определения изотопного состава современного Pb был определён изотопный состав океанической воды, где произошло, как можно было думать, полное перемешивание всех свинцов [487]. Оказалось, что Pb имеет изотопный состав:

	204	206	207	208
Из морской воды (Тихий океан)	1,0	19,04	15,69	39,0
Из снега	1,0	18,01	15,76	38,50
Из красной глины	1,0	18,95	15,76	39,0

Таким образом, Pb из раствора воды и осадков Тихого океана оказался идентичным и современным по изотопному составу. Илы Атлантического океана содержат свинец несколько иного состава, так как в Атлантический океан выносился главным образом материал разрушения гранитов, а в Тихий океан — материал разрушения молодых базальтов. Так, например, марганцевые конкреции Атлантического океана содержат несколько больше ^{206}Pb , чем такие же конкреции Тихого океана. Например, пелагические илы обоих океанов имели следующий изотопный состав Pb [181] (глубина в сантиметрах от поверхности дна, отношения атомные):

Глубина, см	Pb, 10^{-3} , %	206/204	207/206	206/208
<i>Тихий океан, 35°09' с.ш., 157° 17' з.д., общая глубина 5600 м</i>				
4—8	2,5	18,837	1,1910	0,4792
47—51	1,3	18,877	1,1903	0,4812
<i>Атлантический океан, 30°08' с.ш., 57°53' з.д., глубина 5090 м</i>				
48—52	2,8	19,201	1,2133	0,4818
360—364	3,8	19,102	1,2066	0,4811

Это указывает на различные области выноса с суши материала донных отложений.

Олово. И. и В. Ноддаки [398] в воде Гульмарфиорда нашли $3,8 \cdot 10^{-7}$ % Sn; Блэк и др. [148] в воде Английского канала — меньше $5 \cdot 10^{-7}$ % Sn. Хамагути с сотрудниками [271] в воде Тихого океана нашли в среднем $8 \cdot 10^{-8}$ % Sn (для глуб. 500 м). Данных явно недостаточно. Форма нахождения Sn в растворе океана неизвестна —

* При определениях Pb в воде указывают, что часть его растворима, другая — в нерастворимой форме. В пресноводных осадках Pb связан с органическим веществом.

например, хлориды Sn или взвешенные частицы касситерита? Пресноводные осадки богаче Sn, чем океанические. В осадках дна океана около $2 \cdot 10^{-4} \%$ Sn. Некоторые организмы концентрируют Sn в 2000 и больше раз.

Висмут. По данным И. и В. Ноддаков [398], в воде Гульмарофиорда содержится $2 \cdot 10^{-8} \%$ Bi. Это единственное определение в морской воде. Растворимые соли — BiO^+ (может быть, BiOCl , BiCl^+) и наиболее нерастворимая соль — BiOCl .

Сурьма. Единичные определения Sb, указывающие на содержание порядка $5 \cdot 10^{-7}$ г/л, были сделаны совсем недавно. Шутц и Турекьян [449] нашли в океанической воде ещё меньше — 0,35 мкг/л Sb, т.е. $3,5 \cdot 10^{-8} \%$ Sb. Таким образом, можно предполагать, что среднее содержание Sb в океанической воде около $5 \cdot 10^{-7}$ г/л, а вблизи берегов — содержание повышено. Форма нахождения Sb в океанической воде неясна, вероятно, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$.

Ртуть. В серии работ Штока [469] известно одно определение Hg, сделанное им в морской воде (Северное море, о-в Гельголанд), дифенил-карбазоновым методом. В воде было обнаружено $3 \cdot 10^{-9} \%$ Hg (0,03 г/л). Hg была обнаружена в речной воде, в дождевой воде, по-видимому, в виде HgO , которая достаточно растворима в воде (0,052 г в 100 г H_2O).

За последние годы вновь вернулись к этой проблеме — о содержании Hg в океанической воде. Так, например, Хосохара с сотрудниками [294, 295] находили в воде моря от 0,03 до 0,6 мкг/л, в среднем — 0,2 мкг/л Hg. Но когда они подвергли морскую воду предварительной обработке с $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ для окисления органического вещества, то количество Hg выросло до 0,14—3,6 мкг/л, т.е. в среднем — 2,5 мкг/л Hg. Отсюда возникло предположение, что значительная часть Hg фиксируется микроорганизмами — планктоном — или находится в соединении с органическим веществом — коллоидами и т.п. Данных мало, сохранилось прежнее значение для среднего содержания Hg в океанической воде — $3 \cdot 10^{-9} \%$. Возможно, есть какая-то часть растворимой в воде Hg^* . Широкое распространение Hg обнаружено в породах, организмах при содержаниях порядка $10^{-6} \%$. Причём отмечается более высокое содержание Hg в глинистых морских илах, чем в таких же континентальных илах. Вероятно, ртуть в ионной форме (если таковая есть) находится в виде комплексов (подобных HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- и т.п.).

Элементы, находящиеся в океанических растворах в виде анионов

С одной стороны, это комплексные анионы высших степеней окисления металлов Cr, Mo, W, V, с другой — анионы, которые обычны для кислотных остатков мышьяковой, селеновой, теллуровой и других их кислот. С термодинамической стороны следовало бы ожидать их нахождение в океанической воде в форме высокоокисленных соединений.

Хром. Был обнаружен только качественно. Единичные количественные определения показывают его содержание порядка $n \cdot 10^{-7} \%$.

Лаверидж с сотрудниками в нефiltroванной морской воде нашли около $2 \cdot 10^{-7} \%$ Cr, после фильтрования — $1,6 \cdot 10^{-7} \%$. Содержание Cr, находящегося во взвесах, достигает $2 \cdot 10^{-7} \%$ (на массу воды).

В воде Японского моря Ишибаши с сотрудниками (1950—1953 гг.) [305] нашли в среднем $5 \cdot 10^{-9} \%$ Cr, а Блэк, Митчелл [148] — около $2 \cdot 10^{-7} \%$ Cr. Это все указывает на то, что мы не имеем точного представления о содержании Cr в морской воде. В каком виде находится Cr в морской воде, также неясно. Допускают, что он окис-

* Хайд в воде озёр находил, например, $6,6 \cdot 10^{-9} \%$ Hg в растворе и $2,1 \cdot 10^{-9} \%$ во взвесах.

лен до CrO_4^{2-} или HCrO_4^- . В коллоидах он, вероятно, выносится речным стоком в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ или $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также в обломках минералов. Имеются некоторые основания считать, что Cr в какой-то степени находится в океанической воде в ионной форме.

В виде CrO_4^{2-} он не выпадает из раствора морской воды. Но нет других доказательств его нахождения в океанической воде в виде хромат-иона. Окисление $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- = \text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($E_h = 0,13$) возможно при высоком pH морской воды и окислительном потенциале 0,4 В открытого океана, особенно в присутствии окислителей, например NO_3^- , MnO_2 , IO_3^- и т.п., которые присутствуют в воде океана. Вероятно, этот процесс носит локальный характер. Вместе с тем опыты с ^{51}Cr в морской воде показали, что он улавливается фильтрами в виде Cr^{3+} . Это уточняет будущие исследования. Совсем недавно в воде Лигурийского моря было обнаружено [240] нахождение хрома в двух формах Cr^{3+} и Cr^{6+} , причём Cr^{3+} находился в следах (в 10^{-8} %):

Место взятия пробы	Cr^{3+}	Cr^{6+}	Общее количество
Поверхностные воды	0,9	2,5	3,4
На глубине 500 м	1,9	1,6	3,5
На глубине 1000 м	2,0	2,1	4,1

Однако создаётся впечатление о малой подвижности, нерастворимости соединений хрома в океанической воде. При малом его содержании в океанической воде Cr не концентрируется и в океанических осадках. Его даже больше в пресноводных донных отложениях, как показали, например, Кейт и Дигенс [329]. Так, например, среднее содержание Cr в 11 образцах пресноводных глин 100 г/т, а в 11 образцах морских глин — 60 г/т.

Это значит, что соединения Cr по преимуществу остаются на континентах в силу малой его подвижности, а CrO_4^{2-} , возможно, существует в океанической воде, но не увлекается осадками на дно*. Cr сбрасывается в океанические воды, по-видимому, главным образом в форме прочно упакованных минералов, в осколках пород и минералов и не переходит в сколько-нибудь заметных количествах в раствор океана. На основании данных по содержанию Cr в донных отложениях можно сделать вывод, что в образовании современных илов океана (четвертичных и третичных) не видно доли участия ультраосновных пород.

Неизвестны морские организмы, накапливающие Cr.

Cr по своей истории в океанических реакциях частично напоминает группу инертных окисей и других соединений Th, Ta, Nb, Hf, Zr.

Молибден и вольфрам. Создаётся впечатление, что более ранние определения Мо в морской воде давали слишком заниженные значения. Так, Эрнст, Хорманн и Ноддаки находили Мо порядка 10^{-8} %. За последние годы спектральные определения с предварительным обогащением дают содержание Мо порядка 10^{-6} % (табл. 44). Однако вопрос недостаточно изучен.

В вертикальном направлении содержание Мо в океане не обнаруживает сколько-нибудь заметных колебаний. Форма нахождения растворимой части соединений Мо, вероятно, MoO_4^{2-} , которая может существовать в широких пределах E_h и pH океанической воды.

Однако, например, в Чёрном море [84] содержание Мо в воде уменьшается с глубиной от $(3-5) \cdot 10^{-7}$ % на глубине 100 м до $0,99 \cdot 10^{-7}$ % на глубине 2000 м.

* Из растворов Cr^{6+} как будто бы не осаждается MnO_2

Причём 50 % Мо содержится в виде коллоидов, а 50 % — в растворенном состоянии. Но Чёрное море — область заражения H_2S , и, очевидно, идёт выпадение Мо либо в виде MoS_3 , либо MoS_2 вместе с FeS . Этот процесс и вызывает обогащение илов дна молибденом.

Таблица 44
Содержание Мо и W в океанической и морской воде

Море, океан	Мо, %	W, %	Литература
Северное море (4)	$5 \cdot 10^{-8}$	—	[223]
Атлантический океан (2)	$7 \cdot 10^{-8}$	—	[223]
То же (2)	$2 \cdot 10^{-7}$	—	[137]
Гульмарфиорд	$5 \cdot 10^{-8}$	—	[398]
Тихий океан, берег Японии	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	[301]
Японское море	$1,3 \cdot 10^{-6}$	—	[304]
Атлантический океан	$1,5 \cdot 10^{-6}$	—	[148]
Тихий океан (о-в Кюсю)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	—	[105]
Тихий, Индийский — Антарктическая область океанов (103)	$1,2 \cdot 10^{-6}$	—	[105]
Шельф-Чатама (Новая Зеландия)	$7 \cdot 10^{-8}$	—	[162]
Чёрное море	$5 \cdot 10^{-7}$	—	[84]

Для вольфрама есть единичные определения. Причём содержание его на 1—2 порядка ниже содержания молибдена, что необъяснимо, так как в породах отношение Мо/W близко к 1. Очевидно требуются новые исследования.

Ванадий. Определения V в морской воде были выполнены А.П. Виноградовым, затем Блэком и др. (табл. 45). И нужно сказать, что содержание V в морской воде удивительно мало — порядка $n \cdot 10^{-7}$ %. Японские авторы нашли V около 10^{-7} %. Между тем V образует много легкорастворимых в условиях океанической воды соединений — солей разных ванадиевых кислот H_2VO_4 , $H_3V_2O_7$, $VO_2(OH)_3^2$ и др. Между тем при фильтровании морской воды в раствор переходят лишь следы V. Это указывает либо на сложный комплекс, в котором V находится в воде (например, с органическим веществом), либо на то, что V в значительной мере сорбирован на гидрогелях — $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $SiO_2 \cdot nH_2O$ и других коллоидах.

Таблица 45
Содержание ванадия в океанической и морской воде

Море, океан	V, %	Литература	Море, океан	V, %	Литература
Северное море (4)	$3 \cdot 10^{-8}$	[223]	Тихий океан, берега Японии,	$1,7 \cdot 10^{-7}$	(см. [105])
Атлантический океан (2)	$4 \cdot 10^{-8}$		Индийский океан (9)	$2 \cdot 10^{-7}$	[105]
Баренцево море	$1 \cdot 10^{-7}$	(см. [24])	Чёрное море*	$0,63 \cdot 10^{-7}$	[51]
Тихий океан, берега Японии	$3 \cdot 10^{-7}$	[301]	Ирландское море	$1,82 \cdot 10^{-7}$	[178]
Английский канал	$5 \cdot 10^{-7}$	[148]	То же	$2 \cdot 10^{-7}$	[170]

* Г.К. Жаворонкина предполагает нахождение V в воде Чёрного моря в виде $[H_2V_4O_{12}]^-$.

Равновесие $V_{\text{раств}} \rightarrow V_{\text{твёрдая фаза донных осадков}}$ не изучено. Известно, что V^{5+} при $Eh = +0,200$ В и $pH < 8$ восстанавливается до V^{4+} , V^{3+} . Илы содержат значительное количество V ($2 \cdot 10^{-2} \%$). Замечено, что, чем больше в них органических веществ, тем больше V . Из илов моря V частично извлекался в органические растворители в виде V -порфиринов, так же как Fe и Ni . Известно, что V концентрируется асцидиями, которые образуют нередко на дне морей огромные колонии [518]. По-видимому, асцидии захватывают V не из морской воды, а из ила дна*. V у них входит в кровяной пигмент (ванадин).

Мышьяк. В 1903 г. Готье и годом позже он же вместе с Клаусманном нашли в морской воде у берегов Бретани $1 \cdot 10^{-6}$ и $2,5 \cdot 10^{-7} \%$ As [248].

Качественные указания на нахождение As в морской воде имеются у Барда и др. Наиболее подробно было изучено распределение As в морской воде при помощи реакций AsH_3 с $HgBr_2$ Рейкстроу и Лутцом [421]. Ими было испытано 155 образцов воды из района Вудс-Хол. Образцы взяты были с разных глубин — от 0 до 4000 м. М.В. Федосов [116] тем же методом произвёл определение As в Чёрном, Азовском и Каспийском морях (табл. 46).

Таблица 46
Содержание мышьяка в океанической воде

Море, океан	As , $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература	Море, океан	As , $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература
Атлантический океан, глуб. 4 м	1,0	[248]	Залив Мэн, 35°51' с.ш., 72°46' з.д.	0,3	[398]
Азорские острова, глуб. 19 м	2,5	[248]	Чёрное море (11)	1,0	[116]
То же, глуб. 335 м	1,0	[248]	Азовское море (33)	0,57	[116]
” ” 5943 м	8,0	[248]	Каспийское море	0,60	[116]
Английский канал	3,0	[401]	Атлантический океан (51) (от % до 600 м)	2,0	[262]
Атлантический океан	1,2	[133]	Атлантический океан берег Англии	0,26	[459]
Английский канал	3,0	(см. [496])	Тихий океан, берег Японии	0,5	[301]
Атлантический океан, северо-западная часть			Ла-Манш	0,3	[277]
глуб. 0 м	5,4	[421]			
глубина 50 м	2,2	[421]	Индийский океан	0,046	[325]
» 100 м	2,1	[421]	Тихий океан, северо- западная часть (68)	0,12	[105]
» 200 м	2,0	[421]			
» 400 м	2,0	[421]	Тихий океан,	0,2	[105]
» 600 м	2,2	[421]	Индийский океан (Антарктида) (156)		
» 800 м	7,1	[421]	Индийский океан (20)	0,16	[105]

* Асцидии — единственные организмы, концентрирующие V . Указания на концентрацию V Echinodermata ошибочны. Извлечение V асцидиями из донных отложений, в частности, подтверждается и тем фактом, что некоторые из них накапливают из донных отложений также и Ta (см. Тантал).

Таблица 46 (окончание)

Море, океан	As, $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература	Море, океан	As, $n \cdot 10^{-6} \%$	Литература
» 1000 м	1,7	[421]	Антарктическая область океанов (20)	0,43	[105]
» 1600 м	1,7	[421]			
» 2000 м	1,5	[421]			
» 2500 м	1,5	[421]			
» 3000 м	1,3	[421]			
Залив Мэн, глуб. 0—4000 м, среднее	1,5	[421]			

Готье считал, что As в зоне развития фитопланктона поглощается организмами. В глубоких слоях воды, ближе ко дну моря, количество As увеличивается. Как он думал, As в большей своей части при этом находится в виде As-органических соединений. Более поздние исследователи, главным образом Рейкстроу, не подтвердили этих наблюдений. Оказалось, также, что очень резкие колебания в содержании As в зависимости от глубины пробы не наблюдаются, и к донным слоям количество As, скорее, понижается и отношение As/Cl в разных слоях океанической воды и из разных морей близко и колеблется в узких пределах. Однако эти ранние цифры оказались не очень надёжны, и новые определения As снизили его содержание в океанической воде почти на порядок — в среднем в океанической воде $3 \cdot 10^{-7} \%$ As, не изменив общего характера его распределения. Эти данные в общем указывают на известное колебание содержания As на разных станциях. Сугавара считал, что у As имеется тенденция к обогащению им вод от Тихого океана к Индийскому и ещё больше — в Антарктической области океана (см. [105]).

Может быть, в тех слоях воды, где, в частности, наблюдаются повышенные концентрации Fe, концентрация As может увеличиваться и вот по каким причинам. Ортон [401], а позже и другие в связи с явлением замора рыб*, наблюдавшимися нередко в некоторых заливах и эстуариях, исследовали содержание As как в водах, так и в морских донных осадках. Оказалось, что концентрация As, например, в воде около Нор-Лайт-Шир (Англия) была до $3 \cdot 10^{-5} \%$, а в донных осадках содержание As иногда достигало 0,12 %. Обычное же содержание в осадках около $1 \cdot 10^{-3} \%$ As. Содержание As в реках варьирует.

Как известно, гидроокиси Fe захватывают значительные количества арсенитов и арсенатов из раствора. Очевидно, коллоидные гидроокиси Fe и, может быть, гуматы Fe, сбрасываемые с речной водой, несут заметные количества As и при коагуляции в морской воде вблизи берега обогащают вместе с Fe осадки дна заливов. Наблюдения последних лет показывают, что, действительно, осадки дна эстуариев приконтинентальных морей или области шельфа особенно богаты As. Осадочные породы, как правило, вообще богаче As, чем магматические, а морские осадки, глины богаче пресноводных осадков. Например, ил, который несется р. Миссисипи, содержит $3 \cdot 10^{-4} \%$ As, а глубоководная красная глина — $8 \cdot 10^{-4} \%$ As.

Аткинс, Уилсон [133] и другие считали, что основная форма нахождения As в морской воде — арсениты. Горджи и др. [262] дали следующую картину форм нахождения As в воде морей (в мкг/атом в 1 л):

* Основная причина замора рыб — недостаток растворённого в воде O_2 .

Глубина, м	As ³⁻	Общее количество растворен- ного As	As ⁵⁻	Взвеси	Филь- трат	Вся сумма	As растворимых органических соединений
0—25	0,32	0,39	0,07	0,08	0,48	0,56	0,09
50—100	0,27	0,31	0,04	0,03	0,45	0,48	0,14
150—250	0,21	0,26	0,05	0,05	0,33	0,38	0,07
300—500	0,23	0,26	0,03	0,01	0,43	0,44	0,17

As⁵⁻ найден по разности общего количества As за вычетом As³⁻, а органический As — по содержанию в фильтрате минус общее количество растворенного As. Таким образом, 50—60 % составляет As³⁻ и 8—16 % As⁵⁻, As растворимых органических соединений и As взвесей. Но нужно заметить, что Сугавара для Тихого, Индийского океанов, Антарктической области океана находил обратные отношения As⁵⁻/As³⁻ = 4. По его данным, преобладала форма As⁵⁻. Возможно, растворимая часть соединений As в океанической воде находится в виде ряда продуктов диссоциации H₃AsO₄ и H₃AsO₃ — HAsO₄²⁻, H₂AsO₄⁻ и др.

В морской воде при pH 8,0 и выше, при полной аэрации кислородом океанической воды следует ожидать нахождение As в высшей валентности. Источником As на поверхности Земли являются породы, руды и вулканические эксгаляции. Постоянно отмечалось повышенное количество As в почвах, породах вокруг действующих вулканов. Однако пай каждого из названных источников сейчас трудно определить.

Селен и теллур. В воде Северного моря Гольдшмидт и Штрок (см. [261]) нашли 3,8 γ/л Se (~4·10⁻⁷ %). Метод определения основан на отгонке SeBr₃ с последующим восстановлением до красного Se и колориметрией (нефелометрией) стабилизированной взвеси Se. Метод этот широко известен. Однако новых определений Se в морской воде почти не было сделано. Ишибаши с сотрудниками [313] нашли те же количества Se ~5·10⁻⁷ %. Но недавно Шульц и Турекьян [449] нашли в океанической воде (23 пробы) в среднем 0,09 мкг/л Se (~1·10⁻⁸ %), т.е. значительно меньше, и количество Se мало варьировало.

Источником Se прежде всего являются действующие вулканы, вулканическая сера, которая всегда содержит Se (и Te). Содержание Se в вулканической сере колеблется от 0 до 1 %. В процессе окисления кислородом воздуха, как мы уже видели, S легко переходит в SO₄²⁻, а для окисления Se (и Te) требуется более высокий окислительный потенциал. Поэтому в море Se (и Te) выносятся по другим законам, чем S (SO₄²⁻), и морские сульфаты (при садке морских солей), как мы уже видели, практически свободны от Se (и Te). Se, H₂Se, H₂SeO₃, H₂SeO₄ фиксируются на суше. H₂SeO₃, в частности, фиксируется гидратами окиси Fe и Mn⁺. В морской воде, полностью аэрированной O₂, возможно нахождение селенатов SeO₄²⁻. Илы морей нередко содержат повышенное в 3—4 раза количество Se по сравнению с обычными континентальными глинами. Так, например, Уильямс, Бирс [538] в осадках Берингова моря нашли около 10⁻⁵ % Se, а в осадках дна Атлантического океана между Ньюфаундлендом и Ирландией — до 10⁻⁴ % Se. Теллур до сих пор не удалось обнаружить в воде океана. Можно ожидать его содержания порядка 10⁻⁹ % в коллоидной форме. Между тем оказывается, что Te удивительным образом концентрируется в окисных минералах донных осадков — марганцевых конкрециях. В 12 об-

* Образует плохо растворимые основные соли Fe и Mn селенистой кислоты.

разцах Mn-конкреций из Тихого и Индийского океанов содержалось от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1,25 \cdot 10^{-2}$ % Те, в среднем — $4 \cdot 10^{-3}$ % Те, т.е. создаётся очень высокая концентрация Те в осадочных минералах-окисях [354]. Се, как хорошо известно, захватывается при выпадении гидратов окислов Fe и Mn, и в Mn-конкрециях его находили до $2 \cdot 10^{-4}$ %.

Группа рассеянных в океанической воде химических элементов

Общим для них является очень низкое содержание в горных породах, применительно к которым они также объединяются в группу рассеянных элементов, и отсюда очень малая концентрация в океанической воде. В эту группу условно введены Be, Sc, Ge, Ca, Tl, In и Re. В океане неизвестны процессы, которые бы приводили к повышению их содержания.

Бериллий. Почти отсутствуют данные о содержании ^9Be в океанической воде. Меррилл с сотрудниками [379] нашли $3,9 \cdot 10^{-4}$ г/л ($3,9 \cdot 10^{-11}$ %) в растворе (68 %) и $1,8 \cdot 10^{-4}$ г/л ($1,8 \cdot 10^{-11}$ %) во взвеси (32 %) — в сумме около $6 \cdot 10^{-11}$ % Be. Таким образом, в морской воде Be меньше, чем можно было ожидать из произведения растворимости $(\text{Be}_2(\text{OH})_2^{2+} \cdot (\text{OH}^-)) = 10^{-18,6}$, т.е. растворимость $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ г/л Be. Однако очень высокое содержание Be было обнаружено Ишибаши и др. [315] в воде Японского моря: 30—380 мг/м³ ($3 \cdot 10^{-6}$ — $3,8 \cdot 10^{-5}$ %).

В речной воде Be около 10^{-7} г/л, т.е. выше на несколько порядков, чем содержание Be, найденное в океанической воде. По-видимому, определения в речной воде неправильны. Необходима проверка. Помимо изотопа с массой 9 по реакции $^{14}\text{N}(p, 2\alpha) ^7\text{Be}$ или $^{14}\text{N}(n, ^8\text{Li}) ^7\text{Be}$ и $^{14}\text{N}(n, p) ^{10}\text{Be}$ или $^{14}\text{N}(n, 3p2n) ^{10}\text{Be}$, в атмосфере образуются два нестабильных изотопа ^7Be и ^{10}Be . По-видимому, количественно образование их в атмосфере связано с широтой. Петерс [404] нашёл ^7Be и ^{10}Be в морской воде и в осадках дна. На основе данных ряда авторов можно было рассчитать, что за год ^7Be прибавлялся в донных осадках океана в количестве $4,2 \cdot 10^5$ ат·см⁻²·год⁻¹, а ^{10}Be больше (число соударений больше) $2,35 \cdot 10^6$ ат·см⁻²·год⁻¹. Поскольку в донных отложениях наблюдались вариации в содержании ^{10}Be , можно было предположить, что космическая радиация изменялась на 15 %. Возраст наиболее глубоких осадков Тихого океана по бериллиевому методу (Петерс) определён в $(1,67—3,2) \cdot 10^6$ лет, а скорость отложения осадков 0,39—0,75 см за 1000 лет, что выше, чем по другим методам. Бериллиевый метод для определения возраста донных отложений позволяет сравнить его данные с результатами, полученными по другим методам.

Скандий. Единственное определение Sc было сделано Гольдшмидтом ещё в 1937 г. (см. [261]). Он нашёл $4 \cdot 10^{-9}$ % Sc в морской воде, т.е. на порядок ниже, чем содержание редкоземельных элементов в морской воде, с которыми ошибочно связывали геохимическую историю Sc. Это один из наиболее рассеянных химических элементов океанической воды. По-видимому, он прочно удерживается в кристаллической решётке алюмосиликатов (в горных изверженных породах около $1 \cdot 10^{-3}$ % и столько же в пелагических осадках*).

Германий. Качественно указан Бардом и др. Очень высокие количества Ge были определены в Адриатическом море Бальяном [166]. Хейде и Кёрнер [282] нашли в фильтрованной морской воде $0,06 \cdot 10^{-6}$ % Ge, а в речной — $0,03 \cdot 10^{-6}$ %. Бартон и Рили в водах северной части Атлантического океана нашли 0,07 мкг/кг, а Гулкин и Рили в воде того же района нашли на разных глубинах (0—3900 м) около $6 \cdot 10^{-9}$ % ($0,06$ мкг/л Ge) (см. [171]). Ишибаши и Шигемацу (см. [301]) для воды Тихого океа-

* Турекьян и др. не обнаружили Sc в морской воде в пределах чувствительности метода ($\sim 4 \cdot 10^{-10}$ %).

на (берега Японии) нашли 2 мкг/л Ge. Наконец, Вардани [522] в воде Тихого океана определил 0,05 мкг/л Ge. Таким образом, вероятно, среднее содержание Ge в океанической воде $6 \cdot 10^{-8}$ г/л.

Ge — химический аналог Si, причем отношение Si/Ge в воде моря 5000—10000, а для литосферы около 200000. Ge сохраняется в растворе лучше, чем Si, вследствие большой растворимости германатов. Ge из раствора, как показал опыт, сильно сорбируется на органическом материале — гумусе (в 10000 раз). Нужно искать подобные процессы и в океане. В кремниевых спикулах морских губок содержание Ge очень мало, и отношение Si/Ge очень высоко. Время пребывания Ge в океанической воде около 10^5 лет.

Галлий. И. и В. Ноддаки нашли [398] в своё время в воде Гульмарфиорда 0,5 мкг/л Ga. Количественно Ga был указан в воде моря ещё Дель Кампо Роеа, Бардом и др. Ишибаши достаточно подробно изучил распределение Ga в океанической воде и нашёл 0,015—0,02 мкг/л Ga [302]. По данным Л.А. Борисенко (личное сообщение), в воде Чёрного моря найдено $2,5 \cdot 10^{-9}$ %, а Балтийского моря — также $2,5 \cdot 10^{-9}$ % Ga. Гулкин и Рили нашли в воде северной части Атлантического океана для глубин 0—3900 м в среднем 0,03 мкг/л (см. [171]). Мы можем принять среднее содержание $3 \cdot 10^{-9}$ % Ga. Вместе с тем отношение Al/Ga для горных пород, как известно, около 4000, а в океанической воде — лишь 300, т.е. в 5—6 раз меньше. В океанической воде происходит относительное обогащение Ga по отношению к Al. Это объясняется более кислотными свойствами $\text{Ga}(\text{OH})_3$ по сравнению с $\text{Al}(\text{OH})_3$ — большой растворимостью в нейтральных и щелочных растворах. Не исключено извлечение Ga из современных океанических осадков придонными водами. Между тем Ga больше концентрируется в пресноводных осадках, чем в морских, являясь в этом отношении исключением*.

Таллий. Н.Т. Воскресенская даёт для вод Сиваша до $5 \cdot 10^{-7}$ г/л. И. и В. Ноддаки [398] указывали $1 \cdot 10^{-9}$ Tl в воде Северного моря. Требуются систематические наблюдения.

Индий. Имеются указания на содержание In в океанической воде в количестве меньше 0,02 мг/л. In — один из самых рассеянных химических элементов, и нужно ожидать, что его содержание в океанической воде того же порядка, как и содержание Tl, т.е. порядка 10^{-8} — 10^{-9} %.

Рений. Содержание его в горных изверженных породах около $7 \cdot 10^{-8}$ %. Это значит, что его содержание в океанической воде будет напоминать содержание Au и платиноидов. Непосредственных определений Re нет ни для океанов, ни для пелагических океанических осадков.

Золото и серебро

Золото. По-видимому, Зонштадту [462] первому удалось в 1872 г. обнаружить при помощи кассиевого пурпура Au в морской воде. Он вновь возвращается к этому вопросу через 20 лет и находит те же количества Au в воде около 60 мг/т. После Зонштадта вопросу нахождения Au в морской воде уделяется внимание очень многими исследователями. Заметим, что уже Ливерсидж [359] стал применять микродокимастический метод определения Au в морской воде. Все последующие исследователи значительно его усовершенствовали, и он становится, по существу,

* На более высокой растворимости $\text{Ga}(\text{OH})_3$, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$, основано объяснение разделения Al от Ga при образовании в зоне гипергенеза галлуазита, аллофанов.

единственным надежным методом для определения очень малых количеств Au. Им пользовались Мюнстер, Дон, Пак и др. (табл. 47).

С 1902 г. внимание к нахождению Au в морской воде особенно обострилось благодаря Сванте Аррениусу, который с присущей ему широтой научного замысла указал на неисчерпаемые богатства океана. С. Аррениус подсчитал, что в морской воде находится 6 мг/т Au или 8 млрд т Au во всем океане. Эти данные, как мы теперь знаем, преувеличены. Вагонер [520], Де Вилд [536] и другие находили, однако, подобное же количество в морской воде. Когда вновь в 1925—1928 гг. Габер [268] возбудил интерес к Au в морской воде (и в воде Рейна), то к этому времени было уже известно около 30 разнообразных патентов на получение Au из морской воды.

Габер [268] начал свои работы с определения Au в воде Рейна*. Он разработал микродокимастический метод во всех деталях. Au из воды амальгировалось Hg, которая в мелко диспергированном виде образовывалась при восстановлении в растворе HgCl_2 металлическим Mg. После купелиции осадка благородных металлов с Pb последний окислялся, и получался микроскопический королек Au, размер которого и окраска измерялись под микроскопом. По стандартной шкале можно было определить количество Au (платиноидов и серебра).

Габер собрал более 1500 проб воды из разных районов океана (см. табл. 47), в которых определил Au и Ag. Среднее содержание Au в океане он считал 0,004 мг/т, а серебра несколько выше — порядка $n \cdot 10^{-9} \%$, т.е. в несколько раз больше, чем Au. Было замечено, что воды южной части Атлантического океана несколько беднее Au, чем воды северной его части. Очевидно, вынос золота в северной части океана с материка больше. Габер наблюдал случаи высокого содержания Au в воде — до 2,25—8 мг/т лишь между Лабрадорским течением и Ньюфаундлендской банкой**. Заметно повышено содержание золота на нашем Тихоокеанском побережье (см. ниже). Это указывает, в частности, на значительный вынос Au из Сибири многочисленными реками. Это значит, что содержание Au вблизи берега выше и падает по мере удаления от берега в океан. Габер думал, что золото находится в морской воде в виде микроскопических золотинок, взвешенных в толще воды. Он находил также, что в верхних слоях воды примерно на 20 % Au больше, чем в более глубоких слоях воды, и считал, что планктон удерживает золотинок в воде. Почти одновременно с Габером по другую сторону Евразии Ясуда [544] и другие японские исследователи***, применив тот же метод определения Au, нашли в морской воде значительно большие количества Au — до 20 мг/т. Они полагали, что выделение золота из разбавленных растворов морской воды ведёт к потерям, выяснили эти потери и вносили соответствующие поправки. Но, по-видимому, данные Габера и других оказались более верными, чем данные японских исследователей, нашедших десятки миллиграммов Au в 1 т.

Колдуэл [172] в 1938 г., работавший с образцами воды из Паджет-Саунд, (Орегон, Тихий океан), нашёл в среднем 0,27 мг/т Au.

Можно сказать, что в третий раз вновь возбуждаются страсти в связи с нахождением Au в морской воде. Ещё в прошлом веке были известны попытки концентрации золота на пирите. Мешок с кусками пирита привязывали к кораблю. После возвращения из плавания в пирите находили повышенное содержание золота.

* Он находил около Карлеруэ $3,9 \cdot 10^{-10} \%$ Au и $6,2 \cdot 10^{-10} \%$ Ag, а около Леверкузена $2,7 \cdot 10^{-10} \%$ Ag и $8 \cdot 10^{-10} \%$ Ag в воде Рейна.

** Ag не было определено.

*** Масагоши, Ишибаши.

Таблица 47
Содержание золота и серебра в океанической и морской воде

Море, океан	Au, мг/т	Ag, мг/т	Литература
Атлантический океан	—	10	[370]
Ирландское море (о-в Мэн)	67	—	[462]
Тихий океан (Калифорния)	30	—	[402]
Северное море	6	20	[392]
Тихий океан (Новая Зеландия)	60	120	[359]
То же	4,5	—	[214]
»	32	—	[536]
Тихий океан (Калифорния)	16	—	[520]
Адриатическое море	1,5	—	[332]
Бискайский залив	1,0	—	[363]
Японское море (3)	11	45	[544]
Тихий океан (поверхностные воды) (47)	0,01	0,06	[268]
То же	0,016	0,29	[268]
Атлантический океан, сборная проба			
глубина 9—5400 м	0,01	0,71	[268]
глубина 0—500 м (16)	0,057	0,26	[268]
То же	0,42	0,33	[268]
Океан (средняя проба) (около 1500 проб)	0,004	0,3	[268]
То же	0,1	—	[254]
Атлантический океан, Бретань	1,0	—	[263]
Атлантический океан (3)	0,1	—	[186]
Тихий океан	0,27	—	[172]
То же	0,008	0,15	[398]
Адриатическое море	0,02	—	[465]
Средиземное море	0,40	—	[465]
Атлантический океан	2,00	—	[465]
Тихий океан	—	1,5	[148]
Атлантический океан, Великобритания	0,01—0,5		[296]
Тихий океан (5)	—	0,15	[353]
Средиземное море (7)	—	0,15	[464]
Атлантический океан (Копалис—Бич)	5,1	—	[419]
То же (Матинг-Бэй)	44,0	—	[419]
Тихий океан, район Сан-Франциско	0,068	0,15	(см. [353])
Атлантический океан (разные части, разные глубины) (3)	0,01	0,30	[449]
Индийский океан (4)	0,01	—	[449]

* Качественно Au обнаруживал Бард; Триллат в воде находил Au 2 мг/т (около Роскова).

Осаждение Au даже из коллоидных растворов сульфидами тяжёлых металлов, и особенно пиритом, известно давно и идёт очень интенсивно. Это объясняется реакцией $9\text{FeS}_2 + 40\text{AuCl}_3 + 6\text{FeCl}_3 + 72\text{H}_2\text{O} = 8\text{FeSO}_4 + 7\text{FeCl}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 124\text{HCl} + 40\text{Au}$. При этом происходит восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

В 1928 г. этот метод вновь был предложен для определения и концентрирования Au в морской воде (Глазунов), и некоторое время он оставался в поле внимания (Клод, 1936 г. [186] и др.). Новые определения Au в морской воде, произведённые за последние годы (см. табл. 47), не внесли ничего нового в характер распределения Au (и Ag) в толще океанической воды. В связи с вопросом о состоянии Au в морской воде небезынтересно упомянуть о следующем. Au в морской воде может, возможно, находится по крайней мере в трёх формах: 1) суспензия микроскопических золотинок или коллоидов; 2) ионы AuCl_2^- и AuCl_4^- и 3) Au-органические соединения. В частности, видимо, существование Au в виде коллоидов (возможно, с органическим веществом) не позволяет осаждать его из морской воды полностью электролизом. Финк [231] разработал приём перевода коллоидного Au в раствор и полного электролитического его осаждения (путём подкисления раствора). Исследования последних лет указывают на нахождение Au в морской воде главным образом в виде комплексного аниона AuCl_2^- . Растворимость AuCl_2^- значительно выше концентрации Au в океанической воде. Рассчитанные значения равновесных концентраций других форм соединений Au значительно меньше.

В илах морей хотя и не наблюдалась исключительная концентрация Au, подобно тому как это имеет место с концентрацией, например, Mn, Cu, Pb и др., но среднее содержание Au в океанических морских илах выше. Однако судьба золота океанической воды все же остаётся неясной.

Серебро. Пруст в 1787 г. указал на нахождение Ag в морской воде. В 1850 г. Малагути, Дюроше и Сарзо [370] после сложной обработки морской воды нашли в ней 10 мг/т Ag. Известен ряд других указаний на содержание Ag в морской воде. Наиболее систематические определения Ag в морской воде принадлежат Габеру [268]. Все известные работы в этом направлении позволяют считать, что в морской воде на порядок выше Ag, чем Au. Новые определения дают тот же порядок содержания в морской воде (см. табл. 47). Шутц и Турекьян [449] нашли, что содержание Ag меньше в Атлантическом океане, чем в Индийском и Тихом океанах. Местами повышается содержание Ag параллельно с повышением содержания органического вещества (планктона) и фосфатов. У берегов содержание Ag выше, чем в открытом океане, — сказывается вынос его реками. Возможно, планктон транспортирует часть Ag. Ag в растворённой форме может находиться в морской воде в виде AgCl_3^{2-} (или AgCl_2^-), но AgCl выпадает из раствора. Лимитирует растворимость серебра и H_2S : произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{S } L_p = 10^{-49,2}$.

Группа платиноидов

В морской воде непосредственно эти элементы не были до сих пор обнаружены*. В морских солях, например, в бесцветных карналлитах, было найдено 0,9 мг/т суммы всех благородных металлов. Эта сумма несколько повышалась с повышением содержания пустой породы в карналлите (глинистых частиц), в которых находилось 15,8 мг/т благородных металлов. Корольки этих металлов были почти белого цвета, что дало основание Гоублоу и Биркенбаху считать, что здесь преобладали элементы платиновой группы, а не Au. В океаническом растворе благодаря разли-

* Вогт указывает на нахождение Pt в медной обшивке кораблей. Трийа находил 3 мг/т Pt в морской воде около Роскова.

цию свойств отдельных платиноидов можно ожидать их разделения, нарушения обычных отношений (спектра) между ними.

Семейства радиоактивных элементов

^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th и ^{237}Np дают в процессе радиоактивного распада многочисленные дочерние продукты. Их поведение в природных условиях, в океане, представляет огромный интерес, поскольку они могут являться мерой интенсивности разнообразных процессов, идущих в океане. ^{237}Np и продукты его распада получены искусственно и в воде океана не были обнаружены* (рис. 17).

Если в случае стабильных химических элементов (их соединений) содержание их в океанической воде регулируется привносом с континента и скоростью осаждения в виде твёрдых осадков дна океана, то в случае радиоактивных элементов концентрация их регулируется ещё дополнительно скоростью радиоактивного распада. Говоря о концентрации данного радиоактивного элемента, мы должны принять во внимание время распада — полупериод жизни радиоактивного элемента, который должен быть сопоставлен с временем его пребывания в океанической воде. При средней глубине океана 3,9 км среднее время осаждения коллоидов в открытых частях океана составляет, вероятно, 300—500 лет. Иными словами, мы рассматриваем здесь поведение тех радиоактивных элементов, $T/2$ которых не меньше 50 лет. При этих условиях можно считать, что короткоживущие дочерние продукты этих недолгоживущих элементов находятся в радиоактивном равновесии со своими родителями. Долгоживущие радиоактивные элементы семейств ^{238}U , ^{235}U и ^{232}Th , $T/2$ которых значительно больше 10^2 лет, в морской воде не находятся в радиоактивном равновесии. Это связано с разной скоростью их удаления в осадки дна, способом их образования и формой нахождения. Ряд радиоактивных элементов в какой-то части хорошо «упакованы» в кристаллических решётках взвесей и коллоидов — в таком виде достигают дна, например, ^{232}Th , ^{230}Th . Другие, будучи образованы в процессе радиоактивного распада в твёрдых суспензированных фазах, могут выйти за пределы взвесей и коллоидов, но затем сорбируются на поверхности тех же коллоидов или гидроокисей Fe, Mn, SiO_2 и т.п. Как хорошо известно, на коллоидах сорбируются многие радиоактивные элементы — ^{230}Th , ^{231}Pa , ^{227}Ac , ^{228}Th и др. — и, таким образом, концентрируются в донных отложениях. Наконец, третьи радиоактивные элементы могут образовывать простые и сложные ионы в растворе океанической воды, например $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$ или быть привнесены из атмосферы в виде газов — ^{226}Rn и др. Благодаря разным источникам поступления всех продуктов радиоактивного характера и разной скорости транспортировки их в донные отложения в наиболее свежих илах дна океана — пелагене — содержание радиоактивных элементов неравномерно, и они не находятся в радиоактивном равновесии.

Уран. Впервые был определён по спектру флуоресценции Хернегером и Карликом [285] в 5 образцах воды моря с берегов Швеции. В неотфильтрованной воде было найдено от 0,85 до $2,49 \cdot 10^{-7}$ % U, а в одном случае отфильтрованной воды — $0,36 \cdot 10^{-7}$ %. Авторы считали вероятным нахождение в океане в среднем около $2 \cdot 10^{-7}$ % урана, т.е. количество радия в океане, как тогда было известно, составляло лишь около одной пятой того, которое следует из равновесия с ураном. Более новые данные сведены в табл. 48. Как мы видим, расхождения между данными разных авторов, полученными разными методами, в общем невелики.

* Исключая радиоактивные осколки атомных взрывов.

На основе всех известных данных нужно считать, что в океанической воде в среднем наиболее вероятное содержание U близко к $3 \cdot 10^{-7}$. Содержание U в морях и особенно в морях—озёрах, в таких бессточных областях, как в Аральском, Каспийском морях, выше чем в океане, — соответственно $1,5 \cdot 10^{-6}$ и $6 \cdot 10^{-7}$ %, что объясняется выносом взвесей, содержащих абсорбированный U. Поэтому и в прибрежно-океанической зоне содержание U несколько выше, чем в воде открытого океана. Содержание U коррелируется солёностью.

Уран в океанической воде в значительной мере находится в растворенной форме. U из горных пород, например гранитов, легко извлекается водными растворами и в присутствии кислорода воздуха находится в шестивалентной форме. Отношение UO_2^{2+}/U^{4+} зависит от pH и Eh раствора. В условиях бикарбонаткарбонатного буфера в морской воде должны образовываться карбонаты, бикарбонаты и весьма растворимые трикарбонаты U — UO_2CO_3 , $[UO_2(CO_3)_2 \cdot (H_2O)_2]^{2-}$ и $(UO_2)(CO_3)_3^{4-}$. Среди них трикарбонат U устойчив при pH морской воды около 8. Его соли с K, Na особенно растворимы. Трикарбонат образуется при отношении CO_3^{2-} к UO_2^{2+} больше 3. При уменьшении содержания CO_3^{2-} образуются нерастворимые уранаты. Не исключено, что U даёт какие-нибудь другие сложные соединения, в частности, с органическими веществами. U^{6+} даёт соединения, например, с гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Этот комплекс трикарбонат-уранила сохраняется в присутствии H_2S , например, в Чёрном море, где содержание H_2S около 8 мл/л воды, а редоксипотенциал 0,2 В.

Связь содержания U с солёностью морской воды и практически постоянное содержание U в воде океана независимо от глубины взятия пробы воды показывает также, что главная масса U находится в растворе. При окислительном потенциале нормальной океанической воды и pH 8,2 U^{6+} не восстанавливается. Приведём для примера содержания U в воде из пролива Дрейка с различных глубин [478]:

Глубина, м	U, $n \cdot 10^{-7}$ %	Глубина, м	U, $n \cdot 10^{-7}$ %	Глубина, м	U, $n \cdot 10^{-7}$ %
0	3,0	192	3,0	932	3,3
48	3,0	384	2,9	1420	3,5
96	3,0	693	3,5	1903	3,4

На больших глубинах (до 7000 м) наблюдали небольшое увеличение содержания U в придонных слоях воды [385]. С понижением значения pH (<7) комплекс переходит в уранаты и может восстанавливаться до U^{4+} . Эти урановые соединения легко сорбируют на органических коллоидах. Харуэлл считал, что в океане находится во взвешах около 0,1 % U и даже до 0,01 % U [278]. Как мы увидим ниже, в океанической воде U не находится в равновесии со своими продуктами радиоактивного распада — Io, Ra и др. В речных водах содержание U в среднем $(0,5—1,0) \cdot 10^{-7}$ %, и оно значительно колеблется от одной реки к другой в зависимости от характера дренируемой области суши. Содержание Ra в воде рек составляет только 10 % от равновесного с U количества.

В морях с сероводородным заражением процесс восстановления соединений шестивалентного урана до U^{4+} идет лишь при низких pH, но в то же время, например, кембрийские черные сланцы около Осло содержат до $6 \cdot 10^{-3}$ %. В ряде фиордов Норвегии (глубиной до 160 м), имеющих сероводородное заражение, например, Фромварен и др., илы обогащены U. В ряде случаев был указан U в четырехвалентной форме. В тех же фиордах, где полная аэрация воды, илы светлые и содержат мало U (Дромменфиорд и др.). Совершенно так же в современных илах Чёрного и Азовского морей содержание U выше среднего его содержания в морских илах $(1 \cdot 10^{-3} \text{ \%})$ [103] или в грунтах Балтийского моря — местами до $1 \cdot 10^{-2}$ % [40]. За то, что в осадках морей, зараженных H_2S , U накапливается за счёт медленного осажде-

ния, говорит то обстоятельство, что из этих осадков раствором бикарбоната Na уран легко и полно извлекается. В то же время из илов, образовавшихся до терригенного привноса, уран практически бикарбонатом Na почти не извлекается. Пиго (см. [411]) в противоположность Джоли [322] и другим вначале считал, что глубоководные илы концентрируют уран, который, в свою очередь, является источником радия в этих илах. Однако позже он, в работе с Урри [411], показал, что красная океаническая глина содержит урана в среднем не больше, чем магматические породы. В образце ила из впадины Кайман (около Ямайки) содержание U было только около 1/4 требующегося по равновесию. Таким образом, впервые было установлено, что эти илы в своих верхних слоях характеризуются высоким содержанием радия, но не урана. Как мы ниже увидим, в настоящее время этот процесс имеет точное объяснение (см. с. 169).

Таблица 48
Содержание урана в океанической и морской воде

Море, океан	U, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература	Море, океан	U, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература
Балтийское море, Скагеррак, Гульмарфиорд	1,2	[285]	Балтийское море (22)	1,5	[335]
Атлантический и Тихий океаны	1,5	[238]	Индийский океан (28)	2,7	[3]
Северная часть Тихого океана	1,1	[336]	Арктическая область океанов	1,5	[501]
Север Атлантики (10)	0,62	[438]	Атлантический океан, Бискайский залив	3,3	[541]
Северная часть Тихого океана (10)	2,8	[394]	Карибское море	3,3	[541]
То же (10)	2,9	[468]	Чёрное море	2,0	[100]
Северная часть Атлантического океана	1,12	[461]	Северная часть Тихого океана (35) (0—7000 м)	3,4	[384]
Мексиканский залив	2,93	[461]	Тихий океан (Суруга-Бэй, Япония)	2,3	[384]
Тихий океан	2,8	[291]	Пролив Дрейка (28)	3,1	[478]
Атлантический океан (глуб. 25—6000 м)	1,2	[406]	Северная часть Атлантического океана	3,7	[387]
Мексиканский залив (разная глубина)	3,3	[437]	Антарктическая область океанов, поверхность (44)	3,0	[503]
Северная часть Атлантического океана	3,3	[437]	Индийский океан (45)	3,0	[503]
Северная часть Тихого океана	3,2	[437]	Южно-Китайское море (29), (глуб. 0—2500 м)	3,1	[503]
			Тихий океан (5)	1,58	[303]

U имеет три долгоживущих изотопа: ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U . В океане и на суше не известны процессы разделения ^{238}U от ^{235}U . В настоящее время ^{238}U из различных геологических формаций содержит 0,73 % ^{235}U . ^{234}U , образующийся из ^{238}U через ^{234}Th и далее ^{234}Pa , даёт долгоживущий изотоп ^{234}U . Наблюдали нарушение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ при распределении U между раствором и грунтом. В воде океанов Тёрбер [501] наблюдал эти отклонения отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, но не больше чем на 15 % избытка ^{234}U . В.В. Чердынцев, впервые наблюдавший этот эффект при распределении урана между двумя фазами — раствором и осадками, указывает на повышение со-

держания ^{234}U именно в водном растворе. ^{234}U — продукт радиоактивного распада ^{238}U . Первичным моментом разделения ^{234}U и ^{238}U является энергия радиоактивного распада, вследствие чего происходит пространственное разделение изотопов в минералах, породах. При ядерных превращениях распавшиеся атомы испытывают радиоактивную отдачу, поэтому ^{234}U менее прочно связан в кристаллической решетке минерала, чем ^{238}U . При выщелачивании из минералов растворами ^{234}U извлекается в большей степени, чем ^{238}U . Это было подтверждено в ряде случаев экспериментально и в природных условиях [178]. Этот эффект в океане очень мал, но также имеет место*.

Наблюдали нарушение отношения $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, а также и $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ в красной глине.

Дочерним продуктом ^{235}U является долгоживущий ($T/2 = 3,2 \cdot 10^4$ лет) ^{231}Pa , образующийся через α -превращение ^{227}Ac . Он был измерен в океанической воде; так, Сакет [44] нашёл $5 \cdot 10^{-15}$ % Pa. Это значит, что его содержание в воде океана меньше 3 % от равновесного с ^{235}U количества (при содержании $3 \cdot 10^{-7}$ % U). Время его пребывания в океанической воде оценивается в 140 ± 70 лет. Pa и поэтому с взвесьями и путем сорбции на гидратах Fe, Mn, SiO_2 и коллоидах очень быстро переходит в осадки дна вместе с Io, Th, Ac и др. Содержание Pa в осадках дна выше среднего, особенно в их свежем поверхностном слое.

Наконец, ещё нужно сказать об ^{237}Ac ($T/2 = 21$ год). ^{227}Ac — дочерний элемент из семейства ^{235}U через β -превращение переходит в ^{227}Th (RaAc) и имеет $T/2 = 18,9$ дня. В воде океана ^{227}Ac был обнаружен по его продуктам превращения — ^{227}Th (RaAc) — в количестве меньше $2 \cdot 10^{-20}$ % (Сакет [443]. Кочи [333], Сакет [443] и другие в воде Атлантического океана нашли $7 \cdot 10^{-21}$ % ^{227}Th , а в воде Тихого океана до $2 \cdot 10^{-20}$ %, т.е. в недостаточном равновесном количестве по отношению ^{235}U . Он так же, как и Io, Th, Pa, переходит легко в грунт.

Ионий. ^{230}Th — продукт распада ^{238}U , изотоп ^{232}Th . Первое же определение Io в океанической воде, выполненное Холландом и Калпом [291], показало дефицит в содержании Io по отношению к его содержанию, равновесному с ^{238}U .

Расчёты В.И. Баранова и др. [3] давали более высокие цифры. Результаты непосредственного определения Io в водах морей и океанов представлены в табл. 49. Причём указывалось на неравномерность его содержания в массе воды. Так, например, Старик и др. [103] нашли $2,5 \cdot 10^{-14}$ % Io в открытой части Чёрного моря и до $4,2 \cdot 10^{-14}$ у берегов, а в дельтах рек, впадающих в Чёрное море, — до $4 \cdot 10^{-13}$ Io.

В океане (западная часть Тихого океана) Мяке и др. [382] находили в поверхностных слоях воды от $6 \cdot 10^{-13}$ до $4 \cdot 10^{-12}$ % Io (500 м) и только $2 \cdot 10^{-13}$ в глубоких слоях воды (1000 м).

В морской воде $\text{Io}/\text{Ra} = 5,0$, а по равновесию должно быть 53, т.е. Ra находится в избытке по отношению к равновесному количеству иония. По равновесию с U количество Io должно было быть $5,3 \cdot 10^{-12}$ %, а в действительности найдено $5 \cdot 10^{-14}$ %. Соответственно отношение $\text{Io}/^{238}\text{U}$, вычисленное по равновесию, составляет $1,77 \cdot 10^{-5}$, а найденное в морской воде — $1,67 \cdot 10^{-7}$. Это указывает на то, что в океанической воде по равновесию с U не достаёт 99 % Io, т.е. больше, чем в случае неравновесных отношений Ra и U. В Чёрном море количество Io от равновесного с ним U составляет всего 0,7 %, тогда как во взвесьях количество Io больше, чем требуется по равновесию с ураном (и радием).

Ниже мы увидим, что Io, как изотоп Th, очень быстро в результате сорбции его на взвешенных частицах, коллоидах увлекается на дно. Определение Io во взвесьях

* Отношение активности $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ из океанической воды 1,14 (см. также [106]).

Индийского океана показало его содержание до 3 % от его общего количества в океанической воде (т.е. $\sim 1 \cdot 10^{-14}$ г/л в виде взвеси). Время пребывания его в океанической воде оценивается в 35 ± 35 лет. Низкое значение отношения $^{230}\text{Io}/^{232}\text{Th}$ — результат разного времени пребывания ^{230}Io и ^{232}Th в океанической воде.

Io образуется в морской воде в результате радиоактивного распада ^{238}U , и поэтому этот новый атом ($T/2 \text{ Io} = 85000$ лет) может находиться, частично во всяком случае, в виде иона, т.е. в растворе.

Таблица 49
Содержание Io в океанической и морской воде

Море, океан	Io, $n \cdot 10^{-13}$ %	Литература	Море, океан	Io, $n \cdot 10^{-13}$ %	Литература
Атлантический океан	3,1	[291]	Тихий океан (поверхность)	3	[382]
Гульмарфиорд	0,6	[333]	берега Японии	$\sim 4,0$	[384]
Тихий океан (Калифорния)	0,3	[443]	Индийский океан	11,9	[92]
Черное море	0,25	[103]			

^{210}Po и ^{210}Pb . Оба изотопа дочерние продукты ^{238}U . ^{210}Pb образуется в атмосфере как один из долгоживущих продуктов распада Rn (см. ранее рис. 17). Его концентрация варьирует и над водой, в тропосфере обнаруживается $0,1\text{—}16 \cdot 10^{-15}$ кюри/ м^3 , т.е. немного меньше, чем над сушей. ^{210}Pb ($T/2 = 21,4$ года) выпадает с метеорными осадками на поверхность воды и далее сносится в донные отложения. Время его пребывания в атмосфере оценивается несколькими неделями. С глубиной в водном слое количество ^{210}Pb несколько увеличивается. Возможно, имеет значение биологический транспорт. В атмосфере над океаном ^{210}Pb даёт около 5 расп/ мин/ л, в океанической воде — на поверхности 0,12 расп/ мин/ л, на глубине 2000 м — 0,28 расп/ мин/ л ^{210}Pb . ^{210}Po образуется по цепочке $^{210}\text{Pb} \rightarrow \beta \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow \beta ^{210}\text{Po}$. Он тоже долгоживущий изотоп ($T/2 = 140$ дней).

Торий. Попытка определения тория в океанической воде была сделана Джоли, Мачем, а затем Фейном, Карликом, Петтерссоном. Они соосадили торий аммиаком в присутствии железа и нашли тория менее 10^{-6} г/л океанической воды. Они считали вероятным содержание в океанической воде около $4 \cdot 10^{-18}$ % Th.

Методы определения тория до последних лет были эманационные (определяли Th по ThX) и, по существу, могли указывать содержание в морской воде лишь RdTh. Далее были попытки на основании радиоактивных данных рассчитать возможные содержание Th в воде. Эти расчёты давали содержание Th порядка $(1\text{—}5) \cdot 10^{-9}$ г/л, что, как мы увидим ниже, более близко к действительности, чем первые непосредственные определения Th. Так, например, Кочи по отношению Io/Th в осадках рассчитал, что в воде нужно ожидать $(1\text{—}10) \cdot 10^{-10}$ % Th.

Хигаси нашёл в океанической воде $0,026\text{—}0,091$ γ/л Th (табл. 50). Однако, когда вода была профильтрована, Th в отфильтрованной воде нельзя было обнаружить. Очевидно, Th находился в морской воде в виде взвеси ThO_2 или иных плохо растворимых соединений Th или других Th-содержащих минералов. Если мы примем среднее содержание Th в океанической воде $1 \cdot 10^{-9}$ %, а U $3 \cdot 10^{-7}$ %, то в океанической воде отношение Th/U = 0,003, т.е. обратно тому, что мы имеем для горных пород на континенте, для которых отношение Th/U = $3 \div 4$. В действительности содержание Th в океанической воде значительно варьирует.

Если с берега выносятся много взвесей, то количество Th в воде моря резко увеличивается, так как его основная масса находится в микроскопических обломках пород, минералов, приносимых в море в виде взвесей. Так, К.Ф. Лазарев с сотрудниками [65] наблюдали для Азовского моря, по мере удаления в открытое море, что количество Th в воде очень резко падает, подобно тому как падает содержание в воде открытого океана и Th и грубых взвесей, тогда как его изотоп ^{10} , находящийся в иной форме — в растворе или сорбированный на гелях, — убывает более медленно к открытому морю, а само удаление его из воды, как мы увидим ниже, имеет несколько иной механизм. Подобное явление В.К. Легин [66] наблюдал во взвесах Индийского океана, которые содержали до 16 % Th от всего Th в воде океана, причём количество Th во взвесах коррелировалось с литогенным компонентом взвесей. Таким образом, в поверхностных водах открытого океана содержание Th ничтожно мало — около $1 \cdot 10^{-10}$ %. С глубиной количество Th растёт, например, в северной части Атлантического океана на глубине 4500 м было найдено $4,5 \cdot 10^{-10}$ % Th. Следовательно, нужно считать, что в океанической воде растворенного Th меньше $1 \cdot 10^{-9}$ %.

Таблица 50
Содержание Th в океанической и морской воде

Море, океан	Th, $n \cdot 10^{-7}$ %	Литература	Море, океан	Th, $n \cdot 10^{-7}$ %	Литература
Балтийское море, Скагеррак	1	[405]	Тихий океан, берега Японии	0,026—0,09	[288]
То же	0,4	[238]	Чёрное и Азовское моря	0,0022	[65]
Северное море	2,0	[523]	Тихий океан, западная часть, поверхность	~0,07	[384]
То же	0,5	[524]	То же, на глубине	0,05	[384]
Тихий океан, берег Японии	0,66	(см.) [301]	Тихий океан, около Японии	0,07	[384]
Балтийское море	0,01	[336]	То же	~0,06	[288]
То же	0,02	[333]	Экваториальная часть Индийского океана	0,0079	[92]
Тихий океан, Калифорния, Сан-Диего, глуб. 3500 м	0,05	[443]			

Из продуктов радиоактивного распада ^{232}Th в океанической воде был обнаружен ^{228}Th (RaTh) в количестве около $7 \cdot 10^{-19}$ % [443], которого, таким образом, по данным Кочи, Мура и других, больше в океанической воде, чем это требуется по сравнению с равновесным количеством ^{232}Th . В Чёрном море К.Ф. Лазарев и другие нашли для RaTh значение в 1,4 раза выше, чем это требуется по равновесию с Th (см. табл. 50). Высокое активное отношение $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ — результат избыточного содержания ^{228}Ra (мезоторий-1) в океанической воде (подобно ^{226}Ra). Переход его в воду осуществляется в результате растворения Ra из осадка дна океана и морей и привноса реками.

Радий. Стрэтт (лорд Рэлей) в 1906 г. провёл первое определение радия в морской воде. Огромный научный интерес к вопросу распределения радиоактивных элементов в воде и илах морей был вызван Джоли в 1909 г. Он

считал, что установленная им концентрация радия в глубоководных океанических илах является значительным источником тепла в тепловом балансе планеты. С тех пор накопились многочисленные данные по содержанию радия в воде и донных отложений океана. И если данные по содержанию радия и других радиоактивных элементов в донных отложениях в общем оказались близкими и сравнимыми у большинства исследователей (Джоли, Уттербак, Петтерссон, Б.К. Бруновский, К.Г. Кунашева, Хамагуши и др.), то совершенно иная картина наблюдалась для данных по содержанию радия в океанической и морской воде. Проверка содержания радия в океанической воде, проведенная при помощи более совершенных методов за последние годы (Ивенс с сотрудниками, Петтерссон с сотрудниками, Бруновский и др.), показала, что в океанической воде содержится не более $1 \cdot 10^{-14} \%$ Ra. В табл. 51 приведены данные, полученные и до 1930 г., которые в настоящее время представляют в науке исторический интерес.

Таблица 51
Содержание радия в океанической и морской воде

Море, океан	Ra, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература	Море, океан	Ra, $n \cdot 10^{-7} \%$	Литература
Атлантический океан (Англия)	23	(см. [322])	Балтийское море, Бахусланфиорд (глуб. 0—600 м) (23)	0,87	[238]
То же	6	[225]			
Средиземное море (11)	255	(см. [322])	Северо-западная часть Атлантического океана	~0,30	(см. [438])
Атлантический океан (6)	9	[225]	Северная часть Атлантического океана (19)	~0,31	[438]
Разные моря и океаны (Ирландское, Черное, Средиземное, Атлантический и Индийский) (25)	255	[322]	Атлантический океан (глуб. 25—6000 м) (54)	0,78	[406]
Северное море (4)	10	[444]	Гульмарфиорд	1,0	[335]
Атлантический океан	2,0	[444]	Карибское море (глуб. 600—800 м)	4,5	[159]
Северное море	17	[362]	Северо-западная часть Тихого океана (берега Японии)	0,74	(см. [384])
Атлантический и Тихий океаны	284	[381]			
Тихий океан (Калифорния)	(4000?)	[205]	Тихий океан, Суруга-Бэй	0,5	[384]
Атлантический океан (северная часть, в том числе Гудзонов залив, глуб. 0—900 м) (16)	50	[205]	Чёрное море (10)	1,0	[46]
Баренцево море (глуб. 0—200 м)	450	[205]	Тихий океан, экспедиция Монсон, разные глубины (28)	0,6	[334]
То же	3,5	[15]	Тихий океан, экспедиция Даунвинд (поверхность) (10)	0,79	[334]
Тихий океан (Калифорния) и Атлантический океан (прибрежная зона) (глуб. 0—1300 м) (14)	1,4	[224]	Северо-западная часть Тихого океана (поверхность) (4)	0,7	[479]
			Район Багамских островов (20)	0,45	[483]

Ив, а затем Джולי правильно указали, что у берегов радия в воде больше, чем в воде открытого океана. Это повышение обусловлено частичным выносом радия во взвешенных частицах при эрозии пород континентов. Характер этих пород оказывает влияние на содержание радия в прибрежных слоях воды, где радий частично находится в тонкой взвеси этих разрушенных пород. Уттербах и др. наблюдали около Ванкувера значительные количества Ra в илах этого района в зависимости от характера породы, из которой они образовались. Все эти авторы согласны, что в верхних слоях воды содержание радия иногда падает до $n \cdot 10^{-16} \%$. Планктонные организмы при этом содержали $n \cdot 10^{-13} \%$ и больше Ra на живое вещество, т.е. в десятки и сотни раз больше Ra, чем в воде, на что впервые обратил внимание Бруновский. С глубиной количество радия в океанической воде несколько растёт и, по новым данным, достигает $3 \cdot 10^{-14} \%$, напоминая распределение Ba^{2+} . В качестве примеров приведем распределение радия по глубинам (Тихий океан, $32^{\circ}32' \text{ с.ш.}$, $117^{\circ}22' \text{ з.д.}$, по Ивенсу и сотр. [224]):

Глубина, м	Ra, $n \cdot 10^{-14} \%$	Глубина, м	Ra, $n \cdot 10^{-14} \%$
0	$0,4 \pm 0,15$	1300 (у дна)	$2,9 \pm 0,25$
600	$1,4 \pm 0,2$	1300 (донные отложения)	$3 \cdot 10^{-10}$

и содержание Ra в морской воде (Атлантики) по глубине (ст. $43^{\circ}04' \text{ с.ш.}$, $19^{\circ}40' \text{ з.д.}$, по Петтерссону, [406]):

Глубина, м	Ra, $n \cdot 10^{-14} \%$	Глубина, м	Ra, $n \cdot 10^{-14} \%$
25	0,5	2000	0,65
500	0,6	4000	0,8
1000	0,65	6000	1,1

Придонные слои океанической воды, переходящие в погребенные иловые воды, наиболее богаты радием. Как мы уже сказали выше, все исследователи нашли значительную концентрацию радия в океанических донных отложениях. Мы не можем здесь подробно останавливаться на этом и ограничиваемся приведением сводной таблицы (табл. 52) содержания Ra в донных отложениях океана. Мы несколько позже к ней вернемся.

Таблица 52
Содержание радия в отложениях океана, $n \cdot 10^{-10} \%$

Красная океаническая глина	Глубоководные глобигериновый и радиоляриевый илы	Терригенный ил	Литература
27,0 (3)	14,8 (9)	—	(см. [322])
14,5 (14)	6,9 (15)	—	(см. [405])
9,5 (13)	4,3 (10)	3,1 (5)	(см. [411])
9,3 (9)	2,7 (5)	—	(см. [224])
—	—	0,34 (24)	[516]
—	—	0,58 (15)	(см. [64])
17,4 (10)	5,8(2)	—	[270]
Число проб (49)	(41)	(44)	
Среднее			
$15,85 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$0,91 \cdot 10^{-10}$	

Ra поглощается морскими организмами вместе с Ca, образуя карбонатные скелеты, где отношение Ra/Ca колеблется около $1 \cdot 10^{-13}$ (в океанической воде Ra/Ca около $2,5 \cdot 10^{-13}$). Кочи и др. считали, что отношение Ra/Ca в карбонатах морских организмов параллельно отношению Sr/Ca. Для этого заключения необходимо было бы проверить содержание Ra в раковинках (скелетах), состоящих из арагонита, и в скелетах, состоящих из кальцита.

Красная океаническая глина содержит максимальные количества Ra. Заметим, что в отличие от терригенных осадков образование красной океанической глины связано не только с осаждением вещества из толщи океанической воды, но, вероятно, некоторый пай ее поступает из материала разрушаемых эффузивных пород дна океана. Марганцевые конкреции содержат $(2-330) \cdot 10^{-12}$ г/г Ra. Он поступает в океаническую воду из нескольких источников: 1) в результате радиоактивного распада U, находящегося в океанической воде; 2) в виде иона Ra^{2+} ($RaSO_4?$), привносимого речным стоком; 3) сорбированный и находящийся в коллоидных неорганических взвесах; 4) частично Ra поступает из донных отложений в воду. Общее количество Ra, привносимое со взвесями и коллоидами, по сравнению с находящимся в океаническом растворе очень мало. Основная масса взвесей и коллоидов отлагается в устьях рек и морях.

Если принять среднее содержание Ra в океанической воде $1 \cdot 10^{-14}$ %, а U $3 \cdot 10^{-7}$ %, то отношение $Ra/U = 0,3 \cdot 10^{-7}$, тогда как в случае равновесия* U и Ra — это отношение должно было быть $3 \cdot 10^{-7}$, т.е. совершенно ясно, что в океанической воде нет радиоактивного равновесия между Ra и U, а Ra на 90 % недостает в океанической воде до равновесных количеств с U. Как мы ниже увидим, существует механизм, который непрерывно выводит Ra из равновесия с U из океанической воды. Ra в океанической воде находится в виде Ra^{2+} ($RaSO_4$).

Радиоактивные эманации (Rn, An, Thn). Это тяжёлые газы (см. рис. 17).

Rn и другие эманации растворяются в океанической воде. В океанической воде находится обычно около 0,03 нКи Rn. С повышением содержания солей, а также температуры в морской воде растворимость Rn уменьшается. Поэтому можно ожидать максимум содержания Rn в придонных слоях высоких широт, в холодной воде на больших глубинах. Содержание Rn неравновесно и особенно повышается против равновесного с Ra на поверхности океана вследствие поглощения Rn поверхностными слоями воды из атмосферы, где его находят до $1 \cdot 10^{-15}$ Ки/л. Rn привносится в океаническую воду с дождями. Еще более заметно повышения его содержания в воде океана у дна — мы уже знаем о высокой концентрации Ra в донных отложениях океана и о переходе его отсюда в придонные слои воды.

Радиоактивные равновесия в океанической воде. Попытаемся определить общий баланс главных радиоактивных элементов в океане, а именно: U, Th, Io, Ra. Вернемся к рассмотрению возможных источников поступления Ra в океаническую воду. Эти три случая следующие: 1) привнос Ra в различной форме с континента реками в океан; 2) непосредственное образование Ra из U (через Io), который находится в морской воде, и 3) извлечение Ra океанической водой из осадков дна океана, как мы видели, богатых Ra. Мы примем в среднем содержание Ra в океанической воде $1 \cdot 10^{-14}$ % и U $2 \cdot 10^{-7}$ % (минимальное). Тогда во всем океане присутствует $1 \cdot 10^{-16}$ г Ra $\cdot 1,37 \cdot 10^{24}$ см³ ≈ 130 т Ra. В каждую секунду распадается в океанической воде $1,39 \cdot 10^{-11}$ с⁻¹ $\cdot 130$ т Ra = 2,1 мг Ra. Реки в среднем содержат максимум $1 \cdot 10^{-14}$ % Ra и, следовательно, в секунду привносят Ra в море $1 \cdot 10^{-16}$ г $\cdot 8 \cdot 10^{11}$ см³/с = 0,08 мг

* Количество Ra, равновесное с U ($3 \cdot 10^{-7}$ %), находящимся в океанической воде, должно было бы быть $1,01 \cdot 10^{-13}$ %.

Ra, или около 0,1 мг, т.е. они не компенсируют убыли радия в море вследствие его распада и покрывают этот расход лишь на 5 %. С другой стороны, в воде океана содержится $2 \cdot 10^{-7} \%$ U, что отвечает $2 \cdot 10^{-9} \text{ г U} \cdot 1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3 = 2 \cdot 10^{15} \text{ г U}$. Это отвечает, в свою очередь, распаду $2,7 \cdot 10^{15} \text{ г U} \cdot 5 \cdot 10^{-18} \text{ с}^{-1} = 13,5 \text{ мг U}$ или образованию $13,5 \cdot 226/238 = 12,8 \text{ мг Ra}$, т.е. огромному его избытку, которого нет в океанической воде.

Очевидно отсутствие радиоактивного равновесия между U и Ra в океанической воде и то, что недостаток Ra составляет ~90 % к равновесному количеству U; для компенсации убыли радия в океанической воде достаточно лишь около одной пятой количества U, находящегося в океанической воде. Поэтому мы можем утверждать, что Ra в морскую воду поступает главным образом в результате радиоактивного распада урана из океанической воды.

Далее рассмотрим возможность извлечения радия водой из донных отложений. Местное повышение концентрации Ra в придонных слоях морской воды, несомненно, как мы видели, имеет место. И мы знаем, что холодные ненасыщенные CaCO_3 , с большим содержанием CO_2 , агрессивные морские воды, растворяющие карбонатные осадки дна моря, будут извлекать также и радий. И если отношение Ra/Ca в океане около $2,5 \cdot 10^{-13}$, то в свежих карбонатах кальция отношение Ra/Ca в среднем в два-три раза выше*.

Ra, поступающий в океанические придонные воды из иловых растворов, образуется из Io. Как мы уже видели, количество Ra в океанической воде больше, чем следует по равновесию с Io. Какие процессы нарушают эти радиоактивные равновесия? Действительно, отношения радия к урану в морской воде, например, в верхних слоях океанической воды, $0,5 \cdot 10^{-14} : 2 \cdot 10^{-7} = 0,25 \cdot 10^{-7}$, т.е. в несколько раз меньше, чем требуется по равновесию с ураном. Очевидно, нарушение радиоактивных равновесий в океане связано с неодинаковой скоростью осаждения радиоактивных элементов в осадки дна. Возможны три случая: 1) увлекается в донные осадки преимущественно Io (и Th); 2) увлекается Ra и 3) увлекается U. В порядке степени вероятности этого процесса мы их и рассмотрим.

Геохимия Io (изотопа Th), как писал академик В.И. Вернадский, «находится вне водных растворов». По своим химическим свойствам они оба легко выпадают из раствора с гидроокисями Fe и Mn и др. Так поступают и при их анализе. Следует обратить внимание на то, что Th, по-видимому, главным образом находится в океанической воде в кристаллической решетке взвешенных частиц, а Io возникает вновь (из U) и может преимущественно находиться в виде свободного иона. Кстати заметим, что содержание Th и Io в илах в вертикальном разрезе не коррелируется. Значит, и здесь они находятся в разных формах. Это не изотопный эффект, а результат первичного распределения их по разным фазам ила.

Th во взвешенных частицах и Io, частично сорбированный на них же, поступают в донные пелагические осадки. Свободный Io^{4+} легко сорбируется гидратами Fe, Mn, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (вместе с Th) и взвешенными неорганическими частицами с большой поверхностью. В донных отложениях Io становится основным источником Ra красных глин или, точнее, сказать, верхних слоев этих осадков — пелагена. По мере углубления в красную глину** концентрация Ra вначале растёт до максимума, а затем падает, и практически Ra уже на небольшой глубине донных отложений находится в равновесии с U и Io этих глин (рис. 18). Легко подсчитать,

* См. работы В.И. Баранова, Кочи, Кропфа, Ланера и др.

** Пинго имел возможность добыть семифутовые колонки со дна океана, где он мог обнаружить существование четырех оледенений и двух вулканических эпох.

что если Io является основным источником обогащения Ra красных глин и других осадков и скорость образования этих осадков, около 0,5 см в 1000 лет, то на глубине не более 1 м в этих красных глинах устанавливается радиоактивное равновесие. Например, в красной глине на поверхности было найдено $11 \cdot 10^{-10} \%$ Ra , а в той же красной глине на глубине 246 см — $0,8 \cdot 10^{-10} \%$ Ra .

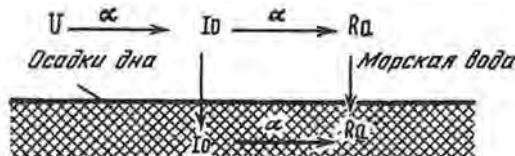


Рис. 18. Равновесия U , Ra и Io в системе донные отложения — морская вода

Другой случай — селективный захват Ra осадками. Известно обогащение Ra и Ba железо-марганцевых конкреций*. Пиго [411] и другие наблюдали увеличение содержания Ra в красной глине параллельно с увеличением содержания в них марганца. Радий, вероятно, частично захватывается, как это хорошо известно, CaCO_3 (и, конечно, BaCO_3), повышая отношение Ra/Ca в карбонатных осадках. Однако взвеси несут мало Ra — 0,3 % всего радия океанической воды. Но красная глина и другие глинистые осадки богаче Ra , чем, например, глобигериновый ил. Поэтому какой-то захват Ra карбонатами осадков идет, но не в той степени, в какой идет осаждение Io . В механизме осаждения Ra , вероятно, значительную роль играют обменные реакции со взвешенными частицами и сорбция Ra^{2+} при участии Ba^{2+} .

Наконец, об осаждении U . Исходя из свойств U^{6+} и солевого состава морской воды, имея в виду, что U^{6+} находится в виде комплекса $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$ нет никаких оснований ожидать химических процессов его интенсивного осаждения. Пиго и др. думали, что U осаждается организмами с их детритом. Но красные глины, например, как сейчас выяснилось, не обогащаются U , и мы не имеем основания поэтому искать каких-либо других процессов осаждения U из толщи океанической воды, кроме достаточно известных. А именно в результате гидролиза $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$ образуются нерастворимые уранаты, которые медленно поступают в донные отложения. В результате мы можем представить схему процессов распределения радиоактивных элементов моря (см. рис. 18). Иными словами, повышение концентрации Ra в пелагене является следствием выпадения из толщи воды Io (вместе с Th), который и является источником Ra .

В табл. 53 мы приводим сводку данных по содержанию долгоживущих радиоактивных элементов в том числе, семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th в океанической воде. Можно рассчитать те количества радиоактивных изотопов, которые могли бы содержаться в океанической воде, если бы не было процессов, нарушающих радиоактивное равновесие (по отношению ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th соответственно).

Все короткоживущие продукты радиоактивного распада рядов ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th ($T/2$ от нескольких долей секунд до десятка лет) находятся в пределах океанической толщи воды в концентрациях, близких к равновесным, так как процессы привноса и увлечения в донные осадки долгоживущих радиоактивных элементов менее длительны, чем их $T/2$. Но, конечно, возможны локальные, ближе не изученные условия в океане, которые могут повлиять на эти равновесные отношения.

* Л.Н. Курбатов считал, что Ra осаждается гидроокисями Fe . При этом в периферических частях конкреции Ra было больше, чем в центре, что дало основание рассчитывать возраст этих конкреций. Известно обычное повышение Ra вместе с Ba в марганцевых рудах.

Таблица 53

Среднее содержание естественных радиоактивных изотопов в океанической воде и в глинистых пелагических осадках океана (по интенсивности излучения выделяются ^{226}Ra , ^{40}K и ^{230}Th)

Изотоп	Содержание в океанической воде			Содержание в глинистых пелагических осадках океана		
	%	кюри/100 г	кюри/100 г $\cdot 10^{12}$	%	кюри/100 г	кюри/100 г $\cdot 10^{12}$
^3T	$5 \cdot 10^{19}$	$4,8 \cdot 10^{-15}$	0,0048	—	—	—
^{10}Be	$1 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{-16}$	0,00014	$1 \cdot 10^{-11}$	—	$2,7 \cdot 10^{-1}$
^{14}C	$3 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	0,014	—	—	—
^{32}Si						
^{40}K	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	32	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-9}$	2000
^{87}Rb	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$3,7 \cdot 10^{-13}$	0,37	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	230
^{226}Ra	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	0,01	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	1500
$^{227}\text{Th} (\text{RaAc})$	$< 7 \cdot 10^{-21}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	0,00022	—	—	—
^{227}Ac	$< 2 \cdot 10^{-20}$	$1,46 \cdot 10^{-18}$	0,00000146	—	—	—
$^{228}\text{Ra} (\text{MsTh}_1)$	$1 \cdot 10^{-18}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	0,00026	—	—	—
$^{228}\text{Th} (\text{RaTh})$	$7 \cdot 10^{-19}$	$5,8 \cdot 10^{-16}$	0,00058	—	—	—
$^{230}\text{Th} (^{230}\text{Th})$	$5 \cdot 10^{-14}$	$9,5 \cdot 10^{-16}$	0,00095	$4 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	7500
^{231}Pa	$5 \cdot 10^{-15}$	$2,26 \cdot 10^{-16}$	0,000226	$3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	140
^{232}Th	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	0,00011	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-10}$	166
^{235}U	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$4,7 \cdot 10^{-15}$	0,0047	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	1,5
^{238}U	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-13}$	0,1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-11}$	34

ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОКЕАНА

Благодаря исследованиям донных отложений с помощью грунтовых трубок, бурению в шельфовой зоне океана и, наконец, благодаря глубокому бурению на океанических островах или в их районах накопилось значительное количество материалов о распределении, количестве и составе осадков дна океана.

Различают три зоны осадков: осадка в области шельфов морей и океанов — на глубинах до 200 м от поверхности воды, затем батинальные осадки от 200 м до глубины 1,5 - 2,0 км и, наконец, собственно пелагические осадки, лежащие глубже 1,5 км.

Донные отложения шельфа представлены терригенными грубозернистыми отсортированными осадками: галечником, песком, илом, перемешанными с органическими осадками. В областях дельт, окраинных морей их мощность может достигать 5 км и более. Площадь, занимаемая шельфами, достигает $30 \cdot 10^9 \text{ км}^2$.

Осадки батинальной области (или субокеанической), захватывающие средиземные и открытые моря, распространены на площади около $100 \cdot 10^6 \text{ км}^2$ и занимают первое место по количеству, которое превосходит в два раза количество всех осадков на суше. В табл. 54 мы приводим данные многих авторов [349, 414 и др.] с незначительными поправками.

Таблица 54
Соотношение количеств осадков различных областей океанов

Тип осадков	Область распространения, $n \cdot 10^6$, км ²	Доля от общей площади океанов, %	Количество осадков $n \cdot 10^{15}$ т
Осадки шельфа	30	8	1005
Осадки батимальные	63	18	
Осадки пелагические	268	74	217
Сумма	361	100	1222

Осадочные породы суши составляют около $480 \cdot 10^{15}$ т, т.е. осадки океана и морей составляют более 70 % всех осадков Земли ($1700 \cdot 10^{15}$ т). Осадки дна океана — глубоководные пелагические осадки — занимают сравнительно большие пространства и относительно невелики по массе. Действительно, средняя мощность всех осадочных пород вообще составляет 600 - 700 м (в океане неконсолидированных пелагических осадков, т.е. содержащих много воды, в среднем около 300 м). Верхние слои пелагических осадков, например, илы Тихого океана, содержат воды:

Глубина слоя	Количество H_2O , %
Поверхностный слой	~80
30 см	~80
100 см и больше	~60

Консолидированные осадки океана имели бы мощность всего ~150 м. Если мы допустим скорость образования осадков в океане около 0,2 см в 1000 лет (см. об этом подробнее в разделе «Скорость образования донных отложений»), то было бы достаточно 100—200 млн лет для образования этих пелагических осадков.

Эта картина размещения осадков по зонам и глубине показывает общий характер выноса материала разрушенных горных пород суши в океан. Мощные осадочные толщи шельфа, открытых и средиземных морей сложены главным образом терригенным или литогенным материалом. По мере того как мы опускаемся все глубже, характер осадков меняется, добавляются материалы биогенного характера, а в пелагических областях терригенный материал, достигающий этих глубин, составляет лишь небольшую долю.

Как мы сейчас увидим, в образовании глубоководных осадков участвуют разнообразнейшие процессы. Напомним кратко способы переноса материала с суши в моря и океаны. Терригенные осадки привносятся реками. Следы выноса реками осадочного материала в океан иногда наблюдаются в виде потоков в верхних слоях океанической воды, например, «чёрных» рек. Больше того, на дне океанов обнаруживаются суспензионные потоки, которые способствуют заполнению глубоких депрессий дна, создавая локальные мощные рыхлые отложения дна. Замечены поверхностные водные размывы дна. Так называемые физиографические карты Хейзена и др. [118] для океанов позволяют видеть по-иному дно океана, чем это было возможно по старым плоским картам. Ежегодно с поверхности испаряется около $4,5 \cdot 10^{14}$ т воды и примерно такое же количество возвращается обратно в океаны. Как мы уже видели, в настоящее время реки мира привносят ежегодно взвешенных частиц $1,3 \cdot 10^{10}$ т и растворенного материала (ионный сброс) $\sim 2,6 \cdot 10^9$ т.

Исключительное значение для скорости образования осадков в океанах имеют размеры дренируемых реками областей суши, относящихся к той или иной акватории. Так, например, реки, несущие осадочный материал в Тихий океан, дренируют $18000 \cdot 10^3$ км² суши, а реки, несущие осадочный материал в Атлантический океан, дренируют область сброса площадью около $67000 \cdot 10^3$ км² (табл. 55). Таким образом, выходит, что скорость отложения в Атлантическом океане благодаря разнице в площади водосбора приблизительно в шесть раз больше на единицу поверхности Атлантического океана, чем Тихого.

Таблица 55
Площади водосбора

Океан	Площадь океана, п·10 ³ км ²	Площадь дренируемой суши (водосбора), п·10 ³ км ²	Отношение площади океана к площади дренируемой суши
Атлантический	98 000	67 000	0,68
Тихий	165 000	18 000	0,11
Индийский	65 500	17 000	0,26
Северный Ледовитый	32 000	14 000	0,44

Терригенный материал привносится в океаны также в результате эрозии берегов от морских волнений и другими путями, например, с помощью ледников и плавающих льдов, которые при таянии сбрасывают терригенный материал, или благодаря выдуванию ветрами — эоловые отложения дна океана. Через атмосферу распространяются вулканические пеплы и газовые эманации, которые вымываются из атмосферы дождями и вообще метеорными осадками в океан. Грандиозное значение в образовании глубоководных осадков играют планктонные и другие организмы моря, которые непосредственно после их гибели не только участвуют в образовании биогенных осадков, но и выполняют роль транспорта для многих веществ, образовавшихся в верхней толще океанической воды.

Таким образом, мы различаем разные способы образования донных отложений.

Пелагические осадки океанов представлены несколькими главными типами. Наиболее распространёнными из них являются: 1) терригенные, 2) кальцит-карбонатные, 3) кремнистые и 4) красная глина.

Распространение осадков представлено на схематической карте (рис. 19), а размеры площадей, ими занятых, в табл. 56.

Наибольшие пространства дна океана покрыты известковым глобигериновым илом, который главным образом состоит из скелетиков известковых планктонных фораминифер Globigerine, Coccolithophoridae и др. Скелет их состоит из CaCO₃ с малым содержанием MgCO₃. Помимо фрагментов скелета фораминифер, в этом иле присутствуют обычно скелетные части и других организмов, но в очень малом количестве. Карбонат кальция составляет при анализе этих илов от 30 до 90 %, остальное представлено глинистым материалом. В зависимости от характера его содержания илы по-разному окрашиваются.

Зоны глобигериновых илов, как и других илов, в океане имеют широтное простираание, что является отражением климатических зон Земли. Однако в Атлантическом океане в силу конфигурации океана, его берегов, имеющих меридиональное направление, картина распространения илов смешанная. Но в центральной части океана расположены пятна глубоководных красных глин, глобигеринового ила.

Таблица 56
Площади, занятые различными типами осадков (млн км²)

Тип осадков	Атлантический океан	Тихий океан	Индийский океан	Всего
Известковые илы				
глобигериновые	40,1	51,9	34,4	126,4
птероподовые	1,5	—	—	1,5
Кремнистые				
диатомовые	4,1	14,4	12,6	31,1
радиоляриевые	—	6,6	0,3	6,9
Красная глина, терригенные и другие осадки	15,9	70,3	16,0	102,2

Другой известковый ил состоит преимущественно из скелетов планктонных Pteropoda, организмов, мало изученных, со скелетом из CaCO_3 . Этот ил занимает очень небольшую полосу в южной котловине Атлантического океана. Помимо остатков скелетов Pteropoda, он также содержит фракции глинистого, песчанистого и других материалов.

Другой тип осадков, тоже преимущественно биогенного происхождения, — кремнистые — занимает значительно меньшие пространства дна океанов, причем кремнистые илы сложены скелетиками либо диатомовых планктонных водорослей, либо кремнистых радиолярий. Диатомовый ил занимает районы холодных вод, приполярных областей. В силу агрессивности холодных вод по отношению к CaCO_3 из-за недосыщения этих вод бикарбонатами и карбонатами Ca планктонные организмы со скелетом из CaCO_3 здесь очень редки. CaCO_3 — осадки, могущие образоваться на дне этих областей, легко растворяются холодными водами с высоким содержанием CO_2 . Их место в планктоне этих областей занимают планктонные организмы с кремнистым скелетом из аморфной кремнекислоты. Эти диатомовые илы содержат от 40 до 90 % SiO_2 . Остальное составляет глинистая фракция, фрагменты известковых скелетов, морских организмов и др.

Радиоляриевый кремнистый ил занимает довольно широкую полосу в Тихом океане вдоль экватора в тропической зоне Северного полушария. Скелеты и фрагменты многочисленных видов кремневых радиолярий составляют массу радиоляриевого ила.

Наиболее глубокие места океана — с глубиной более 5000 м — заняты красной глиной. Она окрашена окислами Fe^{3+} от бурого до красного цвета. Материал, образовавший красную глину, прошел через огромную мощность водного слоя океана. Главная масса глинистого материала слюды — иллит и монтмориллонит. Кстати сказать, фракции этих минералов (приблизительно в 2 мк) из глубоководной красной глины и из прибрежных терригенных глинистых осадков очень сходны. Это имеет большое значение в споре о происхождении этих красных глин — терригенном или вулканическом. По японским авторам — это аллофаны вулканического происхождения. Позже мы вернемся к этому вопросу. В красных глинах, как и в других осадках дна океана, можно найти остатки карбонатных организмов и кремневые скелеты, рыбы косточки, зубы акул и т.п.

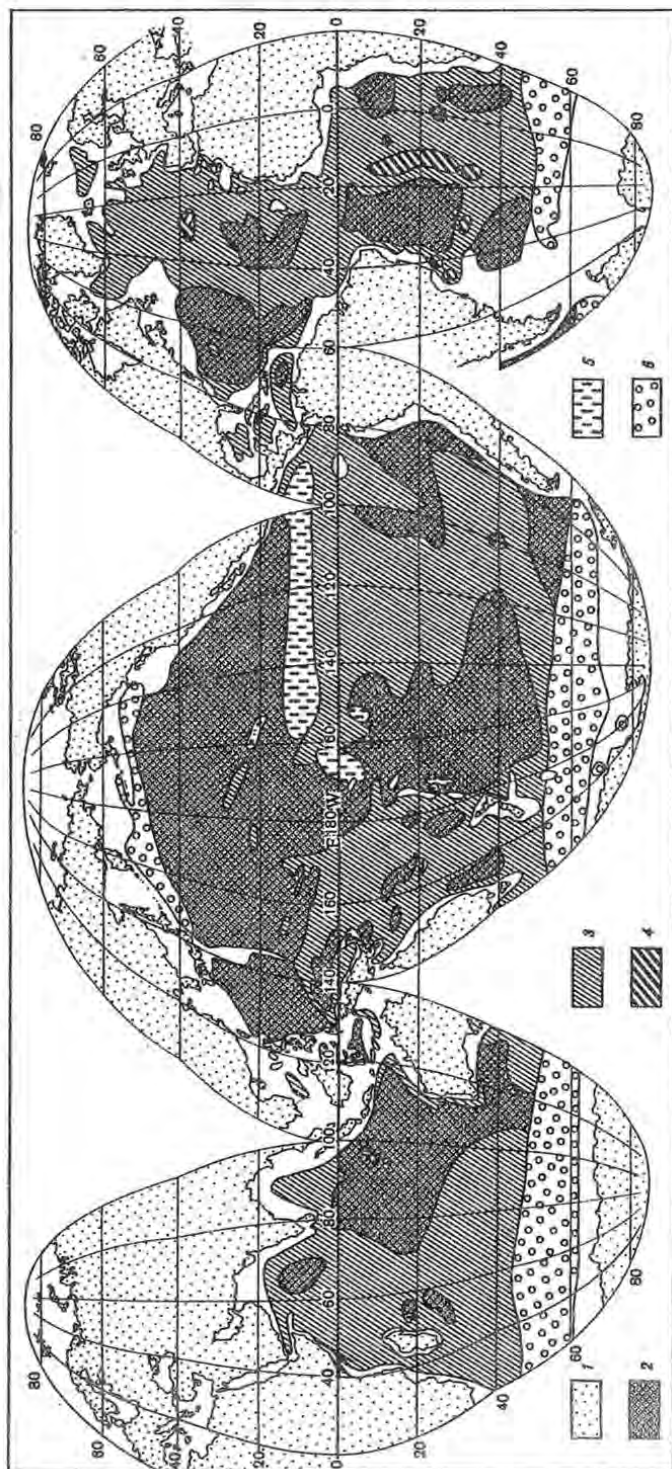


Рис. 19. Распределение различных типов пелагических донных отложений океанов [481]

1 — суша; 2 — терригенные осадки; 3 — красные глины; известковые илы: 4 — глобигериновые, 5 — птероподовый; кремнистые илы: 6 — радиоляриевый, 7 — диатомовый

Терригенных осадков, свойственных мелкоморью, мы здесь не касаемся. Заметим, что осадки окраинных и средиземных морей, океанических шельфов, нередко образуют своеобразные провинции, несущие специфический материал с суши вследствие преимущественного разрушения каких-либо определенных горных пород континентов. В результате в области шельфа возникают, например, россыпи монацита, циркона, касситерита и т.п. или образуются осадки, обогащенные соответственно U, V и другими элементами.

Следовательно, рыхлые донные отложения океана образуются смешением материала разнообразного происхождения, особенно глинистые отложения — пелагическая красная глина и др. Более монотонный характер в этом отношении имеют отложения, образующиеся за счёт главным образом скелетных частей планктонных организмов, — диатомовые, глобигериновые и другие аналогичные илы (помимо их глинистой фракции). Наибольшую сложность при изучении отложений представляют глинистые отложения океана. Можно заранее сказать, что в их образовании принимают участие материалы самых разнообразных источников и способов образования. Тонкие взвеси, состоящие из алюмосиликатного вещества, в значительной мере привнесены с континента. Они литогенного характера. Причем, возможно, многие взвеси, не задерживаясь в толще воды, непосредственно поступают в донные отложения. Далее, значительный пай принадлежит материалу, образовавшемуся в самой толще океанической воды, например, твердым осадкам солей, аутигенным минералам, подобным фторапатиту, цеолитам, CaCO_3 и MgCO_3 и др., т.е. материалу гидрогенного происхождения или захороненному в виде грунтов в результате процессов подводного выветривания, гальмиролиза и т.п. Затем значительное место принадлежит биогенным осадкам, содержащим и органическое вещество и неорганическое — части скелетов организмов. К ним относятся донные отложения, занимающие значительные площади. Далее следует материал вулканогенного происхождения, возникший как при континентальном, так и при подводном вулканизме — пепел, куски лавы и т.п., а затем космогенный материал — металлические шарики из сплава Fe + Ni и др.* Наконец, начинает сказываться на геохимии океана, в частности на составе осадков, и человеческая культура. В результате сжигания угля привносится S, CO_2 , в результате использования соединений в индустрии привносится Pb из выхлопных газов и т.п., о чём мы уже упомянули выше. Установить пай каждого типа осадков — значит рассказать всю историю океана. Вместе с тем бывает трудно отличить гидрогенный характер осадка от биогенного и т.п.

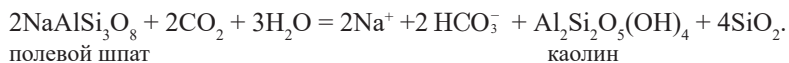
Основные черты минерального состава пелагических осадков

В пелагических илах можно различить фракции алюмосиликатов и силикатов, окисей, карбонатов, сульфатов, сульфидов, фосфатов, органического вещества и других соединений разного происхождения.

Все илы, известковые или кремнистые и тем более глубоководные красные глины, по преимуществу содержат значительную фракцию глинистых минералов, очень мелкозернистых, размеров в микроны и доли микрона. Под гидростатическим давлением до 1000 атм в донных пелагических отложениях идут процессы подводного разрушения, отличные от континентального выветривания пород. Многие превращения не изучены. Синтезируются новые аутигенные минералы. На фоне полевошпатовых минералов терригенного происхождения массу глубоководных илов в этом смысле представляют слюды — иллит (или гидромусковит), монтмориллонит, нонтронит, хлорит, палагонит, турмалин. Монтмориллонит, по-видимо-

* В илах океана обнаружены микротектиты.

му, образуется в результате разрушения вулканогенного стекла. Известна, однако, возможность образования его из окислов SiO_2 и Al_2O_3 в присутствии Mg^{2+} . Здесь не образуется каолин, который превалирует иногда в прибрежных глинистых осадках и морях, возникая по реакции



Постоянно обнаруживаются новые аутигенные минералы: филлипсит — Na-цеолит, реже глауконит (который чаще встречается в осадках морей и батимальных осадках океанов), гиббсит (гидрагиллит), палагонит и др. Глинистые осадки, образующиеся при разрушении алюмосиликатов горных пород, хорошо сорбируют ионы, в частности, тяжелых металлов из раствора океанической воды.

Постоянно отмечаются минералы окиси Fe и Mn, магнетит*, а марганцевые конкреции занимают около 10 % всей площади Тихого океана. Отношение Fe/Mn в Mn-конкрециях различно. Мы позже к ним вернемся. Встречающиеся в осадках дна океана анатаз, рутил, по-видимому, не вулканического происхождения. Помимо CaCO_3 с различным количеством MgCO_3 , содержание которого велико — в виде скелетов или фрагментов планктонных организмов, особенно в известковых илах, глобигериновом и птероподовом, встречаются вместе с кальцитом и арагонитом скелетного вещества организмов и другие карбонаты — доломит, брейнерит золотого происхождения.

Диатомовые планктонные водоросли, кремниевые радиолярии, силикофлагелляты, спикулы губок и другие остатки кремнистых организмов составляют главную массу диатомового или соответственно радиоляриевого ила. Аморфная $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяется в иловых водах, и содержание растворенной SiO_2 с глубиной в илах увеличивается [13, 112].

С другой стороны, в пелагических осадках всегда наблюдаются кварц золотого происхождения, вулканические пемза и пепел. В донных отложениях Тихого и других океанов содержание вулканического материала ориентировочно оценивается до 10—15 %. Фосфаты присутствуют во всех типах пелагических осадков и, прежде всего, в виде частей скелета рыб, зубов, отолитов морских беспозвоночных и т.п. Вместе с тем возникают новые минералы — фосфаты или апатиты. Наиболее распространенным является франколит — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3}$. По-видимому, среди организмов, населяющих океаны и моря, нет скелетов из полного фторапатита, а может быть, и вообще из апатита, который бы в какой-то мере содержал F. Франколит — неполный фторапатит — образуется в результате обмена F с молекулой апатита. Известно, что фосфаты, апатиты скелетов предварительно переходят в условиях пелагических осадков океана в раствор. Фосфаты илов иногда содержат заметное количество Fe и других тяжелых металлов.

Из сульфатов было обнаружено нахождение в илах, во-первых, BaSO_4 , который иногда собирается в значительных количествах и образует пелагическую провинцию, например, на дне Тихого океана. Затем был найден в пелагических осадках целестобарит аутигенного происхождения, содержащий BaSO_4 (и повышенные количества Ra). Все эти и многие другие минералы (более редкие) находятся в осадках дна всех океанов.

* Магнетит встречается в зубах современного хитона (Polyplacophora) [365].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕЛАГИЧЕСКИХ ИЛОВ

Распределение отдельных элементов и их соединений (в частности, более редких), особенно в донных терригенных отложениях, в окраинных морях, неглубоких осадках, нередко очень неравномерно, и разброс данных достигает значительной величины. Это объясняется выносом с берега материала различного минерального и химического состава, который в виде грубых взвесей, коллоидов оседает недалеко от берега в шельфовой или батимальной зонах морей или океанов, образуя ореолы тех или иных веществ. Так, например, известно относительно высокое содержание Se в илах вдоль берегов Калифорнии или Au в донных отложениях морей и океана вдоль восточного побережья Евразии, что связано с дренированием рекми областей золотоносных районов, в частности Дальнего Востока и Восточной Сибири. Высокое содержание U обнаруживается у берегов Скандинавии, например, в Балтийском море и его заливах из-за разрушения материкового гранита. Вокруг Гавайских островов илы богаты Ti, Cr, Ni из-за разрушения на островах основных и ультраосновных пород, которые богаты этими элементами и т.д.

Многие россыпи из наиболее устойчивых в биосфере минералов, как монацит, циркон, рутил и др., нередко образуют узкие полосы вдоль берегов морей или океанов в области шельфа и батимальных глубин и представляют практический интерес. Далее выявляется некоторое своеобразие в распределении элементов, и прежде всего большинства тяжелых металлов, в центральных и периферических областях окраинных (и средиземных) морей. Если не принимать во внимание селективный вынос некоторых материалов в осадки, о котором только что шла речь, то можно заметить более низкое в среднем содержание этих элементов в центральных областях морей в их тонких глинистых осадках, чем у берегов в обломочном материале чисто литогенного генезиса. Это объясняется тем, что грубые осадки отложились вблизи берега и устьев рек, а тонкие осадки питаются в значительной мере биогенным и гидrogenным материалом, оседающим из толщи морской воды (табл. 57).

Таблица 57
Содержание тяжелых металлов в глинистых осадках
центральных областей морей и океанов, %

Море, океан	Fe	Ti	Ni	Co	Cu	Cr	V	Mn	Mo	Литература
Чёрное	3,68		0,0007	0,0012	0,003	0,0084	0,0098	0,055	—	[42]
Охотское	1,50	0,2					0,009	0,1	$7 \cdot 10^{-5}$	[80]
Баренцево								0,065		[80]
Каспийское	1,62									[80]
Карское								0,072		[80]
Гренландское								0,552		[80]
Белое								0,061		[80]
Полярный бассейн								0,806		[80]
Балтийское								0,042		[80]
Тихий океан (красные и голубые глины)	6,5	0,73	0,032	0,016	0,074	0,0093	0,095	1,25	0,0045	[258]
Атлантический океан (глины)		0,51	0,014	0,0038	0,013	0,0086	0,014	0,40	0,0009	[530]

Пелагические илы океанов различаются по составу в зависимости от типа ила (табл. 58, 59). Илы глинистые — красный, серый — богаче иных типов илов по содержанию Fe, Al, тяжёлых металлов — Ni, Co и др., они сравнительно богаче щелочами. Известковые илы содержат большие количества CaCO_3 и карбонаты Sr, Ba, редких земель и др. Наконец, кремнистые илы, исключительно богатые SiO_2 , характеризуются сравнительно высоким содержанием Fe и ряда других металлов. Однако в пределах одного и того же типа или наблюдается известная флуктуация состава. Достаточно напомнить о различии в составе пелагических глинистых илов Тихого, Атлантического и Индийского океанов. Мы уже говорили, что области дренирования реками, несущими материал в Тихий океан, по отношению к площади океана значительно меньше, чем для Атлантического океана, и в связи с этим скорость отложения в Атлантическом океане приблизительно в шесть раз выше на единицу поверхности океана. Поэтому пай собственно терригенного материала на дне в Атлантическом океане больше, чем в Тихом океане. Благодаря этому в Тихом океане идет селективное обогащение тяжелыми металлами и другими элементами пелагических глинистых отложений (табл. 60).

Эти же представления можно распространить и на другие типы илов, поскольку в каждом из них имеется глинистая фракция (известковый — обычно ~35 % глинистой фракции; кремнистый — 10 % глинистой фракции).

Представляется интересным сравнить средние составы пелагических илов океанов с донными отложениями морей и пресноводных водоемов и, наконец, со средними составами осадочных пород в целом (табл. 61).

Таблица 58
Химический состав пелагических илов разных типов

Компонент	Известковые илы	Кремнистые илы	Пелагические илы	Компонент	Известковые илы	Кремнистые илы	Пелагические илы
Макроэлементы				Микроэлементы			
SiO_2	26,96	63,91	55,34	Sr	0,111	0,0230	0,045
TiO_2	0,38	0,65	0,84	Ba	0,136	0,105	0,200
Al_2O_3	7,97	13,30	17,48	Cu	0,0338	0,0370	0,040
Fe_2O_3	3,0	5,66	7,04	Pb	0,0150	0,0180	0,0075
FeO	0,87	0,67	1,13	Co	0,0091	0,020	0,010
MnO	0,33	0,50	0,48	Ni	0,0232	0,033	0,030
CaO	0,30	0,75	0,93	Ga	0,0012	0,0018	0,0020
MgO	1,29	1,95	3,42	La	0,01	0,0080	0,0090
Na_2O	0,80	0,94	1,53	Sn	0,0018	0,0012	0,0020
K_2O	1,48	1,90	3,26	Ge	0,00012	—	0,00025
P_2O_5	0,15	0,27	0,14	Zr	0,014	0,017	0,0126
H_2O	3,91	7,13	6,54	Hf	0,0003	—	0,0006
CaCO_3	50,09	1,09	0,79	V	0,030	0,046	0,0390
MgCO_3	2,16	1,04	0,83	Cr	0,0051	0,0097	0,0055
				Mo	0,0020	0,0038	0,0017

Таблица 59
Химический состав пелагических глин, % (макроэлементы)

Компо- нент	51 анализ красных глин [467]	35 анализов пелагических глин Тихого океана [258]	300 анализов пелагических глин Тихого океана	102 анализа пелагических глин Атланти- ческого океана	47 анализов пелагических глин Индийского океана
			[355]		
SiO ₂	58,6	49,2	56,5	55,3	52,8
TiO ₂	1,1	1,2	0,64	0,86	0,83
Al ₂ O ₃	17,2	17,4	15,6	17,1	17,0
Fe ₂ O ₃ *	10,3	9,3	8,2	7,2	7,7
MnO ₂	1,3	2,0	3,4	0,48	0,52
MgO	3,6	3,5	3,4	2,3	4,4
CaO	2,1	4,6	0,86	0,61	0,70
K ₂ O	3,1	3,0	2,5	2,5	3,1
Na ₂ O	2,2	5,4	1,7	1,1	1,0

* Сумма Fe₂O₃ и FeO.

Таблица 60
Химический состав пелагических илов (глин), % (микроэлементы)

Элемент	51 анализ красных глин, [467]	35 анализов пелагических осадков Тихого океана, [258]	Пелагические осадки Тихого океана, [531]	300 анализов пелагических осадков Тихого океана, [355]	18 анализов пелагических осадков Атлантического океана, [530]	102 анализа пелагических осадков Атлантиче- ского океана	47 анализов пелагических осадков Индийского океана
						[355]	
Ti	0,63	0,73	0,46	0,34	0,51	0,49	0,425
V	0,024	0,023	0,013	0,011	0,014	0,012	0,0081
Cr	0,0082	0,0093	0,0078	0,0049	0,0086	0,0064	0,0072
Mn	0,82	1,25	0,94	1,8	0,040	0,18	0,270
Fe	7,2	6,5	6,5	5,15	5,7	5,02	5,37
Co	} 0,039	0,016	0,011	0,0240	0,0038	0,0027	0,0036
Ni		0,032	0,03	0,310	0,014	0,0059	0,010
Sc	—	0,0025	0,0025	—	0,0013		
Cu	0,024	0,074	0,040	—	0,013		
Zn	0,005	—	0,020	—	0,013		
Ga	—	0,0019	0,0019	—	0,0021		

Таблица 60 (окончание)

Элемент	51 анализ красных глин, [467]	35 анализов пелагических осадков Тихого океана, [258]	Пелагические осадки Тихого океана, [531]	300 анализов пелагических осадков Тихого океана, [355]	18 анализов пелагических осадков Атлантического океана, [530]	102 анализа пелагических осадков Атлантичес- кого океана	47 анализов пелагических осадков Индийского океана
						[355]	
Rb	—	—	0,011	—	0,012		
Sr	0,05	0,071	0,02*	—	0,012		
Y	—	0,015	0,015	—	0,0029		
Zr	—	0,018	0,016	—	0,013		
Mo	Следы	0,0045	0,0046	—	0,0009		
Ba	0,2	0,39	0,40	—	0,070		
La	—	0,014	0,015	—	0,098		
Pb	0,008	0,015	0,011	—	0,0045		
Ag	0,001	—	—	—	—		
B	—	0,03	—	0,0130	—		

* На навеску без CaCO_3 .

Таблица 61

Распространенность элементов в осадках континентов, морей и океанов, %

Компо- нент	Осадки пресных озер (15 озер)*	Осадочные породы (средние) (глины и сланцы)**	Глинистые осадки морей***	Пелагические глинистые осадки океанов (Тихий и Атлантический)****
1	2	3	4	5

Макроэлементы

SiO_2	57,29	51,3	—	56,5
TiO_2	0,94	0,72	—	0,64
Al_2O_3	21,24	18,0	—	15,6
Fe_2O_3	0,00	4,75	—	8,2
MnO	0,12	0,09	0,065	3,4
CaO	0,31	3,50	—	3,4
MgO	1,73	2,30	—	0,86
Na_2O	0,21	0,89	—	1,7
K_2O	3,53	2,75	—	2,5
P_2O_5	0,17	0,17	—	0,15

Таблица 61 (продолжение)

Компо- нент	Осадки пресных озер (15 озер)*	Осадочные породы (средние) (глины и сланцы)**	Глинистые осадки морей***	Пелагические глинистые осадки океанов (Тихий и Атлантический)****
1	2	3	4	5
Микроэлементы				
Li	0,0092	0,006	—	0,005
Rb	—	0,02	—	0,012
Cs	—	0,0012	—	0,001
Be	—	0,0003	—	—
Sr	0,0205	0,045	0,01	0,012
Ba	—	0,080	—	0,070
B	0,0044	0,010	—	0,013
C	—	1,0	—	—
N	—	0,06	—	—
S	0,15	0,30	—	—
Ni	—	0,0095	0,0058	0,014
Co	—	0,002	0,001	0,0038
Cu	—	0,0057	0,003	0,013
Zn	—	0,008	—	0,013
V	—	0,013	0,008	0,014
Cr	<0,010	0,01	0,0083	0,0086*****
Mo	—	0,0002	0,0015	0,0009
Pb	—	0,002	—	0,0045
Sn	—	0,001	—	—
Hg	—	0,00009	—	—
Au	—	0,0000001	—	—
Zr	—	0,02	—	—
Hf	—	0,0006	—	0,013
Nb	—	0,002	—	—
Ta	—	0,0003	—	—
TR	—	—	—	—
Ga	0,0017	0,003	—	0,0021
In	—	0,000005	—	0,000007
Tl	—	0,0001	—	0,0001

Таблица 61 (окончание)

Компо- нент	Осадки пресных озер (15 озер)*	Осадочные породы (средние) (глины и сланцы)**	Глинистые осадки морей***	Пелагические глинистые осадки океанов (Тихий и Атлантический)****
1	2	3	4	5
Ge	—	0,0002	—	0,0002
Sc	—	0,001	—	0,0013
U	—	0,00032	0,00028	—
Th	—	0,0011	—	—
Ra	—	—	—	—
As	—	0,00066	—	0,001
Se	—	0,00006	—	0,0001
Te	—	0,000001	—	—
Cl	—	0,016	—	—
Br	—	0,0006	—	—
I	—	0,0001	—	—
F	0,0642	0,05	—	0,08
Y	—	0,003	—	0,0029

* По Кейту, Дигенсу [329].

** По А.П. Виноградову [29].

*** По Г.Н. Батурину, М.А. Глаголевой и др., Чёрное море.

**** По разным авторам; см. текст этого раздела и табл. 57—60.

***** По Кейту ещё меньше — 0,0062 % Cr.

Внимательное изучение этих данных показывает общую тенденцию в распределении отдельных элементов в разных осадках. Тяжелые металлы, ферриды — Fe, Mn, Ni, Co, а также Cu, Zn, Pb и др., явно показывают тенденцию к резкому обогащению ими пелагических илов океанов. Совершенно та же тенденция характерна для элементов, основным источником которых были вулканические эманации — F, Cl, Br, I, Se, Te, As, В. Можно указать на отдельные элементы, преимущественно накапливающиеся в пелагических илах океанов. С другой стороны, видно, что для хрома, да и ряда других элементов, имеет место обратная тенденция — накопление преимущественно в пресноводных, а не морских бассейнах и т.д.

Остановимся теперь на геохимии отдельных элементов, поскольку это связано с их поведением в океане. Отчасти выше мы уже останавливали внимание на процессах образования донных отложений и геохимическом поведении в этих процессах отдельных элементов. Поэтому я буду очень краток.

Галогениды. Cl и в известной мере Br не обогащают твердой фазы пелагических осадков. I и F входят в соединения твердой фазы осадков, но по разным причинам. Отчасти мы уже об этом говорили. Концентрация I осадками зависит от двух главных факторов — содержания органического вещества и содержания тонкой фракции ила. Поэтому в глинистых осадках вообще I больше, чем, напри-

мер, в изверженных породах. Огромное накопление I отмечается главным образом в открытых и внутренних морях, на дне которых много органического детрита (см. табл. 61).

Что касается F, то максимум его содержания также приходится на глинистые илы, например, красные глины, где в среднем находится около 500 г/т F и больше. С глубиной в этих илах количество F растёт (на глубине 7 м до 1500 г/т и т.д.). Меньше обнаруживается F в глобигериновом иле — около 300 г/т. Илы Тихого океана несколько богаче F, чем илы других океанов. Влияние на содержание F оказывает нахождение в илах фосфатов, апатита. Существует корреляция между содержанием в илах P_2O_5 и F: филиппсит, кости рыб, раковины морских организмов, содержащие фосфаты (некоторые брахиоподы), — все они содержат значительные количества F. В процессе диагенеза в молекуле апатита происходит замена OH, O, CO_2 , Cl и т.п. на F, т.е. образуется более прочная в условиях биосферы молекула.

Бора в океанических илах содержится всегда больше, чем в пресноводных, так, например, по данным Ландергринга [355], который за последние годы проводил систематические определения В в пелагических илах океанов, среднее содержание В из 504 определений составляет 430 г/т B_2O_3 или 0,013 % В на сухой ил. Причем для пелагических осадков Тихого океана (384 опр.) — 430 г/т B_2O_3 , для Индийского океана (46 опр.) — 370 г/т B_2O_3 и Атлантического океана (38 опр.) — 420 г/т B_2O_3 . Другие данные приведены в табл. 61. В то же время в кристаллических горных породах B_2O_3 содержится около $2 \cdot 10^{-3}$ %, а в пресноводных осадках — $5 \cdot 10^{-3}$ %. Общая масса В, находящегося в пелагических и батиметрических осадках океанов, в несколько раз превышает количество В, образовавшегося в результате процессов выветривания на континенте. Нам уже известно, что основной источник В в океане и, следовательно, в илах — вулканические эманации.

Анализы двухметровых колонок пелагического ила Тихого, Атлантического и Индийского океанов показали равномерное распределение В по всей колонке без какой-либо тенденции к изменению. В то же время Ландергринг [355] показал, что количество В в илах находится в линейной зависимости от количества тонкой фракции, т.е. отвечает распределению адсорбционных изотерм, как мы наблюдали для I и других элементов:

Размер частиц, мк	B_2O_3 , г/т	Размер частиц, мк	B_2O_3 , г/т
490—250	62	60—30	137
250—120	98	30—15	134
120—60	133	15	153

Это несколько расходится с мнением Хардера [273] и других исследователей о химической фиксации В при образовании аутигенных минералов, например иллита, в координации с О и F в слюдах. Но, может быть, имеют место оба процесса, так как принципиально они не исключают друг друга. Во всяком случае В плохо извлекается из илов.

Сера, селен, теллур, мышьяк. Глубоководные донные отложения не образуют восстановительных зон. Поэтому сера находится здесь в виде сульфатов (главным образом в растворе иловой воды). Восстановленной серы нет. В 68 пробах донных пелагических осадков северной части Тихого океана Э.А. Остроумов и И.И. Волков [77] нашли 0,8 % С и 0,02 % S (сульфаты + сульфиды). Только в восстановительных донных областях морей, заливов с малой вентиляцией толщи воды кислородом и привносом больших количеств органического детрита возникают

подводные зоны, где SO_4^{2-} восстанавливаются в результате биохимических процессов, образуя сульфиды (Fe и других металлов), элементную серу, гидротроилит, серу органических соединений и др. (см. у Э.А. Остроумова). Мы привели пример подобной зоны — Чёрное море (см. рис. 8). Восстановление SO_4 может идти и без участия организмов (при помощи органических восстанавливающих соединений). Однако, как показал термодинамический расчёт, кинетика восстановления в этом случае очень медленная.

Среднее содержание Se в илах 1 г/т, т.е. очень высокое. Были исследованы главным образом илы морей Берингова моря, Северного Ледовитого океана, Карибского моря, Калифорнии и северной части Атлантического океана (около Новой Шотландии) [538]. Содержание Se иногда повышается до 5 г/т, а чаще ниже 1 г/т. Форма состояния Se в илах неизвестна. Теллур в заметных количествах накапливается в марганцевых конкрециях. Других наблюдений для Те неизвестно.

В пелагических илах также накапливается и As. Его среднее содержание в глубоководных илах около 10 г/т, т.е. на полпорядка выше содержания As в изверженных горных породах.

Щелочные элементы. Содержание K_2O в пелагических илах варьирует обычно от 2,5 до 3,5 %. Содержание Na_2O заметно меньше, если ил хорошо отделён от придонной (или захороненной воды), обычно от 1,5 до 2,5 %. Таким образом, отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ в пелагических илах около 1,5, как и в других осадочных породах, например, глинах, тогда как изверженные горные породы, источники этих осадков, имеют обратное отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ — преобладает Na_2O *:

$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$		$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	
Пелагические глины	1,5	Базальты	0,35
Среднее из всех глин	1,6	Диориты	0,42
Ледниковые глины	1,3	Граниты	0,85

Изменения связаны с двумя процессами — потерей Na^+ , который легко переходит, как известно, в растворы, и сорбцией K^+ минералами, такими, как гидрослюда, и закреплении K^+ в их решетках (особенно при образовании аутигенных минералов).

Среднее содержание Li ($5 \cdot 10^{-3}$), Rb ($1-4 \cdot 10^{-2}$ %), Cs ($1 \cdot 10^{-3}$ %) и K (2,5 %) в пелагических илах (в том числе и красных глинах) близко или одинаково с их содержанием в средних осадках континента и кристаллических горных породах. Исключение составляет содержание Na. Содержание Na, как мы видели, значительно ниже содержания K в пелагических илах. Оно одинаково с содержанием Na в осадочных породах континентов, так как Na теряется с водами при выветривании пород и его содержание становится в 2—3 раза меньше, чем в кристаллических горных породах.

Огромная роль в распределении кальция в пелагических илах принадлежит планктонным организмам — фораминиферам, кокколитофоридам, птероподам и другим видам. Так как скелет их состоит в большинстве случаев из кальцита, то пелагические отложения биогенного характера — известковые илы — содержат CaCO_3 с малым содержанием MgCO_3 — около 1,5 %.

Известковые илы распространены до глубины 1000 м, а затем они медленно растворяются холодными водами, обогащенными CO_2 . Однако раковинки фораминифер при опускании на дно мало подвергаются растворению. Их предохраняют от этого

* Среднее отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ для Русской платформы составляет 3,0.

содержащиеся в них органические вещества. Заметное растворение происходит уже в пелагических илах (например, в красных глинах) (см. состав глин, табл. 61).

Весьма вероятно, что в процессе эволюции океана состав зоопланктона изменялся, но геохимическая функция этих организмов сохранялась. Не исключено и изменение отношения Ca/Mg в древних осадках, подобное тому, которое мы наблюдали для морей эпейрогенических областей. Помимо $\text{CaCO}_3(+\text{MgCO}_3)$, в осадках имеется Са, находящийся либо в кристаллических решетках полевошпатовых и слюдяных минералов, либо в виде обменного Са, особенно в глинистых пелагических илах. Полагают, что здесь Na обменивается на этот Са, и обменный Са составляет около 10 % от его валового количества. Равновесие Ca/Na в илах и иловой воде, как мы уже отмечали, имеет значение для изучения эволюции солевого состава воды морей.

Скорость отложения CaCO_3 считают очень высокой — до 1 г/см^2 в 1000 лет (т.е. в 3—4 раза выше скорости отложения пелагической глины). Если бы этот процесс шел с подобной скоростью, то через сто-двести миллионов лет все континенты лежали бы на дне океана. Однако это не так, и к скорости осадкообразования мы вернемся ниже.

Несколько слов об известковых осадках, или известковых илах. CaCO_3 захватывает селективно некоторые химические элементы — прежде всего Sr, Ba, Ra и др. Максимальное содержание стронция достигается в известковых илах. Его количество растёт, если известковые скелеты организмов содержат арагонит. В глинистых и кремнистых илах Sr в 2—5 раз меньше, но не пропорционально уменьшению в них содержания Са. Как мы уже видели, при выпадении CaCO_3 (MgCO_3) Sr^{2+} из океанического раствора захватывается не пропорционально содержанию в нём Ca^{2+} , а меньше. Благодаря этому Sr накапливается относительно Са в океаническом растворе. Но тогда и осадки разного возраста должны иметь различную тенденцию по содержанию в них Sr. Это требует изучения.

Содержание Ba одинаково высоко во всех типах осадков и не коррелируется с содержанием CaCO_3 . Наоборот, было открыто накопление BaSO_4 на огромных площадях в области пелагических осадков в районах Тихого и Атлантического океанов (Аррениус, Гольдберг, Турекьян и др.) (рис. 20). Эти области отличаются большой продукцией органического вещества, быстрым разложением его и отложением на дне. В этом многие авторы видят условия образования стяжений BaSO_4 . Нужно отметить, что Ba заметно больше, чем Sr, во всех илах и емкость гидратов окисей Fe и Mn по отношению к Ba^{2+} больше, чем к Ca^{2+} . Ba был обнаружен в аутигенных цеолитах.

Концентрация Ba коррелируется в какой-то степени и с высоким содержанием TiO_2 в пелагических илах (в области течения Кромвеля и др.). Из других элементов в известковых илах повышено содержание рзэ.

Содержание редких земель повышается уже в придонных слоях воды океана. Пелагические илы содержат в сумме РЗЭ в 3—5 раз больше, чем, например, осадки на континентах.

В известковых илах и морских известняках рзэ находятся, по-видимому в *terra rossa*.

На миграционную способность РЗЭ указывает их концентрация в различных фосфатах и апатитах пелагических осадков. В частности, в аутигенном минерале филлипсита обнаруживается до 1 % РЗЭ. Но и все другие фосфаты, например, остатки костей рыб и т.п., содержат повышенные количества РЗЭ. Очевидно, обогащение апатита костей рыб рзэ происходит в процессе диагенеза. Отмечается нарушение спектра рзэ. Наконец, повышенное количество РЗЭ открывается и в железомарганцевых конкрециях.

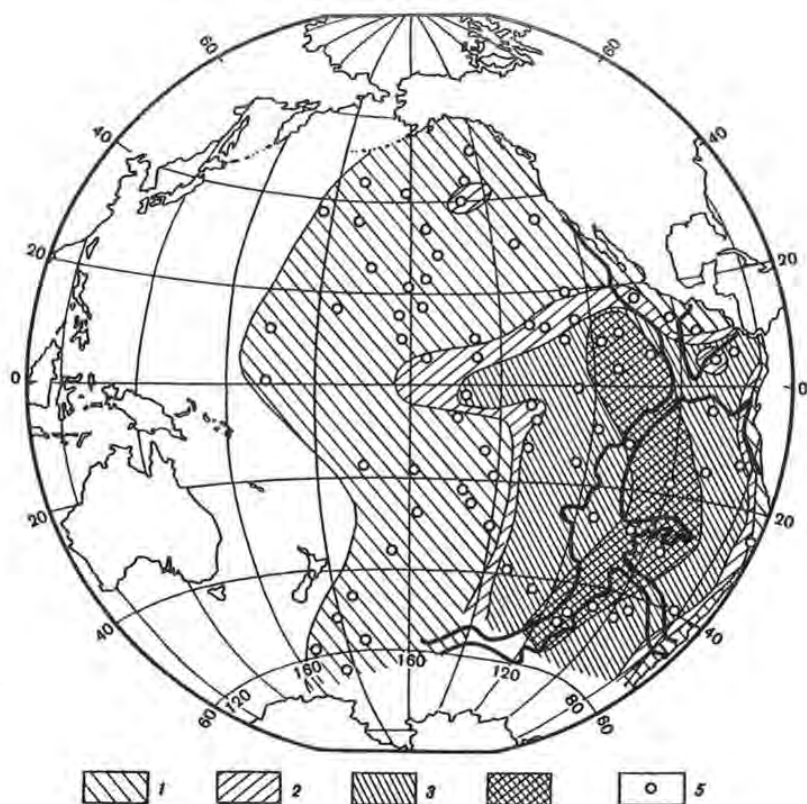


Рис. 20. Распределение барита (в расчете на свободный от карбонатов ил) в поверхностных осадках Тихого океана [130]

1-4 — содержание (в %): 1 — меньше 1, 2 — 1-2, 3 — 2-4, 4 — больше 4; 5 — места взятия проб

Геохимия рзэ в пелагических осадках дна океанов ещё далеко не изучена.

Превращения, которые претерпевают кремнезем, силикаты и алюмосиликаты в пелагических илах, сложные и далеко не изученные. В кремнистых илах максимально содержание Si за счет $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — аморфного кремнезема, опала, скелетов диатомовых или радиолярий (см. табл. 58). Во всех илах имеется аморфная растворимая $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ее количество заметно увеличивается с глубиной ила. С.В. Бруевич [12] в придонной воде Тихого океана находил около 3 мг/л Si, а в грунтовых растворах — 15 мг/л Si. На больших глубинах отсутствуют кремнистые илы. Какая-то часть $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образовалась за счёт растворения и разрушения алюмосиликатов, вулканического стекла и т.п. Опыты Гаррелса [245] показали заметное растворение и переход SiO_3 в раствор, например, из монтмориллонита, хлорита, иллита.

Во всех типах осадков наблюдаются мелкие зерна кварца эолового происхождения, особенно в северной половине Тихого океана и вблизи берегов Канады (рис. 21).

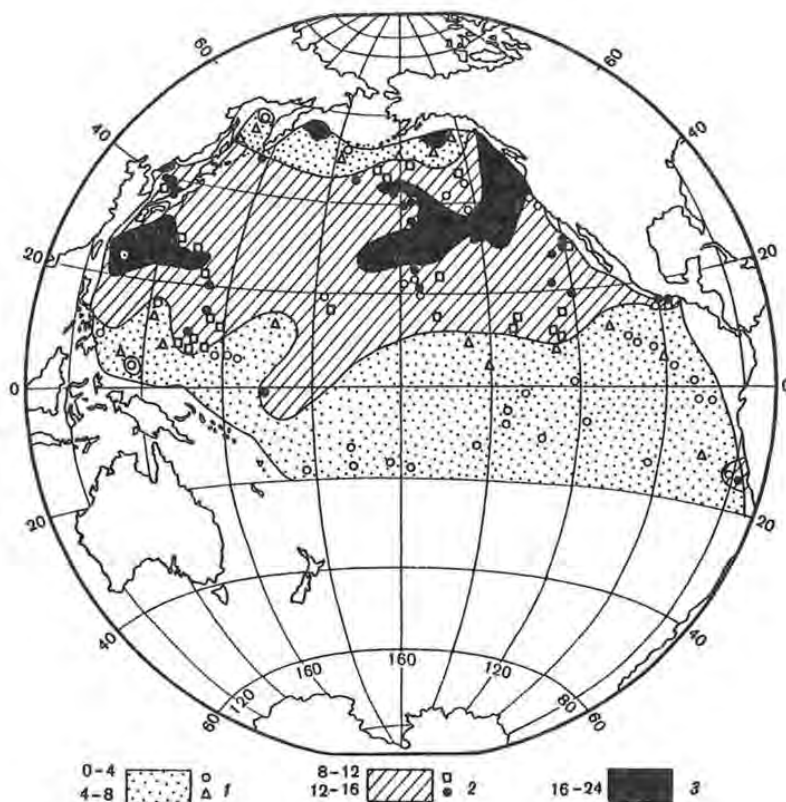


Рис. 21. Распределение кварца в донных отложениях Тихого океана (в %) (по Рексу, см. [258])

Основная масса алюминия в глубоководных илах находится в тонко истертых алюмосиликатах — полевых шпатах, слюдах — иллите, монтмориллоните, каолине и др. Отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в глубоководной глине колеблется от 3,0 до 3,5, т.е. отвечает отношению $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в наземных осадочных породах — глинах и др. С другой стороны, в результате гидролиза глин какое-то количество Al с континента (особенно областей вулканических, богатых H_2SO_4) переходит в океан в виде свободного гидрата $\text{Al}(\text{OH})_3$. В пределах pH 4—9 $\text{Al}(\text{OH})_3$ нерастворим. Нам не известны попытки определения обменного Al в илах морей. Но вместе с тем известно нахождение в илах глубоководных осадков гидрагиллита (гиббсита) — $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Далее интересно заметить, что в пелагических осадках содержание аналогов алюминия и галлия несколько ниже, чем в осадках пресноводных водоёмов, и, как мы видели, отношение Al/Ga в океанической воде заметно изменено (~300) по сравнению с подобным же отношением в горных породах (~4000). Между тем отношение Al/Ga в пелагических илах и горных породах континента идентично. Возникает вопрос — то ли идет накопление Ga в большей степени, чем Al, в силу лучшей растворимости его соединений, то ли мы занижаем среднее содержание в океанической воде Al или, наконец, неверны все определения Ga.

Интересно распределение титана и циркония в океанических отложениях.

В общем содержание Ti и Zr в пелагических осадках океанов одинаково или не превышает более чем в 1,5 раза содержание их в осадках пресноводных и мелких морей. Распределение этих элементов в пелагических осадках очень равномерно. Обычно в пелагических осадках $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ около 10. Тот же характер носит распределение в осадках и ряда других элементов — Ga, Sc. Это значит, что способ их поступления в осадки один и тот же. Окиси Ti и Zr в морской воде нерастворимы. Ни тот, ни другой не образует соединений, хорошо растворяющихся в H_2O . При анализе донных отложений окиси Ti, Zr (Th, Nb) остаются в нерастворимом остатке. Нет организмов*, которые бы их концентрировали. Это либо продукты транспортировки непосредственно с континента (указывая преимущественно на основной характер выветривающихся пород), либо продукты разрушения основных эффузивов, возникших на дне океана в результате вулканической деятельности.

Обращают внимание на связь содержания TiO_2 и Fe_2O_3 в красных глинах. Эта зависимость имеет линейный характер. К этому важно добавить, что отмечается связь с нахождением TiO_2 и BaSO_4 (см. дальше).

Ti и Zr, их соединения входят в типичные литогенные осадки.

Однако нужно заметить, особенно в отношении Zr, что содержание его иногда заметно выше в аутигенных минералах, например, в фосфатах, по сравнению с его средним содержанием в пелагическом иле.

В связи с этим очень интересно сопоставить распределение в осадках Ti, Zr и хрома. По всем данным, как будто бы Cr нигде в океанических осадках, а также и в морских осадках не накапливается по сравнению с обычным средним содержанием. Мы видели, что в пресноводных осадках Cr даже больше, чем в океанических, — в глинистых пелагических осадках около 75 г/т, в глобигериновом иле — около 20 г/т. Это значит, что хром (его соединения) в донных отложениях океана также преимущественно литогенного происхождения. С другой стороны, в общем низкое содержание Cr в современных (четвертичных) и третичных донных отложениях океанов указывает на то, что глубинные и ультраосновные породы (мантии) в их образовании не принимали как будто бы значительного участия. Между тем при плавании «Витязя» в Индийском океане в пределах его Срединного хребта в глубоком разломе был поднят значительный кусок массивного хромшпинелида, ассоциированного с ультраосновными и габбровыми породами. Хромшпинелид имел состав, приведенный в примечании на с. 51.

Пелагические илы, как видно из табл. 59, содержат около 8 % Fe_2O_3 , главная масса железа находится в виде Fe^{3+} и только 10—20 % общего его содержания — в виде FeO . До становления кислородной атмосферы, возможно, главная масса Fe была в форме Fe^{2+} , и тогда его подвижность была больше. В областях неглубокого моря, заражения илов H_2S , Fe в гидратах и других соединениях переходит в Fe^{2+} и FeS_n (гидротроилит, пирит и т.п.).

Fe привносится в донные осадки в виде кластического материала, разнообразных взвесей коллоидов, Fe-органических комплексов. Наконец, источником Fe донных отложений могут быть и продукты подводного выветривания эффузивов подводной вулканической деятельности. Осадки более обогащены Fe за счёт накопления кластического материала (с магнетитом, рутилом и т.д.). К центру океанов количество этого материала резко падает, и в общем содержании Fe в пелагических океанических осадках несколько меньше, чем в прибрежных районах. Накопление Fe в пелагических осадках идет главным образом за счёт осаждения из толщи воды

* Есть фораминиферы, которые строят свои домики из зерен песка, по-видимому, главным образом из зёрен рутила.

коллоидов, содержащих Fe, тонкую фракцию слюд и т.п. Наибольшее накопление Fe отмечается в красных глинах, осадках наиболее глубоких районов океана, над которым лежат наибольшие по мощности слои океанической воды.

Н.С. Скорнякова [97] показала, что содержание Fe в разных илах Тихого океана не зависит от гранулометрического состава и в общем колеблется около 3—5 % Fe (на ил без CaCO_3 и аморфного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):

Природный ил, %	Без CaCO_3 и аморфного SiO_2 , %	
Диатомовый	1,5	3,47
Радиоляриевый	4,22	4,66
Фораминиферовый	2,2	5,70
Красные глины	5,44	6,65

Эти данные отражают весь спектр содержания Fe в океанических илах.

В распределении Fe в донных отложениях замечается известная широтная зональность, например, в илах Тихого океана различают пять зон по содержанию Fe. Наиболее высокое содержание — 10 % Fe и выше — отмечается в северной и южной субтропических частях океана, а пониженное содержание — до 5,6 % (без CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в осадках дна) — в северной экваториальной и приантарктической области.

Значительное место по распространению Fe занимает в железо-марганцевых конкрециях (см. дальше).

О корреляции содержания Fe_2O_3 с TiO_2 в красных глинах мы упомянули выше.

Количество марганца увеличивается в пелагических илах по периферии океана. Максимум содержания Mn приходится на глинистые илы, например, в красных глинах, Fe-Mn-карбонатных осадках содержание достигает 1—1,5 %, причём оно коррелируется с содержанием тонкой фракции ила (содержание Mn без CaCO_3 и SiO_2 в осадках):

Осадки Тихого океана	Mn, %
Пески	0,16
Алевриты	
крупные	0,17
мелкие	0,32
Алеврито-глинистые илы	0,49
Глинистые илы	0,55

Таким образом, в концентрации Mn, как и других элементов, значительную роль играет его перенос в глубокие части океана тонкими взвешями, коллоидами. В тонкой фракции илов больше Mn. Его находят главным образом в виде MnO_2 .

В распределении Mn в донных осадках, например, в Тихом океане, заметна широтная зональность. Содержание Mn в пелагических илах видно из табл. 59.

Марганцевые конкреции содержат ещё более значительные количества Mn. Они встречаются главным образом среди отложений красной глины и карбонатных осадков, обычно больше в океанических котловинах (на глубинах 3000—4000 м), там, где происходит медленное осаждение гидрогенного и биогенного материала. Mn-конкреции отсутствуют в экваториальной области. Однако известны Fe-Mn-конкреции в мелких морях — Балтийском, Баренцевом, Белом и т.д. Более того, Fe-

Mn-конкреции встречаются в пресноводных водоёмах, например, в озере Байкал. Это очень важно отметить с точки зрения возможного их генезиса.

Марганцевые конкреции встречаются на поверхности осадков дна океана. Однако наблюдали марганцевые конкреции и в толще осадков, когда брали колонки грунта. Следовательно, можно ожидать встретить слои океанического ила разного возраста с марганцевыми конкрециями.

Форма железо-марганцевых конкреций, в виде лепешек, плитчатая и другая более сложная. Конкреции размером от долей сантиметра до 50—100 см в диаметре и весом до 850 кг. В центральных районах Тихого океана конкреции имеют максимальные размеры.

Обычно вокруг обломков раковин, пемзы и других материалов на дне океана и морей образуются концентрические слои из гидроокислов и окислов Mn и Fe. Зерна гидроокисей Mn (и Fe), корочки из них же на дне океана встречаются на обломках пород и т.п. Распределение марганцевых конкреций на дне океана представлено в работах Гольдберга, Мери, Н.С. Скорняковой и многих других [257, 378, 97, 98]. На рис. 22 показано распределение Fe-Mn-конкреций на участке дна Тихого океана. Общие запасы марганца в конкрециях исчисляются в $3,6 \cdot 10^{11}$ т.

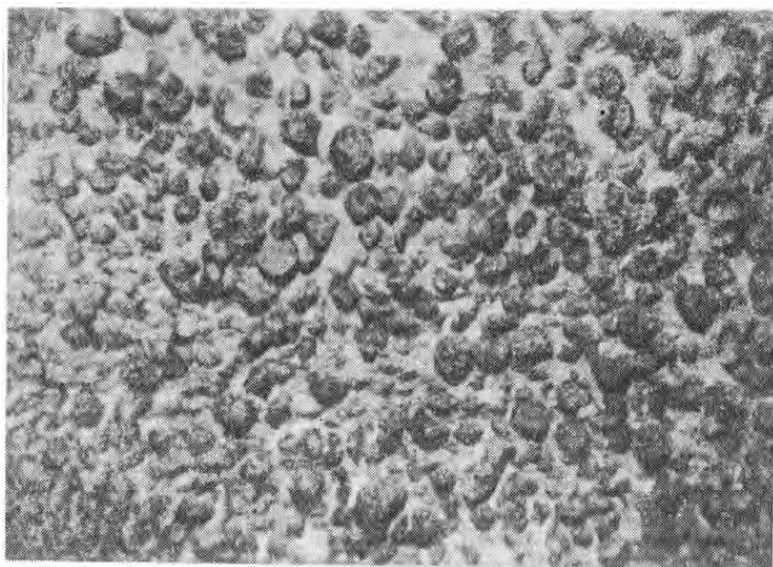


Рис. 22. Железо-марганцевые конкреции на дне Тихого океана
(ст. 4359, глуб. 5573 м; 24°02' с.ш., 163°02' в.д.); фото Н.Л. Зенкевича

Около 10 % площади Тихого океана покрыто ими. Таким образом, максимально железо-марганцевые конкреции развиты в области океанического дна с минимальным содержанием терригенного материала, минимальной биологической продукцией и минимальной скоростью отложения осадков. Отношение Mn/Fe в осадках дна океана резко изменяется от периферии к центру. В осадках вдоль берега континентов Mn/Fe ниже 1, для центральных частей это отношение растёт до 23 (Тихий океан).

Структура марганцевых конкреций давно и подробно изучалась. Было установлено, что в веществе конкреций находится δMnO_2 , манганиты (Mn^{2+}) — гидратированная закись Mn, окись Fe, гетит. Фракции этих соединений Mn и Fe создают своеобразную сложную концентрическую структуру конкреций. Манганиты встре-

чаются двух типов с разными дистанциями слоев (7 и 10 Å). Наиболее устойчивой модификацией являются манганиты с дистанцией 7 Å.

Способ образования марганцевых конкреций (с тем или иным содержанием Fe) до сих пор объясняют по-разному. В этих представлениях большое место занимает способ переноса Mn в донные отложения. Например, полагают, что Mn поглощается организмами (в скелетах, изоморфно в CaCO_3 или в мягких тканях). После их гибели детрит достигает дна вместе со скелетными частями и захоранивается в иле. По мере растворения CaCO_3 агрессивными океаническими водами, содержащими много CO_2 , Mn освобождается и образует стяжения. Эта гипотеза биологического транспорта Mn в осадки дна разделяется многими учёными. К этому следует добавить, что известны микроорганизмы, вызывающие окисление Mn^{2+} до $\text{MnO}(\text{OH})_2$ — MnO_2 . При этом окислении происходит одновременно коагуляция гидратов Mn^{3+} и Mn^{4+} из водных растворов Mn^{2+} . Вероятно, этот процесс имеет место и в морях и в океанах. С другой стороны, известны представления о химическом осаждении Mn в виде нерастворимых гидратов или MnO_2 из океанической и морской воды.

Интересной проблемой является прежде всего вопрос об основном источнике Mn в донных отложениях океана и, в частности, Mn в конкрециях. Может быть, здесь находится ключ к решению задачи о способе образования марганцевых конкреций. Нужно заметить, что морские, океанические донные отложения богаче Mn, чем пресноводные. Помимо Mn, поступающего в донные отложения из толщи воды (источник — снос с континента), на дне океана имеется другой возможный источник Mn — вулканы особенно в те эпохи, когда действовали тысячи вулканов. Эффузивные породы, разрушаемые под влиянием H_2O океана и кислых дымов вулканов, также могли бы освобождать Mn и многие другие химические вещества. Mn при этих условиях легче, чем другие химические элементы (Fe и др.) и в большей степени может перейти в раствор. Но установить пай привноса Mn в осадки дна океана за счёт сноса с континента и в результате подводного вулканизма трудно — интенсивность этих источников могла варьировать во времени.

Таблица 62
Химический состав железо-марганцевых конкреций,
пелагических глин и осадочных пород, %

Элемент	Марганцевые конкреции		Пелагические глины	Средние осадочные породы [29]	Элемент	Марганцевые конкреции		Пелагические глины	Средние осадочные породы [29]
	Тихий океан	Атлантический океан				Тихий океан	Атлантический океан		
B	0,029	0,03	0,013	0,010	Ni	0,99	0,42	0,014	0,0095
Na	2,6	2,3	—	—	Cu	0,53	0,20	0,013	0,0057
Mg	1,7	1,7	—	—	Zn	0,047	—	0,013	0,008
Al	2,9	3,1	—	—	Ga	0,001	—	0,002	0,003
Si	9,4	11,0	—	—	Sr	0,081	0,09	0,012	0,045
K	0,8	0,7	—	—	Y	0,015	0,018	0,0029	0,003
Ca	1,9	2,7	—	—	Zr	0,063	0,054	—	0,02

Таблица 62 (окончание)

Элемент	Марганцевые конкреции		Пелагические глины	Средние осадочные породы [29]	Элемент	Марганцевые конкреции		Пелагические глины	Средние осадочные породы [29]
	Тихий океан	Атлантический океан				Тихий океан	Атлантический океан		
Sc	0,001	0,002	0,0013	0,001	Mo	0,052	0,035	0,009	0,0002
Ti	0,67	0,8	—	—	Ag	0,0003	—	—	—
V	0,054	0,07	0,014	0,013	Ba	0,18	0,17	0,070	0,080
Cr	0,001	0,002	0,0086	0,01	La	0,016	—	—	—
Mn	24,2	16,3	—	—	Yb	0,0031	0,004	—	—
Fe	14,0	17,5	—	—	Pb	0,09	0,10	0,0045	0,002
Co	0,35	0,31	0,0038	0,002	П.п.п.	25,8	23,8	—	—

Марганцевые конкреции, в свою очередь, содержат очень высокие концентрации ряда элементов (табл. 62), характерных для основных пород, что имеет большое значение для понимания генезиса конкреций. Концентрации эти обычно объясняются сорбцией элементов из океанического раствора. Действительно, $Mn(OH)_2$ или $MnO(OH)_2$ широко используются в технике для селективной сорбции ряда ионов из раствора. Следует напомнить исключительную способность соединений осаждать, например, Co^{2+} . Причем гидрозоли $MnO(OH)_2$, имеющие отрицательный заряд, поглощают анионы. Особенно специфично и постоянно высокое содержание в марганцевых конкрециях Co, Ni, Cu, Mo, Th, Ba* — в 20—40 раз выше, чем в пелагических глинах, т.е. источником их могли бы быть, например, основные породы**. Причём конкреции открытого океана (например, Тихого) богаче Co, а также Ni, Cu (до 2 % в марганцевых конкрециях), чем конкреции, находящиеся ближе к берегам, т.е. в области выноса с материка. Это указывает как будто бы на то, что частично источником Co в конкрециях могли быть и эффузивы дна океана, а прибрежные конкреции Mn «разбавляются» материалами с континента***. Со концентрируется в смешанном слое конкреций, в аморфной фазе $FeOOH \cdot nH_2O$, как бы образуя изоморфную смесь с $CoOOH$ в виде Co^{3+} . Давно существуют предположения о том, что причиной накопления Co в марганцевых рудах являются окисление $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$ и образование плохо растворимых солей Co^{3+} (вместе с Fe^{3+}). Вероятно, при образовании марганцевых конкреций происходит окисление $Co(OH)_2 \rightarrow Co(OH)_3$ (или $CoOOH$), т.е. твёрдых осадков $Co(OH)_2$ вместе с $Fe(OH)_2$, что не требует высокого окислительного потенциала.

Остановимся ещё кратко на этой проблеме. Рассмотрим отношение Mn и Fe к содержанию в железо-марганцевых конкрециях Ni и Co и сравним эти отношения с аналогичными для воды океана:

* Возможно, $BaCl_2 + MnO_2 \cdot nH_2O$ даёт частично $BaMnO_3$ (?).

** Содержание всех других элементов в конкрециях этого же порядка, что и в пелагических глинах (см. табл. 62).

*** В основных породах $Ni/Co \approx 4$, в конкрециях $Ni/Co = 1 \div 3$.

Отношение	Пелагические осадки	Океанические воды
Fe/Ni	535	5
Ni/Co	1,5—3	4
Mn/Ni	60	1
Mn/Co	75	4

При этом следует заметить, что время пребывания Fe, Mn и Co в океанической воде различно (см. табл. 70). Из этих данных видно огромное возрастание содержания Fe и Mn (по сравнению с Ni и Co) в осадках. Из всей совокупности данных вытекают условия, при которых образуются железо-марганцевые конкреции в океане, и не только в океане, а и в морях, в пресноводных бассейнах, когда обязательным процессом является разделение Fe от Mn, что возможно только при прохождении соединений Fe и Mn через толщу океанической воды. Если же источник Mn и Fe — подводные эффузивы, это разделение невозможно. Можно видеть, что главным источником их является селективный транспорт Fe и Mn мутями, коллоидами и организмами в осадки дна.

Интересную картину дает распределение в конкрециях радиоактивных элементов U, Th, Io и др. Следует отметить прежде всего исключительно высокую концентрацию Th в Mn-конкрециях, как и в других стяжениях на дне океана, филлипсите, в зубах акул и т.п. (до $2 \cdot 10^{-1} \%$ Th) при среднем содержании в изверженных породах около $1 \cdot 10^{-3} \%$, а в эффузивах основных пород даже до $1 \cdot 10^{-4} \%$ Th. Содержание Th в конкрециях следует параллельно повышению содержания в них Co. Как известно, природные соединения Th практически нерастворимы в воде. Процесс концентрации Th в Mn-конкрециях неясен. Может быть следует обратить внимание на возможность повышения растворимости Th (из эффузивов, осадков дна) вследствие подземных вулканических процессов, когда появляются в значительных количествах HCl, HF и другие кислые газы. Определения последних лет указывают на повышение содержания F в природных слоях воды океана. Интересно, что Th, как и Io (и Ra), находятся в Mn-конкрециях не в литогенной фракции, а в гидрогенной — в окислах Mn и Fe, переходящих в раствор кислоты, как показала Е.И. Ефимова, т.е. Th (Io, Ra и др.) были захвачены коллоидами и взвесями соединений Fe и Mn из толщи океанической воды. Причем в Mn-конкрециях из неглубоких морей — Баренцева, Карского, Балтийского и других — содержание Th на порядок ниже (как и некоторых других элементов). Не указывает ли это прямо на то, что степень концентрации этих элементов в пелагических осадках и стяжениях находится в зависимости от мощности слоя воды?

Содержание Io следует параллельно содержанию в конкрециях Th. Его также на порядок меньше в конкрециях из неглубоких морей. Содержание Io и Mn в конкрециях значительно выше, чем требуется по равновесию с Ra (и U). Отсутствие радиоактивного равновесия в конкрециях между U, Ra, Io также указывает на выпадение всех этих элементов из толщи океанической воды.

Содержание Ra избыточно по отношению к содержанию U, хотя содержание U в конкрециях в 2—5 раз выше, чем в иловых осадках дна океана. Количество Ra понижается от внешних слоёв конкреций к внутренним, а количество U, наоборот, растёт к внутренним слоям. Отношение Th/U довольно сильно варьирует.

Сопоставляя все эти данные с содержанием радиоактивных элементов, Co, Ni, Cu и других, можно считать, что основным источником материала для образования Mn-конкреций является обычно гидрогенный материал толщи океанической воды. Нельзя исключить материал от разрушения эффузивов на дне океана, но его пай,

по-видимому, невелик в настоящее время. Диагенетические процессы в донных отложениях приводят к образованию стяжений марганца.

Несколько слов об абсолютном возрасте Mn-конкреций. Л.Н. Курбатов на основе понижения содержания Ra в конкрециях от внешних слоёв к внутренним пытался определить возраст конкреций. Нужно различать время роста и время существования конкреций — абсолютный возраст. Последнее представляется весьма сложной задачей (решаем ли мы её по содержанию Ra, Io, по отношению Io/Th или другим методом). Можно лишь сказать, что, поскольку все конкреции содержат избыточное количество Io, их возраст не может быть больше $1 \cdot 10^6$ лет.

Недавно был описан новый тип марганцевых стяжений, обнаруженный в двух впадинах центральной части Балтийского моря, где среди восстановленных илов с H_2S и органическим веществом было найдено до 5,29 % MnO.

В составе неорганической части ила установлено содержание карбонатов. Поэтому Мангейм [371] считает, что имеет место осаждение в указанных условиях смешанных карбонатов Mn, Fe, Mg, Ca или, может быть, родохрозита. Кстати сказать, родохрозит был указан в донных отложениях Перуанско-Чилийской котловины [482, 40]. Алабандин невозможен, так как в этих условиях он переходит в раствор. Возможно существование гуматов Mn. Все это требует изучения.

В морских бассейнах с низким окислительным потенциалом, зараженных сероводородным брожением, понижается содержание Mn в осадках дна, а марганцевые конкреции не могут образовываться, так как происходит восстановление либо H_2S , либо органическим веществом всех форм Mn до Mn^{2+} . Этот процесс в подобных бассейнах имеет аналогию на суше, а именно поведение Mn в почвах, богатых перегноем, болотах и др., когда весь Mn переходит в Mn^{2+} и вымывается из почв. Очевидно, в условиях сероводородного заражения не исключено образование не только Mn^{2+} , но и слаборастворяющегося MnS. Растворимость MnS довольно заметна — до 0,00623 г/л в воде. Примером сероводородного бассейна может быть Чёрное море (а также многие фиорды Скандинавского берега, Аравийское море и др.). Содержание Mn в поверхностных водах (до 200 м, в области аэрации) очень мало, иногда до 0. В зоне сероводородного брожения количество Mn растёт до 0,5 мг/л, и максимум содержания Mn у дна, как наблюдала В.В. Мокиевская [73]. Причём, если в поверхностных водах моря Mn в кислородной зоне находится во взвеси и коллоидах, то в области H_2S — брожения — в виде растворенного на 90 % Mn^{2+} .

Б.А. Скопинцев и Г.П. Попова [96] приводили данные для среднего содержания Mn в толще воды Чёрного моря (см. с. 86). Содержание в этом сероводородном бассейне Mn на 2 порядка выше, чем в нормальной океанической воде. Указанные авторы, пользуясь новыми термодинамическими константами, рассчитали возможные равновесные количества Mn^{2+} (и Fe^{2+}) в сероводородных и других зонах Чёрного моря. В частности, возможное равновесное содержание сульфида Mn в растворе с H_2S равно 0,4 мг/л, т.е. оно близко к насыщению воды Чёрного моря Mn. Таким образом, в Чёрное море, как и в других морских бассейнах с заражением H_2S , Mn становится подвижным и не образует стяжений — конкреций на дне. Были попытки подсчитать полный баланс Mn для Чёрного моря [95]. Ежегодно в Чёрное море сбрасывается $16,4 \cdot 10^4$ т Mn, из которых около 10 % — растворенного Mn. В настоящее время в воде Чёрного моря (в сероводородной зоне) накопилось до $1 \cdot 10^8$ т Mn.

Характер распространения никеля и кобальта в пелагических илах напоминает распространение Mn. Количество Ni и Co растёт от периферии океана в глубь. Центральные области (более свободные от кластического материала) содержат максимум Ni и Co. Среднее содержание Ni составляет 0,02—0,03 %, а Co — 0,003—0,01 %. В тонких глинистых пелагических осадках Ni и Co больше. Следовательно,

содержание Ni и Co в пелагических илах заметно выше их содержания в изверженных горных породах и пресноводных илах.

Особенно высоко содержание Ni и Co в красных илах и в железо-марганцевых конкрециях. Отношение Ni/Co во всех этих случаях практически сохраняется одинаковым с отношением Ni/Co в породах и растворе океанической воды, т.е. 2—4. Считают, что за 1000 лет кобальт удаляется в осадки в количестве 7 мкг/см², а Ni 11 мкг/см². Здесь возникает все тот же вопрос об источниках Ni и Co в илах. Возможный пай Ni и Co от подводного разрушения вулканогенных пород неизвестен. Представляется также, что заметный пай вносит космический материал.

Космический пай Ni в донных отложениях океана по отношению к общему содержанию Ni в осадках, вероятно, составляет значительную долю до 1/3. Это следует из многочисленных наблюдений. Металлические шарики, содержащие 3—8 % Ni были обнаружены на Земле в осадках океана, морей в соляных отложениях т.д. У нас было собрано много подобных металлических (и не металлических) шариков в районе Тунгусской катастрофы 1908 г. Эти шарики отличаются от промышленных по содержанию Ni. Узисмен [543] в донных отложениях Атлантического океана определил содержание Fe, Ni, Co и Cu и пытался выяснить по скорости отложения литогенный, биогенный и космический пай каждого из них. Только Ni, по его данным, на 50 % должен был быть отнесен к космическому веществу. Известные оценки количества метеоритов и метеоритной пыли, выпадающей на Землю, позволяют считать (по разным соображениям), что привносится от 10⁴ до 10⁸ т в год на всю Землю. Отсюда легко представить количество метеоритного материала, выпадающего в океан.

Содержание Ni в донных отложениях, например, Тихого океана на глубину до нескольких метров практически не изменяется (~0,029 Ni). Что касается концентрации Ni и Co в конкрециях, то об этом говорилось выше (см. Fe-Mn-конкреции). Далее нам не хотелось бы возвращаться к поведению в донных отложениях естественных радиоактивных элементов В, Ва, U, РЗЭ, Be и многих других (см. раздел о радиоактивных элементах).

Тяжелые металлы, прежде всего V, Cu, Zn, Mo, Pb, Sn и другие, находятся в донных отложениях океанов в заметно больших количествах, чем обычно в пресноводных осадках. Наибольшие накопления происходят в донных отложениях наиболее глубоких впадин и вдали от берега. Мощный слой океанической воды и малое количество терригенного материала приводят к относительно более высокому содержанию в илах этих элементов.

Содержание ванадия мало зависит от типа пелагических осадков и приближается в среднем к $2 \cdot 10^{-2}$ %. Колонии асцидий в шельфовых и батинальных областях океана и морей на глинистых осадках взмучивают тонкий ил и при помощи H₂SO₄, находящейся у них в крови, извлекают V из этой глинистой мути.

Медь находится в пелагических илах в количествах, превышающих ее содержание в пресноводных отложениях в несколько раз. Максимум содержания Cu — в пелагических илах Тихого океана. По разным типам илов содержание Cu не очень изменяется, хотя обращает на себя внимание ее высокое содержание в кремнистых илах. Возможно, транспорт Cu в донные отложения связан с органическим детритом, поскольку к тому же многие морские организмы концентрируют Cu.

Распределение цинка в осадках дна океанов напоминает Cu. Однако при среднем содержании $(1—2) \cdot 10^{-2}$ % в известковых илах Zn на полпорядка меньше. В тихоокеанских илах содержание Zn выше, чем в илах Атлантического и Индийского океанов. Zn²⁺ легко сорбируется на гидрослюдах. Но данных об этом еще недостаточно. Zn играет большую биохимическую роль в организмах моря.

Ещё меньше известно о Мо, содержание которого в среднем, 0,002 %, т.е. значительно выше его содержания во всех породах континентов*. Кремнеземистые илы как будто бы богаче других пелагических илов Мо.

Если считаться с последними определениями молибдена в воде океанов (10^{-6} %!), то удивительно мало Мо в донных отложениях.

О накоплении свинца — его изотопов в океанической воде и донных отложениях мы говорили выше (см. Pb в воде океана). Можно добавить, что океанические илы богаче Pb, чем пресноводные. Среднее содержание Pb (0,005—0,01 %) больше в илах Тихого океана. В известковых илах содержание Pb минимальное. Особенно высокая концентрация Pb обнаруживается в железо-марганцевых конкрециях — до 0,5 % Pb. Шоу и Патерсон показали зависимость содержания Pb в иле от скорости его осаждения.

Олово находится в глинистых пелагических осадках в концентрации около $5 \cdot 10^{-4}$ %, в глобигериновом иле — $1,5 \cdot 10^{-4}$ %. Следует отметить, что пресноводные отложения богаче Sn, чем океанические. Это объясняется тем, что пресноводные осадки в настоящее время питаются главным образом материалом от выветривания кислых пород — гранитов, как известно содержащих высокие количества Sn ($1 \cdot 10^{-3}$ %).

О ряде других тяжелых металлов мы упоминали при рассмотрении их содержания в растворе океанической воды — Ta, Hg, U. Наконец, для многих тяжелых металлов известны случайные определения (Bi, Sb, и т.д.).

Рассеянные элементы в илах — Ga, In, Th, Ge не дают обогащения по сравнению с пресноводными осадками. О галлии была речь выше. Для In в донных осадках океана практически нет данных, и его содержание в них около $7 \cdot 10^{-6}$ %.

Содержание таллия, по Шоу, от 0,16 до 1,8 г/т, в среднем 1 г/т. Интересно отметить его концентрацию в железо-марганцевых конкрециях — до 100 г/т.

Накопление Tl в железо-марганцевых конкрециях вызывает вопрос — в какой форме он находится в конкрециях. Не исключено, что Tl находится в форме Tl^{3+} . Заметим, что из указанных рассеянных редких элементов только Tl даёт накопление в железо-марганцевых конкрециях. Окислительные потенциалы систем: $Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$, $E = 1,25$ В, а $Tl^+ = Tl^{3+} + 2e^-$, $E = -1,25$ В в кислом растворе. В щелочном растворе E° одинаково и равно 0,05 В. Но это единичные определения. В кремнистых илах Tl невозможно открыть; в известковых — содержание его порядка $5 \cdot 10^{-6}$ %.

Совершенно так же ещё не все объяснено в распределении германия. Вардани [522] нашёл в донных отложениях (глинах) Атлантического океана и северной части Тихого океана около $2 \cdot 10^{-4}$ % Ge, а в отложениях южной части Тихого океана — $0,9 \cdot 10^{-4}$ % Ge, т.е. в два раза меньше. Естественно думать, что это связано с разным выносом материала реками: более обильным в северной, чем в южной части Тихого океана. Но автор считает, что поскольку Ge находится в наиболее тонкой фракции ила (его содержание пропорционально количеству наиболее тонкой фракции и повышается до $3 \cdot 10^{-4}$ %), то Ge здесь не только литогенного происхождения, но и гидрогенного. Ge мало в известковых илах, и он не концентрируется в железо-марганцевых конкрециях.

Другие рассеянные элементы — Sc, Y — мало изучены.

Органические вещества в пелагических осадках. Существуют два главных источника органического вещества в донных отложениях: 1) морские организмы и их продукция и 2) привнос органического вещества реками с континента. Ежегодно привносится с берега всеми реками $\sim 7 \cdot 10^8$ т органиче-

* Кроме сланцев (с органическим веществом), где Мо накапливается вместе с V, U и Cu, обращает на себя внимание высокое содержание в илах Охотского и Чёрного морей W — $1 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} % [54, 83].

ского вещества. Но это составляет только около 1 % всего органического вещества, захороненного в донных осадках океана. Иными словами, организмы, обитающие в толще воды, и организмы бентоса создают весь запас органического вещества илов. Главная масса продуцируется планктоном. Средний состав планктона представлен в табл. 63.

Таблица 63
Средние составы планктона (в % сухого вещества)

Вид планктона	Число анализов	С	Н	N	Р	Остаток от прокаливания
Цианophyceae	20	—	—	7,13	0,83	15,9
Peridineae	15	33,49	5,58	4,61	0,57	—
Diatomeae	18	18,68	3,65	2,49	0,60	57,81
Copepoda	18	45,52	7,22	9,96	1,03	10,10

С гибелью организмов — планктона в первую очередь — масса органического детрита падает на дно. При этом, вероятно, она успевает неоднократно пройти через пищеварительный канал морских животных. Скорость падения зависит от величины тел и фрагментов организмов. Считают, что на дно океана эти остатки организмов приходят в течение десятков и сотен лет. За этот долгий путь органическое вещество успевает значительно измениться под влиянием ферментативной активности микробов. Происходит разрушение главной массы вещества бактериями (до 70 % и больше) еще на первых 400—500 м пути через толщу воды. А к 2000 м и глубже сохраняются только те вещества, которые, подобно хитину, конхиалину и др., с трудом поддаются разрушению на более простые молекулы и термоустойчивы.

Все эти остатки организмов — детрит — несут на себе различные вещества, сорбированные ими по дороге, например, ионы тяжелых металлов, гидраты их и т.п. Таким образом, детрит выполняет к тому же своеобразную роль транспортера различных веществ в донные отложения.

Накопление органического вещества в донных отложениях зависит от многих факторов. Можно различать морские и океанические типы накопления. В окраинных и средиземных морях привносится с берегов континента значительное по массе органическое вещество — гумус. Затем в неглубоких морях значительную роль играет бентос. За короткое время падения на дно частиц в неглубоких морях также создаются условия, благоприятствующие огромному накоплению в морях органического вещества. Наконец, нередко встречаются в морях, фиордах, заливах восстановительные условия, предохраняющие органическое вещество от быстрого его окисления.

В илах морей географическое распространение органического вещества достаточно хорошо изучено (например, в Баренцевом, Черном, Беринговом, Средиземном, Аральском и других морях). Содержания органического вещества в илах достигает 2—10 %. Нахождение органического вещества в илах зависит от гранулометрического состава, текстуры и типа илов. Пески более бедны им, чем тонкие глины, обладающие к тому же большей сорбционной способностью.

Органическое вещество со временем подвергается глубокой минерализации, и поэтому в глубине ила его количество падает (табл. 64).

Таблица 64
Содержание органического углерода в осадках Атлантического океана
(возвышенность Роккол; ст. 198—4; глуб. 1200 м; 55°42',5' с.ш., 18°54' з.д.;
данные Н. Вихренко, 1964 г.)

Горизонт колонок, см	Количество мелкой фракции, %	Цвет осадка во влажном состоянии	Натуральная влажность, %	C _{орг} , %
1—3	35,1	Темно-коричневый	51,2	0,14
21—24	—	Светло-серый	44,1	0,14
42—44	—	То же	43,1	0,16
61—64	—	Зеленовато-серый	42,7	0,16
94—96	—	То же	44,9	0,26
115—117	—	»	35,7	0,11
134—136	—	Темно-коричневый	40,0	0,19
151—153	39,2	То же	39,0	0,13
175—177	—	Желтовато-серый	37,4	0,10
191—192	24,1	Светло-серый	40,8	0,09
231—233	—	Желтовато-серый	43,4	0,12
264—267	57,2	Светло-серый	44,8	0,10
299—302	—	Зеленовато-серый	42,6	0,14
310—311	34,0	То же	40,2	0,11
336—338	—	Желтовато-серый	35,1	0,08
401—405	16,0	Серый	36,0	0,06
455—458	42,2	Светло-серый	44,1	0,08
506—510	—	То же	34,1	0,10
539—542	—	»	43,6	0,07

Изучение органического вещества в илах морей за истекшие годы развивается в связи с проблемой происхождения жидкой нефти, особенно в шельфах и морях (Траск, Т.И. Горшкова, Корренс, Ревелл, О.К. Борцовский и др.).

Океанический тип накопления характеризуется малым содержанием в илах органического вещества — обычно порядка 0,5—1,0 %, которое было привнесено из толщи воды и сохранилось в океанических условиях. В этих илах процессы изменения органического вещества мало развиты.

Среднее содержание органического вещества в пелагических донных отложениях океанов видно из следующих данных (в %):

Тихий океан		Индийский океан	0,5
северная часть	1—1,5	Северный Ледовитый океан	0,5
южная часть	0,4—1,0	Антарктическая область	0,5
Атлантический океан	0,3—1,5		

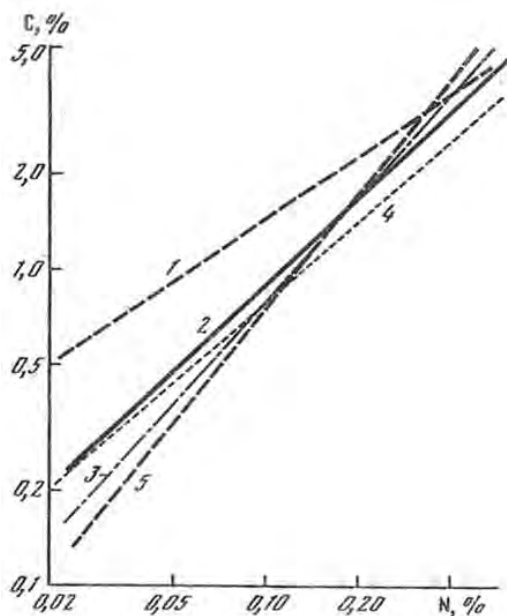


Рис. 23. Отношения C/N в донных отложениях океана

1 — по Виземану и Беннету; 2 — по Бадеру;
3 — по Ваксману; 4 — по Гриппенбергу;
5 — по Сванте Аррениусу

Химический состав органического вещества морей и других бассейнов лучше изучен, нежели органическое вещество океанических глубоководных осадков. Из илов были выделены фракции керогена, битумов, асфальтенов, масел и т.п. Из этих фракций были выделены индивидуальные органические соединения — аминокислоты, углеводы и т.п. (например, из органического вещества Берингова моря, с глубин около 4000 м), производные пирролов, в том числе порфирины (хлорофилл) и т.п.

Органическое вещество пелагических осадков содержит C, N, O, H, S и P. Углерод составляет около 50 % органического вещества. Отношение органического вещества к C равно 1,8, а коэффициент C/N — 10. Зависимость C/N видна на рис. 23. В общем органическое вещество пелагических донных отложений в 1,5 раза беднее азотом по сравнению с веществом планктона. В более глубоких слоях ила органическое вещество значительно убывает.

В результате минерализации в морских илах образуются NH_3 и NO_3 , количество которых несколько растёт с глубиной ила до какого-то предела. В океанических пелагических илах содержание NH_3 , NO_3 ничтожно мало, однако также наблюдается его увеличение с глубиной.

Известны попытки изучения молекулярного состава органического вещества пелагических илов. В них удалось выделить, например, перилен, бензперилены и др.

Содержание органического вещества в пелагических илах коррелируется с содержанием P и CaCO_3 , а также Ba (см. о содержании бария). Древние органические вещества, отложившиеся миллионы лет назад с осадками дна, как правило, давно минерализованы, за редким исключением древних ископаемых углеводов, аминокислот. Периоду образования биосферы предшествовали многие миллионы лет, в течение которых в осадках дна океана не существовало того органического вещества, с которым мы имеем дело сегодня.

Ф о с ф о р имеет сложный круговорот, в который захватываются и донные отложения океанов. Среднее содержание P_2O_5 в пелагических осадках невелико — 0,15 %. Значительно обогащаются фосфатами иловые воды, содержание в которых P достигает 27 мкмоль/л (например, серые глинистые илы Тихого океана [112]). Эти фосфаты, по-видимому, переходят легко в придонные слои воды и таким путем достигают вновь верхнего активного слоя воды океана.

Источником всех фосфатов донных отложений являются кости рыб, органический детрит, скелеты беспозвоночных организмов. В донных отложениях происходит процесс их минерализации и образование иона PO_4^{3-} . Скелеты с фосфатом

растворяются, и в результате возникают аутигенные минералы: фосфаты, апатиты — коллофан, кристаллический франколит и др. Образование этих фосфорсодержащих минералов регулируется pH и Eh среды. В восстановительных условиях, в присутствии значительного количества органического вещества образуются коллофаны. В окислительных условиях, например в областях образования железомарганцевых конкреций, образуются франколит и другие фосфаты и апатиты. Все аутигенные фосфаты захватывают значительные количества Th, Zr, РЗЭ. Однако эти реакции с образованием фосфатов (с цирконием и т.п.) недостаточно изучены.

В разных районах, особенно в областях высокого подъема глубинных вод, обнаруживают многочисленные оолиты и стяжения фосфоритов и апатитов (например, у берегов Южной Калифорнии, у восточных берегов Японии, Австралии, также у берегов Чили, в котловине Игольного мыса к югу от мыса Доброй Надежды и др.).

Иловая вода и диагенез. В донных отложениях океана — в окисленных илах (красной глине, глобигериновом и др.) содержание воды до глубин ила 10—15 м около 60 %. Диатомовый ил в верхних слоях содержит до 80 % H_2O . Содержание H_2O в иле зависит прежде всего от количества наиболее мелкой фракции ила. Это иловая, захороненная морская вода подвергается метаморфизму. Основные черты изменения химического состава этих вод в зависимости от глубины их нахождения в океанических осадках за последние годы достаточно выяснились. Причём основным фактором, направляющим изменения этих вод, является количество захороненного с илами органического вещества. А так как глубоководные илы океана — окисленные глины (красная глина), глобигериновый и диатомовый илы содержат мало органического вещества — в общем около 0,5 % или меньше, а донные отложения морей, напротив, имеют много органического вещества — в среднем 2—3 % и больше, то и изменения этих вод в процессе метаморфизма очень различны. Иловые воды (донных отложений) океана — коричневых, серых илов, глобигеринового, диатомового — в общем мало отличаются от нормальной морской воды. Основные изменения касаются щелочного резерва, который несколько уменьшается, что связано с большим содержанием гидроокисей MnO_2 и Fe_2O_3 . Так же мало, но повышается содержание SO_4^{2-} , NH_3 , образующихся в процессе окисления органического вещества илов. Значительно увеличивается содержание аморфной $SiO_2 \cdot nH_2O$ и фосфатов. В диатомовом иле щелочной резерв несколько увеличивается.

На основе исследований воды донных отложений в океане путем бурения глубокой скважины (Гваделупа, проект Мохол) на 180 м установлено, что они практически не отличаются от состава океанической воды, т.е. иловые воды океанов не изменяют заметно своего состава на большую глубину осадков. Совершенно иное дело — захороненные воды илов морей, богатых органическим веществом, где развиваются восстановительные процессы. Тот же процесс изменения воды в результате восстановительной деятельности микробов наблюдается и в океане — на дне впадин, желобов, котловин с мощными осадками. В этом случае захороненные воды претерпевают глубокие изменения. Прежде всего происходит частичное или полное восстановление в них SO_4^{2-} до H_2S . Затем щелочной резерв их резко растёт, содержание Са падает, резко увеличивается содержание NH_3 и т.п. Воды, будучи отжаты от ила, приобретают хлоридно-щелочно-бессульфатный характер. Примеры их изменения в разных океанических и морских условиях приводятся в табл. 65, по данным О.В. Шишкиной [122]. Хлоридно-щелочные-бессульфатные воды в илах морей и в восстановительных условиях в океане обогащаются также Br, I и, как мы уже говорили, часто встречаются и на континенте, в нефтеносных районах, в виде межпластовых минерализованных вод. Изменения иловых вод в морях прослеживаются на глубину 10—20 м ила, и, вероятно, идут и глубже, т.е. имеют возраст многие сотни тысяч лет.

Изучение минералогического состава илов, а с другой стороны, иловой воды указывает на основные черты диагенеза осадков. Как мы видели, процессы диагенеза в океанических илах (образование новых минералов и т.д.) отличаются от диагенеза в осадках морей. Осадки первых, как правило, имеют высокий окислительный потенциал, мало содержат органического вещества, в них образуются осадки Mn, Fe и других элементов высокой валентности. Осадки вторых содержат значительные количества органического вещества (и, следовательно, I, Br), в результате биохимических и химических процессов нередко идёт процесс редукции SO_4^{2-} , который приводит к образованию сульфидов, гидросульфидов и т.п. тяжёлых металлов. Между этими двумя типами диагенетических преобразований в донных отложениях известны все переходы. Процессы диагенеза в океанических отложениях дна ещё недостаточно изучены.

Таблица 65
Состав вод, захороненных в различных океанических илах, мг·экв/кг

Компонент	Нормальная океаническая вода	Красная глина (среднее из 17 проб)	Известковый ил (среднее из 7 проб)	Диатомовый ил (среднее из 5 проб)	Курило-Камчатская впадина, глубина по колонке 397—720 см	Ил глинистый, богатый органическим веществом Охотское море)
Cl	545,8	546	554	541	—	535
Br	0,83	0,82	0,84	0,83	—	1,0
SO_4^{2-}	56,2	56,9	57	56,7	12,6	2,9
Alk*	2,3	1,7	2,1	3,5	25,3	42,8
Na^+	468,0	473	479	470	—	461,0
K^+	9,9	11,6	11,3	10,9	—	10,4
NH_4^+	—	0,12	0,15	0,17	1,5	2,9
Ca^{2+}	20,6	19,8	21,2	20,1	12,3	12,9
Mg^{2+}	106,6	101	102	99	87	94,0

* Щелочность.

Мне хотелось обратить внимание на то, что ряд ионов, которыми, в частности, бывают богаты иловые растворы, содержатся в повышенном количестве в придонных океанических водах, например, Ba, PЗЭ, Al, Fe, Mn, Ra, F, P и др. Это прямо указывает на обмен между иловой водой и придонными слоями воды. Какая-то часть этих элементов выносится из илов и поступает непрерывно в круговорот океанической воды.

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИХ ВОЗРАСТ И КОЛИЧЕСТВО ОСАДКОВ

Невозможно непосредственно, путём бурения, взятия глубоких колонок илов определить во всём океане скорости отложения илов (мощности) и таким путём — абсолютный их возраст. Поэтому были испробованы различные не прямые методы определения скорости образования илов.

В донных отложениях океанов и морей была найдена стратификация. Поэтому, выделяя отдельные слои, отвечающие определенному геологическому возрасту, можно было составить представление о скорости их образования. Так, Браун, разработавший этот стратиграфический метод, определил скорость образования донных отложений южной части Индийского океана, считая, что перекрытие красной глины глобигериновым илом указывает на переход от плейстоцена к голоцену и на другие подобные переходы. Но возможности этого метода невелики.

Затем были использованы радиометрические методы определения возраста илов, скорости их отложения. Первоначально эту скорость пытались определить по распределению Ra по вертикальному разрезу колонки ила или по содержанию Ra в центре и на периферии железо-марганцевых конкреций. Скорость отложения пелагических илов вначале была оценена очень большой. Однако Ra мог мигрировать в толще ила.

Далее широко использовали $^{230}\text{Io} - ^{232}\text{Th}$ метод, основанный на предположении об одновременном осаждении из океанической воды изотопов ^{232}Th и ^{230}Io . При этом допускалось, что отношение $^{230}\text{Io} - ^{232}\text{Th}$ в воде оставалось за последние 500 000 лет постоянным, а при выпадении из воды в осадок они не фракционировались в осадке, не мигрировали, и, наконец, в осадке никакого другого Io и Th не могло быть (терригенного или вулканогенного материала). Тогда можно было найти t :

$$e^{-\lambda_2 t} = \frac{\text{Io} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}{R_0 \text{Th} - \dot{\text{U}} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)},$$

где λ_2 — константа распада Io; λ_1 — константа распада ^{238}U ; R_0 — отношение числа атомов Io/Th в поверхностном иле осадков; t — возраст.

Что касается Io, то действительно (как видно из данных на с. 163) около 70—80 % его образуется в толще воды из U и лишь 20 % привносится с континента. Th привносится главным образом с суши в виде его минералов, алюмосиликатов и других взвесей. Поэтому вероятно, что время пребывания Io и Th в воде разное.

Таким образом, данные по Io—Th методу имеют приближенный характер. Для различных илов этот метод даёт один порядок. В настоящее время известны сотни определений скорости образования разных илов (см. [259, 3]). В.И. Баранов [3] предложил для сопоставления данных взять только те определения, где одновременно были сделаны сейсмические определения мощности осадков дна океана. Приводим эти данные (табл. 66).

Таблица 66
Сводка данных по скоростям осадконакопления в океане

Океан, координаты	Характеристика осадка	Литература	Скорость осадконакопления, мм за 1000 лет	Примечание
Тихий океан				
южная часть, 12°—40° ю.ш., 147°—174° з.д.	Красная океаническая глина	[259], [49]	0,5	Проверено по балансу иония в океане
Центральная котловина, 2° с.ш., 172° з.д.	То же	[259], В.И. Баранов, Л.А. Христианова, 1964 г.*	1—2	То же

Таблица 66 (окончание)

Океан, координаты	Характери- стика осадка	Литература	Скорость осадко-на- копления, мм за 1000 лет	Примечание
северная часть, 10°—20° с.ш., 125° з.д.	»	[259]	1,5	»
28° с.ш., 120° з.д.	Описания осад- ков нет. Красная глина	[259], В.И. Баранов, Христианова, 1966 г.*	2—4	»
северная часть, 40° с.ш., 173° з.д., а также 40° с.ш., 165° в.д.	Красная глина	[259], Косци, 1965* г. В.И. Баранов, Л.А. Христианова, 1964*	5	По данным Гольдберга, в этом районе скорости рав- ны 0,6—1,5 мм за 1000 лет. Пересчитанные по балансу иония, они составляют 5 мм за 1000 лет. По Косци, 5 мм за 1000 лет
Атлантический океан				
39° ю.ш., 33° з.д.	Описания осад- ков нет. По карте описанные ниже колонки отобра- ны в районах распространения красных глин	[259]	8	По Гольдбергу, 1,8 мм за 1000 лет. Его данные, пе- ресчитанные по балансу иония, составляют 8 мм на 1000 лет
26° ю.ш., 29° з.д.	По карте крас- ная глина, СаСО ₃ менее 5%	[259]	4	По Гольдбергу, 0,8 мм за 1000 лет. Пересчитано по балансу иония — 8 мм за 1000 лет
8° ю.ш., 22° з.д.	По карте фор- миниферовые осадки, СаСО ₃ около 50 %	[259]	8	Проверено по балансу иония.
3° ю.ш., 32° з.д.	По карте крас- ная глина, СаСО ₃ менее 5 %	[259]	20	По данным Гольдберга и по методу ¹⁴ С, получено 20—24 мм за 1000 лет
Индийский океан				
южная часть, 60°—30° ю.ш., 60°—120° в.д.	Диатомовые илы, форамини- феровые илы	В.И. Баранов, Л.А. Христианова, 1958* г.	8—10	Проверено по балансу ио- ния в океане. Пересчёт на бескарбон- овую основу не сделан.
32—23° ю.ш., 55°—65° в.д.	Красная океани- ческая глина	[100, 259]	1—2	Все данные проверены по балансу иония в океане
15° ю.ш., 95° в.д.	То же	И.Е. Старик, А.Н. Елизарова, В.Н. Жарков, 1961 г.*	2—4	То же

* Личное сообщение.

В неконсолидированных осадках, как мы видим, скорости образования донных отложений очень низкие — от 0,3 до 1,5 мм за 1000 лет.

Разные пелагические илы имеют разные скорости образования. Наибольшая скорость обнаружена для морских отложений: до нескольких сантиметров за 1000 лет. Из пелагических океанических илов наибольшую скорость имеют известковые илы, затем кремнистые, и минимальная скорость образования — у красных глин.

По-видимому, более теоретически обоснованным является метод определения возраста осадков по отношению $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$, разрабатываемый в последние годы. Преимущество этого метода состоит в том, что оба изотопа ^{231}Pa и ^{230}Th образуются из одного и того же материнского элемента — U, имеют близкие периоды полураспада — 34300 и 80000 лет соответственно и близкие свойства. Поэтому их фракционирование не может быть очень заметно в геохимии океана. ^{231}Pa и ^{230}Th находятся в наиболее тонкой фракции глины пелагических осадков.

Определение возраста возможно по уравнению:

$$t = 866 \lg \left(2,33 \frac{^{230}\text{Th} - U}{^{231}\text{Pa} - U} \right) \cdot 10^4 \text{ лет.}$$

Метод был сопоставлен с методом определения возраста по ^{14}C и с другими [440].

Все радиометрические методы определения скорости накопления донных отложений (по ^{14}C , ^{10}Be , Ra, Io/Th, Io/Pa) дают при экстраполяции время накопления донных отложений в пределах $200 \cdot 10^6$ лет.

Наконец, третьим методом суждения о скорости отложения и количестве осадков является метод геохимического баланса. Развитию этого метода способствовали сейсмоакустические исследования дна океана, определения мощности пород дна океана. Зная геохимическую историю данного элемента, можно рассчитать количество первично разрушенных горных пород и, следовательно, количество образовавшихся осадков. Так, например, по Na пытались составить весь баланс осадков и возраст океана. Ещё Шлётберг нашел, что на 1 см^2 поверхности Земли приходится 278 кг H_2O и 2,975 кг Na. Затем Кларк по аналогичным расчётам определил, что на континентах было разрушено первичных горных пород $3,5 \cdot 10^8 \text{ км}^3$, иначе говоря он принял среднюю мощность осадочных пород на всю поверхность Земли 678—712 м.

Ещё более основательно разработал этот метод геохимического баланса Гольдшмидт [261]. Ниже я привожу данные, полученные различными исследователями*:

Автор	Объём, см^3	Масса, г
Кларк [см. 261]	$3,5 \cdot 10^{23}$	$9,5 \cdot 10^{23}$
Гольдшмидт [261]	$3,0 \cdot 10^{23}$	$8,1 \cdot 10^{23}$
Кюнсен [349]	$1,3 \cdot 10^{24}$	$3,5 \cdot 10^{24}$
в том числе		
континент	$7 \cdot 10^{23}$	$1,9 \cdot 10^{24}$
океан	$5,1 \cdot 10^{23}$	$1,3 \cdot 10^{24}$
Полдерварт [414]	$6,3 \cdot 10^{23}$	$1,7 \cdot 10^{24}$
в том числе		
глубоководные области	$8 \cdot 10^{22}$	$2,17 \cdot 10^{23}$

* При расчётах плотность осадочных пород принята $2,7 \text{ см}^3/\text{г}$.

Автор	Объём, см ³	Масса, г
батиальные области	$3,7 \cdot 10^{23}$	$1,0 \cdot 10^{24}$
континентальные щиты	—	$1,4 \cdot 10^{23}$
молодые платформы	—	$3,4 \cdot 10^{23}$
Всего осадочные породы		
+ породы 2-го сейсмического слоя океана		$2,4 \cdot 10^{24}$

Из этих данных видны два ранга цифр — более ранние дают порядок количества осадков $(8—9) \cdot 10^{23}$ г и более поздние $(1,7—1,9) \cdot 10^{24}$ г, т.е. в два раза больше.

Нам представляется, что второй, более высокий ранг значений для количества осадочных пород в настоящее время более обоснован. Таким образом, мы принимаем, что в океане на разных глубинах донные осадки составляют около $1,7 \cdot 10^{24}$ г, или около $6,3 \cdot 10^{23}$ см³ (без 2-го сейсмического слоя). Иными словами, глубоководные осадки в количестве $2,17 \cdot 10^{23}$ г, или $8 \cdot 10^{22}$ см³, расположены на площади $2,68 \cdot 10^{18}$ см², т.е. в среднем мощность неконсолидированных осадков около 300 м. Все остальные осадки шельфов и батиальной области в количестве $1 \cdot 10^{24}$ или $3,7 \cdot 10^{23}$ см³ расположены на площади $9,3 \cdot 10^{17}$ см², т.е. имеют среднюю мощность около 4000 м. Это очень правдоподобно. Сравним эти данные с радиохимическим определением.

Как мы видели, скорость отложения илов в зависимости от ряда условий в разных районах океана очень различаются и колеблются в пределах больше чем одного порядка — от 0,1 мм до 1 см за 1000 лет и даже выше. Наиболее встречающиеся скорости отложения для красных глин 0,3—0,5 мм за 1000 лет (южная часть Тихого океана). Если принять эти скорости отложения красных глин, то для образования наблюдаемой мощности этих осадков (~300 м) потребуется время около $300 \cdot 10^6$ лет. Средние скорости для известковых илов заметно выше (обычно 5—15 мм за 1000 лет). Эти осадки могли образоваться в более короткое время. Данные радиохимического метода лежат, как правило, в пределах данных геохимического расчёта. Но в новых определениях ясно заметна тенденция к уменьшению скоростей осадкообразования в океане, определяемых по радиохимическому принципу.

Мы знаем современное распределение осадков по дну океана, но остается совершенно неизвестным состав осадков во всем их объёме.

В настоящее время принимается, что средние осадки состоят (в %):

	Глины	Песчаники	Карбонатные породы
По нашим данным, для Русской платформы (из 8847 образцов)	33,0	19,0	47,5

Интересно отметить, что содержание карбонатных пород в осадках платформ приближается к среднему содержанию [37] карбонатных пород в неконсолидированных осадках дна океана.

СОВРЕМЕННЫЙ ОКЕАН

В течение последних многих миллионов лет установился более или менее постоянный обмен веществ между современным океаном и материками. Ледниковые эпохи, образование эпиконтинентальных морей и многие другие условия за этот короткий период на поверхности земли незначительно нарушали размеры областей континентов, дренируемых реками. Вынос материала с континентов мало изменялся по количеству и по химическому и фазовому составу. Разнообразие веществ,

сносимых с континентов, в океанической водной линзе подвергалось дальнейшему дифференцированию. Мы еще далеки от решения всех задач, связанных с привносом материала в океан. Но и сегодня можно уже формулировать некоторые общие положения. Если мы посмотрим данные табл. 67 и 68, то увидим, что содержание для одних химических элементов, в частности образующих катионы, в океанической воде выше, чем в речной воде, для других, наоборот, содержание в воде рек выше, чем в океанической воде. Легко заметить, что первая группа элементов образуется в океанической воде ионы истинно растворимых солей. Поэтому в океанической воде происходит значительная их концентрация по сравнению с содержанием в речных водах. Это обогащение элементами, образующими истинно растворимые соли, достигает в океане от одного до пяти порядков. Соответственно этому и их время пребывания в океанической воде, как мы увидим ниже, наиболее продолжительное. Элементы второй группы, главным образом, тяжелые металлы и некоторые другие — гидролизующиеся, образующие нерастворимые гидроокиси в условиях океанического раствора, содержатся в речной воде на 1—2 порядка выше, чем в океанической воде. Время их пребывания в виде взвесей в океаническом растворе значительно короче. Они не накапливаются в океанической воде. Это правило можно применить ко всем химическим элементам или даже к растворимой и нерастворимой фракциям каждого элемента (см. табл. 67 и 68), обнаруженным в океане. Оно даёт, в свою очередь, указание на форму нахождения того или другого элемента в воде океана. Но ионы и взвеси всех порядков, как мы видели, претерпевают очень сложные превращения в различных слоях океанической воды. Элементы в разном состоянии приносятся реками (табл. 69).

Если мы знаем общее количество данного элемента в океане, находящегося в той или иной форме, и знаем, сколько этого элемента уносится в донные отложения или привносится реками в океан в единицу времени, то можно, как это впервые предложил Барт, рассчитать время пребывания данного элемента в воде океана (табл. 70).

Таблица 67
Химические элементы, содержание которых в океанической воде выше, чем в воде рек (находятся в ионной форме в океанической воде)

Элемент	Океан, %	Река, %	Элемент	Океан, %	Река, %
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Ca	0,0408	$1,3 \cdot 10^{-3}$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Na	1,035	$4,5 \cdot 10^{-4}$	Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mg	0,129	$3,3 \cdot 10^{-4}$	I	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$
S	0,089	$4 \cdot 10^{-4}$	Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Cl	1,935	$6,4 \cdot 10^{-4}$	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
K	0,039	$1,5 \cdot 10^{-4}$	U	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Таблица 68
Химические элементы, содержание которых в океанической воде ниже, чем в воде рек (преимущественно находятся в коллоидной форме в океанической воде)

Элемент	Океан, %	Река, %	Элемент	Океан, %	Река, %
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	Rb	$3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	Al	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$			

Конечно, эти данные дают общее представление об обмене. Они не учитывают сложных влияний на время пребывания по отношению ряда элементов в связи с активностью организмов и т.п. Но во всяком случае мы отчетливо видим, что простые ионы Na, K, Mg, Sr, Cl, Br, SO_4 , В и другие имеют максимально продолжительное время пребывания в воде океана 10^7 — 10^8 лет. Ионы других, в частности, тяжелых металлов, Ca, F, Li, Rb, Y, Cs, U, Ag, V, Mo, P, имеют среднее время пребывания 10^5 — 10^6 лет. Наконец, те химические элементы, которые образуют нерастворимые соединения, гидролизуются, находятся главным образом в виде взвесей. Их время пребывания значительно меньше 10^3 — 10^4 лет. Это Ba, Si, Be, Ti, Cr, Mn, Te, Co, Ni, Sn, Zn, Pb, As, Zr, Al, Th и др.

Таблица 69
Содержание разных форм нахождения некоторых тяжёлых металлов в речных водах, % [75]

Место	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Река Обь (около Салехарда)							
грубая взвесь	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Нет	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
тонкая взвесь	—	—	$8 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
растворы	Нет	$7 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
Река Кеть							
грубая взвесь	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
тонкая взвесь	—	—	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
растворы	Нет	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Таблица 70
Баланс солевого состава океана и время пребывания элементов
в океанической воде*

Элемент	Первичные данные для океана, %	Абсолютное содержание в океане, г	Первичные данные для рек, %	Абсолютное содержание во всем стоке, г	Время пребывания, годы
Na	1,07638	$1,418 \cdot 10^{22}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,575 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{8**}$
K	0,0387	$5,30 \cdot 10^{20}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5,25 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^7$
Mg	0,1297	$1,78 \cdot 10^{21}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{14}$	$1,55 \cdot 10^7$
Ca	0,0408	$5,59 \cdot 10^{20}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^6$
Sr	0,0008	$1,10 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^6$
Cl	1,93534	$2,65 \cdot 10^{22}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{8**}$
Br	0,0066	$9,04 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^8$
F	0,00013	$1,78 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^6$
SO ₄	0,2701	$3,70 \cdot 10^{21}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	$8,8 \cdot 10^6$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$6,35 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	$9,1 \cdot 10^6$
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^6$
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{10}$	$3,9 \cdot 10^6$
I	$5 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{10}$	$9,8 \cdot 10^5$
Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$5,07 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^5$
Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	$2,74 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^4$
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,11 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{14}$	$1,96 \cdot 10^4$
U	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^5$
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,37 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^3$
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$7,8 \cdot 10^2$
Mn	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,74 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$7,8 \cdot 10^3$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{16}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^2$
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	$6,85 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1,96 \cdot 10^4$
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,74 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{11}$	$1,96 \cdot 10^4$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^4$
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^4$
Rb	$3 \cdot 10^{-9}$	$4,11 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^3$
As	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{11}$	$3,9 \cdot 10^4$
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	$4,11 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^4$
Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	$6,85 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$9,10 \cdot 10^{10}$	$7,6 \cdot 10^2$
V	$3 \cdot 10^{-7}$	$4,11 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^6$

Таблица 70 (окончание)

Элемент	Первичные данные для океана, %	Абсолютное содержание в океане, г	Первичные данные для рек, %	Абсолютное содержание во всем стоке, г	Время пребывания, годы
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{16}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,94 \cdot 10^{10}$	$4,7 \cdot 10^5$
P	$7 \cdot 10^{-6}$	$9,59 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{11}$	$2,7 \cdot 10^5$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{12}$	$7,8 \cdot 10^3$
P ₃₃ ***	$1 \cdot 10^{-9}$	$1,37 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^4$
Th****	$5 \cdot 10^{-14}$	—	—	—	$n \cdot 10^4$
Io***	$5 \cdot 10^{-15}$	—	—	—	$3,5 \cdot 10$
Pa	—	—	—	—	$1,4 \cdot 10^2$

* Объём океанической воды — $1,37 \cdot 10^{24}$ см³. Объём годичного речного стока со всей поверхности континентов — $3,5 \cdot 10^{19}$ см³.

** С поправкой на возраст солей Na $2 \cdot 10^8$; Cl $2,4 \cdot 10^8$.

*** См. [258], время пребывания для индивидуальных редких земель.

**** По данным [387].

Среднее содержание каждого из химических элементов в воде океанов является интегральным эффектом всех их свойств и всех тех процессов, в которых они участвуют в толще океанической воды.

Мы знаем, что в вертикальном разрезе распределение химических элементов в океанической воде различно. Содержание многих физиологически важных элементов в активном слое приближается к нулю. С другой стороны, для ряда химических элементов, как мы видим в донных слоях, над грунтом дна происходит увеличение концентрации. Поэтому за среднее содержание того или другого химического элемента в воде океана мы принимаем содержание, наблюдающееся в подавляющем объеме воды океана, т.е. главным образом в средних слоях без активного и придонного слоёв воды (табл. 71).

Таблица 71
Средний химический элементарный состав воды океанов
(S = 35,00 ‰; Cl = 19,375 ‰)

Элемент	%	мг/л	Элемент	%	мг/л
H	—	—	Cd	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001
He	—	0,000005	In	$(1 \cdot 10^{-9})$	0,0001
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,15	Sn	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003
Be	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006	Sb	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0005
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	4,6	Te	Не известно	—
C	—	28	I	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05
N	—	0,5	Xe	Не известно	—
O	—	—	Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$	0,00037

Таблица 71 (продолжение)

Элемент	%	мг/л	Элемент	%	мг/л
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,3	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$	0,02
Ne	—	0,0001	La	$2,9 \cdot 10^{-10}$	0,0000029
Na	1,07638	10763,8	Ce	$1,3 \cdot 10^{-10}$	0,0000013
Mg	0,1297	1297	Pr	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Nd	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,0000023
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	3,0	Sm	$4,2 \cdot 10^{-11}$	0,00000042
P	$7 \cdot 10^{-6}$	0,07	Eu	$1,1 \cdot 10^{-10}$	0,0000011
S	0,089	890	Gd	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
Cl	1,93534	19353,4	Tb	Не известно	—
Ar	—	0,6	Dy	$7,3 \cdot 10^{-11}$	0,00000073
K	0,03875	387,5	Ho	$2,2 \cdot 10^{-11}$	0,00000022
Ca	0,0408	408	Er	$6 \cdot 10^{-11}$	0,0000006
Sc	$4 \cdot 10^{-9}$	0,00004	Tm	$1 \cdot 10^{-11}$	0,0000001
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	0,001	Yb	$5 \cdot 10^{-11}$	0,00000052
V	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	Lu	$1 \cdot 10^{-11}$	0,00000012
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	0,00002	Hf	Не известно	—
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	0,002	Ta	То же	—
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	W	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	0,0005	Re	Не известно	—
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	0,002	Os	То же	—
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	Ir	»	—
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Pt	»	—
Ga	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003	Au	$4 \cdot 10^{-10}$	0,000004
Ge	$6 \cdot 10^{-9}$	0,00006	Hg	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003
As	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003	Tl	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001
Se	$1 \cdot 10^{-8}$	0,0001	Pb	$3 \cdot 10^{-9}$	0,00003
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	66	Bi	$2 \cdot 10^{-8}$	0,0002
Kr	—	0,0003	Po	?	—
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2	At	Не известно	—
Sr	$8 \cdot 10^{-4}$	8,0	EmU	$6 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-16}$
Y	$3 \cdot 10^{-8}$	0,0003	Fr	Не известно	—

Таблица 71 (окончание)

Элемент	%	мг/л	Элемент	%	мг/л
Zr	$5 \cdot 10^{-9}$	0,00005	Ra	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Nb	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001	Ac	$2 \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-16}$
Mo	$1 \cdot 10^{-6}$	0,01	Th	$1 \cdot 10^{-9}$	0,00001
Tc	Не известно	—	Pa	$5 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Ru	То же	—	U	$3 \cdot 10^{-7}$	0,003
Rh	»	—	Io	$5 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Pd	»	—	^{228}Th	$7 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-15}$
Ag	$3 \cdot 10^{-8}$	0,0003	(RdTh)		

Диапазон содержания отдельных элементов в океанической воде достигает 20 порядков (по массе). Содержание отдельных элементов в океанической воде, как мы видели, определяется распространенностью данного элемента и его физико-химическими свойствами.

Донные отложения морей, как правило, представлены главным образом терригенными осадками, достигающими в настоящее время мощности несколько тысяч метров. Современные донные отложения открытого океана составляют в среднем около 300 м. Их состав определяется преимущественно гидрогенными и биогенными осадками. Поэтому мощностью водного слоя океанической воды оказывает исключительное влияние на состав донных отложений.

На характер распределения терригенных, гидрогенных и биогенных донных отложений океана оказывают влияние климатические зоны. Благодаря этому донные отложения разного генезиса подчиняются широкому направлению. Но в силу конфигурации берегов континентов эта широтная зональность донных отложений в этой или иной мере нарушается, например, в Атлантическом океане, оказывают свое влияние рельеф дна, течения. Распространение известковых, кремнистых донных отложений, глинистых осадков, как мы уже видели, достаточно хорошо закартировано. Выясняется скорость отложений разных осадков по радиометрическим методам.

Глинистые осадки — красные глины и др., а также глинистая фракция всех других, например, биогенных осадков по содержанию различных элементов, как мы видели, заметно отличается от глинистых континентальных отложений. В глинистых отложениях дна океана Li, B, Sr, Ni, Mn, As, I, Ba, Fe и др. накапливаются больше, чем в континентальных глинистых отложениях. С другой стороны, последние богаче теми элементами, которые не дают растворимых соединений — Cr, Ti, Sr, Hf, Nb, Ta и т.п.

Относительно высокое содержание ряда тяжелых металлов — Fe, Ni, Co, Mn в глинистых донных отложениях океана в силу причин, которые мы выше довольно подробно рассмотрели, не могло явиться достаточным основанием для утверждения о более основном характере современных донных глинистых отложений в океане. Необходимо еще раз заметить, что ряд химических элементов донных отложений обменивается с придонной водой, и таким образом они участвуют в длительном круговороте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение истории атомов и ионов и способа их ассоциации в океане на основе идей и законов химии началось лишь за последние два-три десятилетия. К настоящему времени в этом направлении накопился значительный материал. Несмотря на некоторую фрагментарность этих данных, в сочетании с геологическими данными они все же позволяют на физико-химическом основании понять и оценить роль многочисленных разномасштабных геохимических процессов, идущих в океане. Предстоит еще огромная работа, с тем чтобы количественно оценить роль каждого отдельного этапа в этой сложной системе океанических химических равновесий.

Я совершенно кратко хочу коснуться некоторых перспективных исследований океана как химической системы.

Происхождение океана — его чаши, массы воды и солей мы рассматриваем как единый геологический процесс, в котором отдельные части взаимно связаны между собой определенными соотношениями.

В основе этого процесса лежат процессы выплавления и дегазации вещества мантии Земли по принципу зонного плавления. Мы далеко ещё не знаем всех равновесий, наблюдающихся при разных температурах и давлениях в выплавляемых базальтах с H_2O и газами. Мы допускаем сохранение постоянства отношений между выплавленными базальтами, ювенильной водой и газами. В геологическом времени эти отношения, возможно, могли несколько измениться. В земной коре происходит превращение примитивных базальтов в щелочные, более богатые элементами-спутниками, но мы не знаем этого процесса. Возраст, время существования отдельных океанов нельзя отождествлять с абсолютным геологическим возрастом горных пород, которые слагают их дно и берега. Определение возраста океанов, времени их существования требует новых идей и новых исследований. В области строения океанической коры, крупных элементов рельефа дна — вулканических конусов, срединно-океанических валов с их рифтовыми долинами и многими другими особенностями — требуются многосторонние комплексные исследования. Рифтовые долины представляются аналогами геосинклинальных разломов на континентах. Особенно интересна серия ультраосновных пород — вещества мантии — этих рифтовых долин в океане.

Вероятно, нужно поставить бурение через весь слой средних неконсолидированных океанических осадков. Это многое откроет в истории осадкообразования океанов и морей. Еще более заманчива перспектива разбуривания пород так называемого 2-го сейсмического слоя, о котором у нас очень ещё мало сведений. Без всех этих данных невозможно представить весь баланс вещества на поверхности земли. Без этого мы не будем знать ни состава, ни происхождения этого загадочного слоя пород океанической коры. Способ переноса вещества из толщи воды в донные осадки, скорость образования различных донных осадков, процессы в илах, диагенез осадков, распределение элементов в осадках дна океана долго еще будут привлекать внимание исследователей.

Все в океане эволюционировало — характер дна, берегов, количество воды, солевой состав, взаимосвязь с континентом, атмосферой, с живым веществом. Мы приводили разнообразные признаки этой эволюции океана. Но их ещё далеко не достаточно. Необходимо направить внимание ученых на эту проблему для того, чтобы получить больше фактического материала, более полную информацию в этом направлении. Здесь, как и во многих других процессах, может оказать решающее значение изучение изотопных отношений ряда элементов. Особенный интерес представляют изменения, возникшие в океане, атмосфере в связи с образованием биосферы. Образованию биосферы предшествовали процессы образования

органического вещества небиогенного происхождения. Роль органического вещества, образованного в результате фотосинтетической деятельности растений, а также продукции органического углерода в океане огромна.

Эволюции подвергался и солевой состав океана. Происхождение солей в океанической воде становится более или менее ясной задачей. Однако изменение состава солевой массы аргументируется главным образом на основании косвенных данных. Необходимо получить прямые геохимические, геологические доказательства. Формирование солевой массы, формы нахождения отдельных химических элементов связано прежде всего с растворимостью тех или иных соединений в океанической воде. Недостаёт точных данных для многих, особенно плохо растворимых соединений — гидратов, окисей, сульфидов, тяжёлых металлов и т.д. в океанической воде. Это, в частности, связано с незнанием форм нахождения отдельных элементов, их соединений в воде океанов. Ещё более сложны химические равновесия, которые установились между ионами, взвесями и органическим веществом, и организмами в разных областях океанического раствора. И сколько ещё задач впереди, без которых невозможно построить стройную картину превращения вещества в океане!

ЛИТЕРАТУРА

1. Алектин О.А. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 248 с.
2. Балашиов Ю.А., Хитрое Л.М. // Геохимия. 1961. N 9. С. 796–806.
3. Баранов В.И., Христианова Л.А. // Там же. 1959. N 7. С. 619–622.
4. Башарина Л.А. // Современный вулканизм северо-восточной Сибири. М.: Наука, 1964. С. 89–102.
5. Белоусов В.В. Основные вопросы геотектоники. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 608 с.
6. Богоров В.Г. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162, N 5. С. 1181–1183.
7. Богоров В.Г. // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 48.
8. Богоявленский А.Н. // Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966. С. 11–36.
9. Бордовский О.К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Наука, 1964. 128 с.
10. Боровик-Романова Т.Ф. // Докл. АН СССР. Н. С. 1944. Т. 42, N 5. С. 221–223.
11. Боровик-Романова Т.Ф. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. Т. 8. С. 143–180.
12. Бруевич С.В. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1953. N 4. С. 67–79.
13. Бруевич С.В., Зайцева Е.Д. // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. М.: Наука, 1964. С. 67–80.
14. Бруевич С.В., Зайцева Е.Д. // Там же. С. 90–106.
15. Бруновский Б.К., Кунашева К.Г. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1935. Т. 3. С. 31–44.
16. Бурксер Е.С., Ковалева К.И. // Доповіді АН УССР. 1940. Т. 5. С. 31–36.
17. Бурксер Е.С., Комар Н.В., Рублев С.Г., Устиловская Р.И. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. Л.: Изд-во АН СССР, 1932. Т. 2. С. 65–84.
18. Валяшко М.Г. // Вести. МГУ. Сер. 4, Геология. 1963. Т. 1. С. 18–27.
19. Валяшко М.Г., Годе Г.К. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5, N 6. С. 1316–1321.
20. Васильев В. // Прикл. химия. 1937. N 10. С. 1296–1302.
21. Винберг Г.Г. Первичная продукция водоёмов. Минск: Изд-во АН БССР, 1960. 260 с.
22. Виноградов А.П. // Гигиена и санитария. 1937. N 3. С. 11–25.
23. Виноградов А.П. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1939. Т. 5. С. 19–46.
24. Виноградов А.П. // Успехи химии. 1944. Т. 13, N 1. С. 3–34.
25. Виноградов А.П. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 44, N 2. С. 74–77.
26. Виноградов А.П. // Вести. АН СССР. 1954. N 5. С. 26–43.
27. Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли: I чтение им. В.И. Вернадского 30.03.59. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 44 с.

28. Виноградов А.П. Изотопы кислорода и фотосинтез: XXII Тимирязевское чтение. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 34 с.
29. Виноградов А.П. // Геохимия. 1962. N 7. С. 555—571.
30. Виноградов А.П. // Химия земной коры: Тр. геохим. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения акад. В.И. Вернадского. М.: Наука, 1964. Т. 2. С. 5—21.
31. Виноградов А.П. // Геохимия. 1965. N 11. С. 1275—1312.
32. Виноградов А.П. // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 89—90.
33. Виноградов А.П. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1967. N 4. С. 3—9.
34. Виноградов А.П., Бойченко Е.А. // Докл. АН СССР. 1942. Т. 37, N 4. С. 158—162.
35. Виноградов А.П., Боровик-Романова Т.Ф. // Там же. 1945. Т. 46, N 5. С. 211—214.
36. Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. // Геохимия. 1962. N 10. С. 851—873.
37. Виноградов А.П., Ронов А.Б. // Там же. 1956. N 6. С. 3—17.
38. Виноградов А.П., Флоренский К.П., Вольнец В.Ф. // Там же. 1963. N 10. С. 875—885.
39. Виноградов А.П., Ярошевский А.А. // Там же. 1965. N 7. С. 779—790.
40. Вопросы геохимии и геохронологии океана // Под ред. В.М. Вдовенко. М.: Мир, 1965. 458 с.
41. Габе Д.Р., Трошанов Э.П., Шерман Э.Э. // Роль микроорганизмов в образовании железно-марганцевых озерных руд. М.; Л.: Наука, 1964. С. 95—117.
42. Глаголева М.А. // К познанию диагенеза осадков. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 5—28.
43. Глебович Т.А. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1946. Т. 8. С. 225—252.
44. Гольдшмидт В.М. // Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ГОНТИ, 1938. 244 с.
45. Горшкова Т.И. Биологические и океанографические условия образования промысловых скоплений рыб. 1966. 250 с.
46. Граценко С.М., Николаев Д.С., Колядин Л.Б. и др. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132, N 5. С. 1171—1172.
47. Дауко В.Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 271 с.
48. Доббржанская М.А., Пишенина Т.И. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123, N 5. С. 895—897.
49. Елизарова А.П.: Автореф. ... канд. геол.-минерал. наук. 1966. 22 с.
50. Еременко В.Я. // Гидрохимические материалы. 1964. 36 с.
51. Жаворонкина Г.К. // Тр. Мор. гидрограф. Ин-та АН СССР. 1960. Т. 19. С. 31—37.
52. Зернов С.А. Общая гидробиология. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1949. 588 с.
53. Зюсс Г.Э. // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 174.
54. Исаева А.Б. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131, N 2. С. 416—419.
55. Казаков А.В. // Сов. геология. 1938. Т. 8, N 6. С. 33—47.
56. Катченков С.М., Флегонтова Е.И. // Геохим. сборник. 1964. Т. 9, N 27. С. 202—212.
57. Кленова М.В., Пахомова А.С. // Докл. АН СССР. 1940. Т. 28, N 1. С. 87—89.
58. Кобленц-Мишке О. // Океанология. 1964. Т. 5, N 2. С. 325—337.
59. Ковальский В.В., Летунова С.В. // Геохимия. 1966. N 12. С. 1478—1488.
60. Колядин Л.Б., Николаев Д.С., Граценко С.М. и др. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 132, N 4. С. 915—917.
61. Коновалов Г.С. // Там же. 1959. Т. 129, N 4. С. 912—915.
62. Краснова В.С. // Журн. общ. химии. 1937. N 7. С. 9—12.
63. Крисс А.Е. Морская гидробиология (глубоководная). М.: Изд-во АН СССР, 1959. 240 с.
64. Кунашева К.Г. // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1944. Т. 7. С. 106—108.
65. Лазарев К.Ф., Николаев Д.С., Граценко С.М. // Радиохимия. 1961. Т. 3, N 5. С. 623—635.
66. Легин В.К.: Автореф. ... канд. геол.-минерал. наук. 1964. 22 с.
67. Лисицын А.П. // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 175—231.
68. Малюга Д.П. // Докл. АН СССР. 1944. Т. 48, N 2. С. 119—122.
69. Малюга Д.П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 264 с.
70. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 315 с.
71. Мархинин Е.К. Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967. 255 с.
72. Мокиевская В.В. // Химия моря: Тр. океаногр. комис. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 10, N 2. С. 21—29.
73. Мокиевская В.В. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 137, N 6. С. 1445—1447.
74. Найдин Д.П., Тейс Р.В., Задорожный И.К. // Геохимия. 1966. N 11. С. 1286—1299.
75. Нестерова И.Л. // Там же. 1960. N 4. С. 355—361.
76. Остроумов Э.А. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1955. N 5. С. 83—88.

77. *Остроумов Э.А., Волков И.И.* // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1960. Т. 42. С. 117—124.
78. *Остроумов Э.А., Волков И.И., Фомина Л.С.* // Там же. 1961. Т. 50. С. 93—129.
79. *Пахомова А.С.* // Тр. Гос. океаногр. ин-та. 1948. N 5. С. 9—56.
80. *Петелин В.П., Остроумов Э.А.* // Бюл. МОИП. Отд. геол. 1958. Т. 33, N 2. С. 93—102.
81. *Петелин В.П., Остроумов Э.А.* // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 380—403.
82. *Пещевский Б.И., Аношин Г.Н., Эренбург А.М.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162, N 4. С. 915—917.
83. *Пилипчук М.Ф., Волков И.И.* // Там же. 1964. Т. 167, N 2. С. 430—433.
84. *Пилипчук М.Ф., Волков И.И.* // Геохимия. 1967. N 8. С. 977—985.
85. Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. 600 с.
86. *Рабинович Е.И.* Фотосинтез. М.: Госхимиздат, 1945, Т. 1. С. 196.
87. *Рожанская Л.И.* // Тр. Севастоп. биол. станции АН УССР. 1963. Т. 16. 467 с.
88. *Рожанская Л.И.* // Тр. океаногр. комис. АН СССР. 1965. 146 с.
89. *Рожанская Л.И.*: Автореф. ... канд. биол. наук. 1967. 22 с.
90. *Ронов А.Б.* // Геохимия. 1964. N 8. С. 715—743.
91. *Селиванов Л.С.* // Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР. М.; Л.: 1946. Т. 8. С. 5—72.
92. *Симоняк З.Н.*: Автореф. ... канд. геол.-минерал. наук. Л., 1967. 23 с.
93. *Скопинцев Б.А.* // Тр. Гос. океаногр. ин-та. 1950. N 17. С. 29—36.
94. *Скопинцев Б.А.* // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 285—291.
95. *Скопинцев Б.А., Попова Т.П.* // Тр. Мор. гидрофиз. ин-та. 1960. Т. 19. С. 21—30.
96. *Скопинцев Б.А., Попова Т.П.* // Тр. ГИН АН СССР. 1963. N 97. С. 165—181.
97. *Скорнякова Н.С.* // Литология и полез. ископаемые. 1964. N 5. С. 3—20.
98. *Скорнякова Н.С., Зенкевич Н.Л.* // Океанология. 1961. Т. 1, N 1. С. 86—94.
99. *Смирнов А.И., Ивницкая Р.Б., Залавина Т.П.* // Тр. Науч.-исслед. ин-та горнохим. сырья. 1962. N 7. С. 289—302.
100. *Старик И.Е.* Ядерная геохронология. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 630 с.
101. *Старик И.Е., Колядин Л.Б.* // Геохимия. 1957. N 3. С. 204—213.
102. *Старик И.Е., Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Симоняк З.Н.* // Радиохимия. 1961. Т. 3, N 4. С. 490—497.
103. *Старик И.Е., Кузнецов Ю.В., Николаев Д.С.* и др. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129, N 5. С. 1142—1145.
104. *Страхов Н.М.* // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1947. N 2. С. 49—90.
105. *Сугавара К.* // Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965. С. 635—647.
106. *Сугимуря Ю., Мияке Я.* // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 364.
107. *Тагеева Н.В.* // Докл. АН СССР. 1942. Т. 34, N 4/5. С. 122—126.
108. *Тагеева Н.В., Цейтлин С.Г., Морозова А.И.* // Там же. 1934. Т. 3, N 5. С. 360—364.
109. *Тамонтьев В.П., Бруевич С.В.* // Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1964. Т. 67. С. 41—55.
110. Тезисы докладов II Междунар. океаногр. конгресса. М., 1966.
111. *Тейс Р.В.* // Успехи химии. 1955. Т. 24, N 2. С. 163—164.
112. Тихий океан. М.: Наука, 1966. Т. 3: Химия Тихого океана. 360 с.
113. *Толстихин О.Н.* // Геохимия. 1961. N 11. С. 1005—1008.
114. *Удинцев Г.Б., Чернышева В.И.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165, N 5. С. 1147—1150.
115. *Удодов П.А., Париков Ю.С.* // Геохимия. 1961. N 8. С. 703—707.
116. *Федосов М.В.* // Докл. АН СССР. 1939. Т. 27, N 3. С. 234—236.
117. *Флоровская В.Н., Вихренко Н.М.* // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 30—31.
118. *Хейзен Б., Тарп М., Юинг М.* Дно Атлантического океана. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Ч. 1. 147 с.
119. *Чердынцев В.В., Казачевский И.В., Кузьмина Е.А.* // Геохимия. 1963. N 3. С. 254—265.
120. *Шишкина О.В.* // Там же. 1966. N 2. С. 236—243.
121. *Шишкина О.В.* // Современные осадки морей и океанов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 549—559.
122. *Шишкина О.В.* // Геохимия. 1964. N 6. С. 564—572.
123. *Allport N.Z., Moon C.D.B.* // Analyst. 1934. Vol. 64, N 759. P. 395—402.
124. *Anderson L., Lang T., Tompson T.C.* // Publ. Puget Sd. mar. biol. stat. 1927. N 5. P. 290—298.
125. *Angino E.E.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1966. Vol. 30, N 9. P. 939—961.
126. *Angino E., Billings G.* // Ibid. N 2. P. 153—158.
127. *Armstrong F.* The chemistry and fertility of sea water. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge Univ. press, 1957. 465 p.
128. *Armstrong F.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1956. Vol. 36, N 3. P. 509—523.

129. *Armstrong F.* // J. Mar. Res. 1958. Vol. 17. P. 23—32.
130. *Arrhenius G.* Peladic sediments: The sea, ideas and observation. 1962. 340 p.
131. *Atkins W.R.G.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1932. Vol. 18, N 1. P. 193—201.
132. *Atkins W.R.G.* // Ibid. 1930. Vol. 20, N 4. P. 625—629.
133. *Atkins W.R.G., Wilson E.G.* // Ibid. 1927. Vol. 14, N 4. P. 609—621.
134. *Bader R.G.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1955. Vol. 7, N 5/6. P. 205—221.
135. *Bainbridge A.E.* // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68, N 13. P. 3785—3793.
136. *Bardet J., Bardet G.* // Soc. hydrol. med. Paris. 4^e ser. 1913. P. 4.
137. *Bardet J., Tchakirian S., Lagrange K.* // C.r. Acad. sci. 1938. Vol. 206. P. 450—451.
138. *Barkley R.A., Thompson Th.G.* // Deep-Sea Res. 1960. Vol. 7. P. 24—32.
139. *Barnes W.J., Parker C.A.* // Analyst. 1960. Vol. 85, N 1016. P. 828—832.
139. *Barnes W.J., Rotschild L.* // J. Exp. Biol. 1950. Vol. 27, N 2. P. 123—127.
140. *Barth T.F.W.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1961. Vol. 23, N 1/2. P. 1—8.
141. *Benson B.* // Symp. Mar. Geochem. Univ. Phode Island. 1965. N 3. P. 91—95.
142. *Berner R.A.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 8. P. 947—965.
143. *Bertrand G.* // C.r. Acad. sci. 1938. Vol. 207. P. 1137—1141.
144. *Bertrand G., Agulhon H.* // Bull. Soc. chim. France. 1914. Vol. 15. P. 292—295.
145. *Bieri R.H., Koide M., Goldberg E.D.* // J. Geophys. Res. 1966. Vol. 71, N 22. P. 5243—5248.
146. *Bizio L.* // Ann. sci. Regno Lomb.-Venec. 1834. Vol. 4. P. 87—201.
147. *Black W., Mitchell R.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1952. Vol. 30, N 3. P. 575—581.
148. *Bodansky M.* // J. Biol. Chem. 1920. Vol. 44. P. 399—401.
149. *Bolter E., Turekian K.K., Schulz D.F.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 9. P. 1459—1466.
150. *Bonner F.T., Lourenco A.S.* // Nature. 1966. Vol. 207. N 5000. P. 933—935.
151. *Borcher H.* // Heidelberg. Beitr. Miner. Petrol. 1952. Bd. 3, N 1. S. 36—43.
152. *Born H.J.* // Chem. Erde. 1934. Bd. 9. S. 66—69.
153. *Boury M.* // Rev. trav. sci. Paris. 1938. Vol. 11. P. 157—165.
154. *Bowen J.M.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1956. Vol. 35. P. 451—458.
155. *Bowin C., Nalwalk A.* // Trans. Amer. Geophys. Union. 1963. Vol. 44, N 1. P. 120—127.
156. *Braad, Klem* // Hvalorad. skr. Oslo. 1931. Vol. 88, N 1. P. 12—23.
157. *Brand Th.* // Biol. Bull. 1937. Vol. 72, N 1. P. 32—39.
158. *Broecker W.S.* // Trans. Amer. Geophys. Union. 1962. Vol. 43, N 3. P. 448—452.
159. *Broecker W.S.* // Ann. Rep. Lamont Geol. Observ. Columb. Univ. 1965.
160. *Broecker W.S., Gerard R., Ewing M., Heesen B.C.* // J. Geophys. Res. 1960. Vol. 65, N 9. P. 2897—2901.
161. *Brooks R.R.* // Geochim et cosmochim acta. 1965. Vol. 29, N 12. P. 1369—1370.
162. *Buch K.* // Rapp. et procès-verb. Cons. intern. explor. mer. 1933. Vol. 85, pt 3.
163. *Buch K.* // Fin. kemistsamfundests medd. 1944. Vol. 53, N 1/2. P. 25—27.
164. *Bulard P.* // Ann. chim-phys. 1825. Vol. 28(2). P. 178.
165. *Buljan M.* // Acta adriat. 1949. Vol. 4, N 6. P. 36—38.
166. *Bulow B.Fr.* // Ann. Hydrol. und maritim. Meteorol. 1935. Bd. 63. S. 395.
167. *Burgarsky S., Horvath B.* // Ztschr. anorg. Chem. 1909. Bd. 63. S. 196.
168. *Burns R.* // Nature. 1965. Vol. 205, N 4975. P. 999.
169. *Burton J.D.* // Ibid. 1966. Vol. 212, N 5066. P. 976—978.
171. *Burton J.D., Gulkin F., Riley J.P.* // Ibid. 1958. Vol. 181, N 4603. P. 179—180.
172. *Caldwell W.M.E.* // J. Chem. Educ. 1938. Vol. 15, N 11. P. 527.
173. *Cameron A.P.* // Contrib. Canad. Biol. 1922. Vol. 5, N 1. P. 75.
174. *Carles P.* // C.r. Acad. sci. 1907. Vol. 144. P. 437—438.
175. *Carlisle D., Hummerstone L.G.* // Nature. 1956. Vol. 181. P. 1002.
176. *Carnot N.* // Ann. Mines. 1896. Bd. 10. S. 175.
177. *Carrobie G., Coradossi N.* // Atti accad. naz. Lincei. Cl. sci. fis., mat. et natur. 1962.
178. *Chan K.M., Riley J.P.* // Anal. chim. acta. 1966. Vol. 34, N 3. P. 337—345.
179. *Chapman J., Chaston A.* // Analyst. 1926. Vol. 51, N 5. P. 548—553.
180. *Chow T.J., Goldberg E.D.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1960. Vol. 20, N 3/4. P. 192—198.
181. *Chow T.J., Patterson C.C.* // Ibid. Vol. 26 N 2. P. 263—308.
182. *Chow T.J., Thompson T.G.* // Anal. Chem. 1955. Vol. 27, N 1. P. 18—21.
183. *Chow T.J., Thompson T.G.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1954. Vol. 13, N 3. P. 233.

184. *Clark F.W.* // Data of geochemistry. 6th ed. Wash. (D.C.), 1963.
185. *Clark F.W., Washington H.S.* // US Geol. Surv. Profess. Pap. 1924. N 127.
186. *Claude G.* // C.r. Acad. sci. 1936. Vol. 202. P. 1885—1889.
187. *Closs K.* Über das Vorkommen des Jods im Meer und Meersorganismen. Oslo, 1931.
188. *Collier A.* // Science. 1953. Vol. 118. P. 329.
189. *Conway E.J.* // Proc. R. Irish Acad. Sect. B. 1943. Vol. 48, N9. P. 161.
190. *Cooper L.H.N.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1932. Vol. 18. P. 161.
191. *Cooper L.H.N.* // Proc. Roy. Soc. London. B. 1935. Vol. 118, N 810. P. 419—423.
192. *Cooper L.H.N.* // J. Mar. Biol. Assoc. 1935. Vol. 19. P. 197.
193. *Cooper L.H.N.* // Proc. Roy. Soc. London. 1937. Vol. 13. P. 124.
194. *Correns W.* // Geochim et cosmochim. acta. 1950. Vol. 1, N 1. P. 49—53.
195. *Craig H.* // Ann. N.Y. Acad. sci. 1964. Vol. 119, art. 1. P. 351—356.
196. *Craig H., Gordon L.J.* // Coll. Pap. Mar. Geochem. Rhode (Island), 1965. N 3. P. 277.
197. *Crocket J.H., Faure G., Hurley P.* // Trans. Amer. Geophys. Union. 1965. Vol. 46, N 1. P. 168.
198. *Cur H. (Jr.), Cutshall N., Osterberg C.* // Nature. 1965. Vol. 205, N 4968. P. 275—276.
199. *Daly R.A.* // Bull. Geol. Soc. Amer. 1909. Vol. 20. P. 153.
200. *Daubrée A.* // C.r. Acad. sci. 1848. Vol. 27. P. 27.
201. *Davis R.V., Kennedy J., McIlroy R.W.* et al. // Nature. 1964. Vol. 203, N 4950. P. 1110—1115.
202. *Degens E.T., Epstein S.* // Geochim et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 1. P. 23—44.
203. *Del Campo Rodeja A.* // Ann. Soc. esp. phys. et chim. 1914. Vol. 12. P. 78.
204. *Desgrez A., Meunier J.* // C.r. Acad. sci. 1926. Vol. 183. P. 689.
205. *Devaputra D., Thompson T.G., Utterback C.L.* // J. Cons. intern. explor. mer. 1932. Vol. 7, N 2.
206. *Dietrich C., Kalle K.* Allgemeine Meerskunde eine Einführung in die Ozeanographie. 1957.
207. *Dieulafoy L.* // C.r. Acad. sci. 1877. Vol. 84, Pt. 2. P. 1303—1305.
208. *Dieulafoy L.* // Ann. chim. phys. 5° ser. 1877. Vol. 17. P. 318.
209. *Dieulafoy L.* // Ibid. 1879. Vol. 18. P. 359.
210. *Dieulafoy L.* // Ibid. 1880. Vol. 21. P. 226.
211. *Dieulafoy L.* // C.r. Acad. sci. 1883. Vol. 96. P. 718—721.
212. *Dieulafoy L.* // Ibid. 1882. Vol. 94. P. 1352—1354.
213. *Dittmar W.* // Challenger Rep. Phys. and Chem. 1884. P. 1.
214. *Don J.R.* // Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1897. Vol. 27. P. 615.
215. *Dubravčić M.* // Analyst. 1955. Vol. 80. N. 949. P. 295—300.
216. *Duursma E.K.* // Neth. J. Sea Res. 1961. N.2. P. 256—260.
217. *Eagar R.M.C., Spears D.A.* // Nature. 1966. Vol. 209, N 5019. P. 177—181.
218. *El Wakeel S.K., Riley J.P.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1961. Vol. 25, N 2. P. 110—146.
219. *El Wardan S.A.* // Ibid. 1958. Vol. 15, N 3. P. 237—254.
220. *Emery K.O., Revelle R.* // Bull. Geol. Soc. Amer. 1942.
221. *Engel A.E.J., Engel E.G., Havens R.G.* // Ibid. 1965. Vol. 76, N 7. P. 719—734.
222. *Engelhardt W.* // Chem. Erde. 1936. Bd. 10. S. 187—194.
223. *Ernst T., Hörmann H.* // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl. Fachgr. 1936. Bd. 1, H. 16. S. 205.
224. *Evans R.D., Kip A.F., Moberg E.G.* // Amer. J. Sci. 1938. Vol. 36, N 214. P. 241—259.
225. *Eve E.* // Phil. Mag. 1907. Vol. 13(6). P. 248; Vol. 18(6). P. 102.
226. *Fabricand B.P., Imbimbo E.S., Brey M.E., Weston J.A.* // J. Geophys. Res. 1966. Vol. 71, N 16. P. 3917—3941.
227. *Fabricand B.P., Sawyer R.R., Ungar S.G., Adler S.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1962. Vol. 26, N 10. P. 1023—1028.
228. *Faure G., Hurley P.M., Powell J.L.* // Ibid. 1965. Vol. 29, N 4. P. 209—220.
229. *Fellenberg Th.* // Ergeb. Physiol. 1930. Bd. 29. S. 184.
230. *Fellenberg Th.* // Ibid. 1926. Bd. 25. S. 176.
231. *Fink C.G.* // Nature. 1941. Vol. 148, N 3745. P. 171.
232. *Folsom T.R., Feldman C., Rains T.C.* // Science. 1964. Vol. 144, N 3618. P. 1345—1346.
233. *Fonselius S.H., Koroleff F.* // Bull. inst. ocenogr. 1963. Vol. 61. N 1281. P. 15—27.
234. *Foote F.G.* // Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 1932. Vol. 4, N 1. P. 39—42.
235. *Forchhammer G.* // Proc. Roy. Sci. Edinburgh. 1851. Vol. 2. P. 302.
236. *Forchhammer G.* // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1865. Vol. 155. P. 203.

237. Föyn E. // Arch. math.-naturvidensk. Oslo. 1938. Vol. 41, N 12.
238. Föyn E., Karlik B., Pettersson H., Rona E. // Nature. 1939. Vol. 143, N 3616. P. 275—276.
239. Frederikson A.F., Reynolds R.C. // Oil Gas. 1960. Vol. 58. P. 154—161.
246. Fukai R. // Nature. 1967. Vol. 213; N 5079. P. 901.
247. Fukai R., Broquet D. // Международное агентство по атомной энергии: Радиоактивность моря. 1965. N 16.
242. Fumihiro H. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1966. Vol. 39, N 12. P. 2690.
243. Gaarder T. // Bergen's mus. arb. 1932. H. 2. S. 1.
244. Galtsooff P.S. // Ecology. 1943. Vol. 24, N 2. P. 263—269.
245. Garrets R.M. Mineral equilibria. N.Y.: Harper, 1960. 254 p.
246. Gast J.A., Thompson T.G. // Anal. Chem. 1956. Vol. 30, N 9. P. 1549—1551.
247. Gast J.A., Thompson T.G. // Intern. Ocean. Congr. prep. 1959. Preprint.
248. Gautier A., Clausmann P. // C.r. Acad. sci. 1904. Vol. 139. P. 101 — 108.
249. Gautier A., Clausmann P. // Ibid. 1912. Vol. 154. P. 1469—1475.
250. Gautier A., Clausmann P. // Ibid. 1914. Vol. 158. P. 1631 — 1640.
251. Ghelberg N.W. // Stud. si cerc. endocrinol. 1962. Anu. 13. P. 125.
252. Gilluly J. // Amer. J. Sci. 1937. Vol. 33, N 198. P. 430—441.
253. Glaser O., Anslow G.A. // J. Exp. Zool. 1949. Vol. 111. P. 117.
254. Glazunov N. // Chem. listy. 1928. Vol. 23, N 81. P. 9.
255. Goldberg E.D. // Physics and chemistry of the Earth. L., 1961. Vol. 4. P. 281—302.
256. Goldberg E.D. // Annu. Rev. Phys. Chem. 1960. Vol. 12. P. 29.
257. Goldberg E.D. // Sea. N.Y.; L.: Interscience, 1963. Vol. 2. P. 3—25.
258. Goldberg E.D., Arrhenius G.O.S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1958. Vol. 13, N 2/3. P. 153—212.
259. Goldberg E.D., Koide M. // Ibid. 1962. Vol. 26, N 3. P. 417—450.
260. Goldberg E.D., Koide M., Schmidt R.A., Smith R.H. // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68, N 14. P. 4209—4212.
261. Goldschmidt V.M. Geochemistry. Oxford: Clarendon press, 1954. 731 p.
262. Gorgy S., Rakestraw H.W., Fox D.L. // J. Mar. Res. 1948. Vol. 7, N 2: P. 22—35.
263. Gourovich A. // Chim. ind. 1933. Vol. 29. P. 284.
264. Gregor B. // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 8. P. 1007—1009.
265. Griel J., Robinson K. // J. Mar. Res. 1952. Vol. 11, N 2. P. 473—478.
266. Gripenberg S. // J. Cons. intern. explor. mer. 1937. Vol. 12. P. 293—304.
267. Gulkin F. // Chemical oceanography. N.Y.; L.: Acad. press, 1965. P. 121 — 161.
268. Haber F. // Ztschr. angew. Chem. 1927. Bd. 40. S. 303—312.
269. Haendler H.M., Thompson T. // J. Mar. Res. 1939. Vol. 2, N 1. P. 12—27.
270. Hamaguti H. // J. Chem. Soc. Jap. 1937. Vol. 59, N 5. P. 675—682.
271. Hamaguti H., Kuroda R., Onuma N. et al. // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 7. P. 1039—1053.
272. Hamilton E. // Oceanography / Ed. M. Sears. Wash. (D.C.), 1961.
273. Harder H. // Geochim. et cosmochim. acta. 1961. Vol. 21, N 3/4. P. 284—294.
274. Harding M., Moberg E. // Proc. Pacif. Sci. Congr., Canada. 1933. P. 2093—2095.
275. Hart S.R. // Carnegie Inst. Wash. Yearbook. 1964. Vol. 63. P. 330.
276. Hartmann M. // Meyniana. 1964. Bd. 14. S. 53.
277. Harvey H.W. The chemistry and fertility of sea water. 2ed. Cambridge: Cambridge Univ. press, 1957. P. 234.
278. Harwell A. Cm. [201].
279. Hashitani H., Yamamoto K. // J. Chem. Soc. Jap. 1959. Vol. 80, N 7. P. 727—730.
280. Haskin L., Gehl M.A. // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 67. P. 2537—2542.
281. Hedge C.E., Walshall F.G. // Science. 1963. Vol. 140, N 3572. P. 1214—1217.
282. Heide F., Körner D. // Chem. Erde. 1963. Bd. 23, H. 1. S. 104—115.
283. Hendey N.I. // Nature. 1947. Vol. 159, N 4045. P. 646.
284. Hercus A., Benson B., Carter K. // J. Hyg. 1925. Vol. 24. P. 347.
285. HERNEGGER F., Karlik B. // Sitzungsber. Osterr. Akad. Wiss. Wien. Math.-Natur. Kl. Abt. II A, 1935. Bd. 144. S. 217.
286. Hevesy G. Chemical analysis by X-rays and its applications. N.Y.: L.: McGraw Hillbook, 1932. 333 p.
287. Heymann J.A. // Water and Gas. 1925. N 4. P. 345—356.

288. Higash S. // J. Oceanogr. Soc. Jap. 1956. Vol. 15. P. 61—70.
289. Hinterberger H., König H., Suess H. et al. // Ztschr. Naturforsch. A. 1964. Bd. 19, H. 10. S. 1227.
290. Hitchcock R.D., Starr W.L. // Appl. Spectrosc. 1954. Vol. 8. P. 5.
291. Holland H.D., Kulp J.L. // Geochim. et cosmochim. acta. 1954. Vol. 5, N 2. P. 197—213.
292. Holmes E.M. // Pharm. J. Trans. 1893. Vol. 52, N 1184. P. 735—739.
293. Hörmann P.K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1963. Vol. 27, N 8. P. 861—876.
294. Hosohara K. // J. Chem. Soc. Jap. 1961. Vol. 83, N 7. P. 1107—1121.
295. Hosohara K., Kozuma H., Kawasaki K., Tsuruta T. // Ibid. 1961. Vol. 82, N 11. P. 1479—1480.
296. Hummel R.W. // Analyst. 1957. Vol. 82, N 976. P. 483—488.
297. Hummel R.W., Smales A.A. // Ibid. 1956. Vol. 81, N 959. P. 110—112.
298. Hutchinson G.E., Benoit R.J., Cotter W.B., Wangersky P.J. // Proc. Nat. Acad. Sci. 1955. Vol. 41. P. 160.
299. Igelsrud I., Thompson Th.G., Zwicker B.M.G. // Amer. J. Sci. Ser. 5. 1938. Vol. 35. P. 205.
300. Isenbruch J. // Schr. Naturforsch. Ges. Danzig. 1927. Bd. 18. S. 112.
301. Ishibashi M. // Rec. Oceanogr. Works Jap. N.S. 1953. Vol. 1. P. 88.
302. Ishibashi M. // J. Chem. Soc. Jap. 1961. Vol. 82, N 9. P. 1141—1143.
303. Ishibashi M., Fujinaga T., Izutsu K. et al. // Rec. Oceanogr. Works Jap. N.S. 1961. Vol. 6, N 1. P. 106.
304. Ishibashi M., Fujinaga T., Kuwamoto T. // J. Chem. Soc. Jap. 1958. Vol. 79, N 12. P. 1496—1499.
305. Ishibashi M., Hara T. // Rec. Oceanogr. Works Jap. N.S. 1955. Vol. 2, N 1. P. 45.
306. Ishibashi M., Hara T. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1959. Vol. 37, N 3. P. 179.
307. Ishibashi M., Kawai T. // J. Chem. Soc. Jap. 1952. Vol. 73, N 6. P. 380.
308. Ishibashi M., Kurata K., Hirobe T. // Ibid. 1940. Vol. 61, N 5. P. 726.
309. Ishibashi M., Motojima K. // Ibid. 1952. Vol. 73, N 7. P. 491.
310. Ishibashi M., Shigematsu T. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1950. Vol. 23.
311. Ishibashi M., Shigematsu T. // Ibid. 1951. Vol. 27. P. 42.
312. Ishibashi M., Shigematsu T., Nakayama Y. // Ibid. 1951. Vol. 26. P. 68.
313. Ishibashi M., Shigematsu T., Nakayama Y. // Rec. Oceanogr. Works Jap. 1953. Vol. 1.
314. Ishibashi M., Shigematsu T., Nakayama Y., Ishibashi J. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1951. Vol. 24.
315. Ishibashi M., Shigematsu T., Nishikawa Y. // Ibid. 1956. Vol. 34, N 4.
316. Ishibashi M., Shigematsu T., Tabushi M., Nishikawa Y., Gida S. // J. Chem. Soc. Jap. 1961. Vol. 83, N 3. P. 295—298.
317. Ishibashi M., Yamamoto T., Tetsuo F. // Rec. Oceanogr. Works Jap. 1964. Vol. 7, N 2. P. 17.
318. Itallie L. van // Arch. Pharm. 1889. Vol. 227. P. 1132—1134.
319. Jarvis N.D., Clough E.W., Clark E.D. // Publ. Fish. Univ. Wash. 1926. Vol. 1, N 6. P. 110.
320. Jeffery P.M., Compston W., Greenhalgh H., de Laeter J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1955. Vol. 7, N 2. P. 255—286.
321. Johannesson J.K. // Nature. 1958. Vol. 182, N 4630. P. 250—252.
322. Joly J. Radium and geology. L. 1909.
323. Kalle K., Wattenberg H. // Naturwissenschaften. 1938. Bd. 26, H. 38. S. 630—631.
324. Kanamori T. // Inst. Chem. Fac. Sci. Nagoya Univ. 1962. P. 9.
325. Kappanna A.N., Gadre G.T., Bhavnagary H.M., Joshi J.M. // Curr. Sci. 1962. Vol. 31, N 7. P. 273—279.
326. Kato K. // Bull. Fac. Fish. Hokkaido Univ. 1957. Vol. 7, N 4. P. 454—455.
327. Kawamoto T. Sea and sky. Tokyo. 1952.
328. Kay H. // Meersforschungen. 1954. Vol. 10. P. 202.
329. Keith M.L., Degens E.T. // Research in geochemistry / Ed. A. Abelson. 1959. Vol. 4. P. 38—61.
330. Keith M.L., Weber J.N. // Science. 1965. Vol. 150, N 3695. P. 498—501.
331. Kharkar D.P., Nijampurkar V.N., Lal D. // Geochim. et cosmochim. acta. 1966. Vol. 30, N 6. P. 621—631.
332. Koch K. // Kolloid-Ztschr. 1918. Bd. 22, H. 1. S. 1.
333. Koczy F.F., Picciotto E., Poulaert G., Wilgain S. // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. Vol. 11, N 1/2. P. 103—129.
334. Koczy F.F., Szabo B. // J. Oceanogr. Soc. Jap. 1962. Vol. 19. P. 590—597.
335. Koczy F.F., Tomic E., Hecht F. // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. Vol. 11, N 1/2. P. 86—102.
336. Koszy G. // Sitzungsber. Osterr. Akad. Wiss. Wien. Math.-natur. Kl. Abt. IIA. 1950. N 158. S. 113.
337. Koettstorffer I. // Ztschr. anal. Chem. 1877. Bd. 17. S. 305.
338. Kokubu N., Hidaka T. // Nature. 1965. Vol. 205, N 4975. P. 1029—1031.
339. König H. // Ztschr. Naturforsch. A. Bd. 18, H. 3. S. 363.

338. König C., Wänke H., Bien G.S. et al. // Deep-Sea Res. 1964. Vol. 11. P. 243.
339. Koroleff V. // Acta chem. scand. 1947. Vol. 1. P. 503.
340. Kramer J.R. // Science. 1964. Vol. 146, N 3644. P. 637.
341. Krauskopf K.B. // Geochim. et cosmochim. acta. 1956. Vol. 9, N 1/2. P. 1—33.
342. Krauskopf K.B. // Ibid. 1957. Vol. 12, N 1/2. P. 61—84.
343. Kreps E. // Jymes Johnston Mem. 1933. P. 193.
344. Kreps E., Verjbinskaya V. // J. Cons. intern. explor. mer. 1930. Vol. 5. P. 326.
345. Krjukov P.A., Awseewich G.P. // Ztschr./ Elektrochem. 1933. N 11. S. 884.
346. Krogh A., Keys A. // Biol. Bull. 1934. Vol. 67. P. 132.
349. Kuenen Ph.H. Marine geology. 1950.
350. Kuroda T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1939. Vol. 15, N 88. P. 493.
351. Laevastu T., Thompson Th. // J. Cons. intern. explor. mer. 1955. Vol. 21, N 1. P. 45—60.
352. Lagrange L. См. [125].
353. Lai M.G., Weiss H. // Anal. Chem. 1962. Vol. 34, N 8. P. 1012—1018.
354. Lakin H.W., Thompson C.E., Davidson D.F. // Science. 1963. Vol. 142, N 3599. P. 1568—1569.
355. Landergreen S. // Rep. Swed. Deep-Sea Exped. 1964. Vol. 10, N 5.
356. Lerman A. // Science. 1965. Vol. 150, N 3697. P. 745—751.
357. Lerman A. // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 8. P. 977—1002.
358. Lewis G., Goldberg E. // J. Mar. Res. 1954. Vol. 13, N 2. P. 183—192.
359. Liversidge A. // Proc. Roy. Soc. N.S. Wales. 1895. Vol. 29. P. 335.
360. Livingstone D.A. // Geochim. et cosmochim. acta. 1963. Vol. 27, N 10. P. 1055.
361. Livingstone D.A. // Lata of geochemistry. 6th ed. 1963.
362. Lloyd L. // Amer. J. Sci. 1915. Vol. 39. P. 580.
363. Loevy L. См. [268].
364. Linginelli A., Tongiorgii E. // Science. 1961. Vol. 144, N 3612. P. 1004—1016.
365. Lowenstam H.A. // Bull. Geol. Soc. Amer. 1960. Vol. 73. N 4. P. 435—438.
364. Lowenstam H.A. // Isotopic and cosmic chemistry. Amsterdam: North-Holland, 1964. P. 114—132.
365. Macadam St. // J. prakt. Chem. 1852. Bd. 57, H. 5, N 21. S. 264—268.
366. MacAllister C.D., Parson T.R., Strickland J.D. // J. Cons. intern. explor. mer. 1960. Vol. 25, N 3. P. 312—323.
367. Mackenzie E.T. // Science. 1964. Vol. 146, N 3643. P. 517.
368. Malaguti M., Durocher B., Sarzeaud D. // Ann. chim. et phys. 1850. Vol. 28. P. 192.
371. Mannheim F.T. // Geochim. et cosmochim. acta. 1961. Vol. 25, N 1. P. 52—70.
372. Marchand E. // C.r. Acad. sci. 1852. Vol. 35. P. 512.
373. Masayoshi N., Ishibashi M., Kurata K. // J. Chem. Soc. Jap. 1939. Vol. 60, N 9. P. 1109.
374. Matthews D.J., Ellis B.A. // J. Cons. intern. explor. mer. 1928. Vol. 3. P. 191.
375. Mazor E., Wasserburg G.J., Craig H. // Deep-Sea Res. 1964. Vol. 11, N 6. P. 929—938.
376. Meng-Chierego N., Picotti M. // Intern. Oceanogr. Congr. 1959. P. 187. Preprint.
377. Menzel D., Spaeth J. // Limnol. and Oceanogr. 1962. Vol. 7, N 2. P. 155.
378. Mero J.L. The mineral resource of the sea. Amsterdam: Elsevier, 1965. 312 p.
379. Merrill J.R., Lyden E.F.X., Honda M., Arnold J.R. // Geochim. et cosmochim. acta. 1956. Vol. 18, N 1/2. P. 108—129.
380. Meyer H. // Ann. Hydrogr. und mar. Meteorol. 1938. Bd. 66. S. 325.
381. Mialock M. // An. Soc. cient. Argent. 1915. Vol. 79. P. 267.
382. Miyake Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1939. Vol. 14, N 10. P. 461—466, 467—473.
383. Miyake Y., Sakuria S. // J. Mar. Meteorol. Soc. Jap. 1952. Vol. 30. P. 1—25.
384. Miyake Y., Saruhashi K., Katsuragi Y. et al. // Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Maruzen, 1964. P. 127.
385. Miyake Y., Tsunogai S. // J. Geophys. Res. 1963. Vol. 68, N 13. P. 3989—3997.
386. Moberg E.G., Harding M.W. // Science. 1932. Vol. 77. P. 510.
387. Moore W., Sackett W. // J. Geophys. Res. 1964. Vol. 69, N 24. P. 5401—5405.
388. Morita I. // Rec. Oceanogr. Works, Jap. N.S. 1953. N 1 (2).
389. Morrison T.J., Jonston N.B. // J. Chem. Soc. 1954. P. 3411.
390. Müller J. // B.: Acad. Verl. 1962.
391. Müllin J., Riley J. // J. Mar. Res. 1956. Vol. 15, N 2. P. 103—107.
392. Münster C.A. // J. Soc. Chem. Ind. 1892. Vol. 11. P. 351.

393. *Murata K.J.* // Amer. J. Sci. 1939. Vol. 37. P. 725.
394. *Nakanishi M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1951. Vol. 24. P. 36.
395. *Nakanishi M.* // Ibid. 1952. Vol. 24. P. 36.
396. *Nielsen E.S.* // J. Cons. intern. explor. mer. 1952. Vol. 18. P. 117—121.
397. *Noakes J., Hood D.* // Deep-Sea Res. 1961. Vol. 8. P. 121.
398. *Noddack I., Noddack W.* // Ark. zool. 1939/1940. Vol. 32, N 4.
399. *Noll W.* // Chem. Erde. 1934. Bd. 8, N 4. S. 507—600.
400. *Odum H.T.* // Science 1951. Vol. 114, N 2596. P. 211—219.
401. *Orton J.H.* // Fish. Invest. Ser. 2. 1924. Vol. 6, N 3.
402. *Pack J.W.* // Min. Sci. Press. 1898. Vol. 77. P. 154.
403. *Parvel A., Ubish H., Wickman F.E.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1956. Vol. 10, N 3. P. 185—190.
404. *Peters B.* // Ztschr. Phys. 1957. Bd. 148. S. 93.
405. *Pettersson H.* // Amer. J. Sci. 1953. Vol. 41. P. 245.
406. *Pettersson H.* Deep-Sea Res. Suppl. 1954. Vol. 3. P. 335.
407. *Pettersson H.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1959. Vol. 17, N 3/4. P. 209—213.
408. *Pettersson H., Rotschi H.* // Ibid. 1952. Vol. 2, N 2. P. 81—90.
409. Physico-chemical studies of some microcomponents in sea water. Annu. rep., 1965—1966, Inst. “Ruder Boškovic”. Rovini; Zagreb. Yugosl. 1966.
410. *Picciotto E.E.* // Oceanography. 1965. P. 288.
411. *Piggot C.S., Urry W.D.* // Amer. J. Sci. 1942. Vol. 240, N 2. P. 93—103.
412. *Pinson W.H.* // Bull. Geol. Soc. Amer. 1957. Vol. 68. P. 1781.
413. *Plunkett M., Rakestraw N.* // Deep-Sea Res. Suppl. 1955. Vol. 3.
414. *Poldervaart A.* // Amer. Geol. Soc. Spec. Pap. 1955. N 62. P. 119.
415. *Potter P.E., Shimp N.F., Witters J.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1963. Vol. 27, N 6. P. 669.
416. *Potratz H.A., Sackett W.M.* // Intern. Oceanogr. Congr. 1959. Preprint.
417. *Proust M.* // Mem. Mus. hist. natur. 1821. Vol. VII.
418. *Prytherch H.F.* // Ecol. Monogr. 1934. Vol. 4, N 1. P. 47.
419. *Purnam C.* // J. Chem. Educ. 1953. Vol. 30, N 10. P. 576.
420. *Rakestraw N.W., Herrik C., Urry W.* // Amer. Chem. Soc. 1939. Vol. 61. P. 2806.
421. *Rakestraw N.W., Lutz F.B.* // Biol. Bull. 1932. Vol. 65, N 3.
422. *Rakestraw N.W., Mahncke H.E.* // Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 1935. Vol. 7, N 4. P. 425—427.
423. *Rakestraw N.W., Mahncke H.E., Beach E.F.* // Ibid. 1936. Vol. 8, N 2. P. 136—138.
424. *Rancama K.* Progress in isotope geology. N.Y.; L.: Willey, 1963. 705 p.
425. *Rankama K., Sahama Th.* Geochemistry. Chicago: Univ. Chicago press, 1950. 912 p.
426. *Riedfield A., Friedman I.* // Pap. Symp. Mar. Geochem. Rhode (Island), 1965. N 3. P. 149.
427. *Reith J.* // Rec. trav. chim. 1930. Vol. 49. P. 142.
428. *Revelle R., Fleming R.H.* // Proc. V Pacif. Sci. Congr., Canada, 1930. Vol. 3. P. 2089—2092.
429. *Revelle R., Moberg E.G.* // Ibid. P.
430. *Revelle R., Sness H.E.* // The sea. Ideas and observations on progress in the study of the seas. N.Y.; L., 1962. Vol. 1. P. 313.
431. *Reynolds R.C.(Jr.).* // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 8. P. 1008—1009.
432. *Richards F.* // Intern. Oceanogr. Congr. 1956. P. 848. Preprint.
433. *Riley J.P., Skirrow G.* Chemical oceanography. N.Y.; L.: Acad. press, 1965. Vol. 1. 712 p.; Vol. 2. 508 p.
434. *Riley J.P., Tongudai M.* // Deep-Sea Res. 1963. Vol. 11, N 4. P. 563—568.
435. *Rona E., Akers L.* // Intern. Oceanogr. Congr. 1959. P. 503. Preprint.
436. *Rona E., Akers L., Muse L.* // Ibid.
437. *Rona E., Gilpatrick L.O., Jeffery L.M.* // Trans. Amer. Geophys. Union. 1956. Vol. 37, N 6. P. 697.
438. *Rona E., Urry W.* // Amer. J. Sci. 1952. Vol. 250. P. 241.
439. *Rose W., Bodansky M.* // J. Biol. Chem. 1920. Vol. 44. P. 90.
440. *Rosholt J.N., Emeliani C., Geiss J. et al.* // J. Geol. 1961. Vol. 69, N 2. P. 162—185.
441. *Rubey W.W.* // Bull. Geol. Soc. Amer. 1951. Vol. 62, N 9. P. 1111 — 1148.
442. *Sackett W.M.* // Science. 1960. Vol. 132, N 3441. P. 1761 — 1762.
443. *Sackett W.M.* // Trans. Amer. Geophys. Union. 1963. Vol. 44, N 2. P. 483—487.
444. *Satterly J.* // Proc. Cambridge. Phil. Soc. 1911. Vol. 16. P. 360.
445. *Schaefer D., Bishop Y.* // Limnol. and Oceanogr. 1958. Vol. 3. P. 137.

446. Schmalz R.E. // Science. 1965. Vol. 149, N 3687. P. 993—996.
447. Schulze F.E. См. [229].
448. Schulze F.E., Theirfelder H. // Sitzungsber. Ges. Naturforsch. Fr. Berlin. 1905. Bd. 2.
449. Schutz D.F., Turekian K.K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1965. Vol. 29, N 4. P. 259—313.
450. Scofield C.C., Thompson T.G., Robinson R.J. // Nat. Res. Council. Bull. 1932. N 85. P. 95—117.
451. Seiwel G. // Ecology. 1935. Vol. 16. P. 664—668.
452. Servigne M., Tchakirian A. // C.r. Acad. sci. 1939. Vol. 209. P. 570—574.
453. Shepherd E.S. // Amer. J. Sci. 1940. Vol. 238, N 2. P. 117.
454. Sillen L.G. // Sven. kem. tidskr. 1963. Vol. 75, N 4. P. 161—167.
455. Simons L.H., Monaghan P.H., Taggart M.S., Jr. // Anal. chem. 1953. Vol. 25, N 6. P. 989—990.
456. Slowey D.F., Hood H.L. // Тез. докл. II Междунар. океаногр. конгр. М., 1966. С. 35.
457. Slowey J.F., Jeffrey L.M., Hood D.W. // Nature. 1967. Vol. 214, N 5086. P. 377—378.
458. Smales A.A. // Analyst. 1951. Vol. 76, N 903. P. 348—355.
459. Smales A.A., Pate B.D. // Ibid. 1952. Vol. 77, N 913. P. 188—195.
460. Smales A.A., Webster R.K. // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. Vol. 11, N 1/2. P. 139.
461. Smith A., Grimaldi F. // US Geol. Surv. Bull. 1954. P. 111.
462. Sonstadt E. // Chem. News. 1872. Vol. 26, N 671. P. 159—161.
463. Sonstadt E. // Ibid. Vol. 25, N 647. P. 196—198.
464. Soyer M. // Vie et milieu. 1963. Vol. 14, N 1. P. 1.
465. Stark W. // Helv. chim. acta. 1943. Vol. 26. P. 242.
466. Steeman-Nielsen E. // J. Cons. intern. explor. mer. 1954. P. 19.
467. Steiger R. См.: F.W. Clark. Data of geochemistry. 1924.
468. Stewart D., Benley T. // Science. 1954. Vol. 120. P. 50.
469. Stock A., Cucuel F. // Naturwissenschaften. 1954. H. 23/24.
470. Strock L.W. // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. 1936. N 15.
471. Strusi A. // Rapp. et pros. verb. reun. commiss. intern. explor. sci. Mer Mediterr. 1963. Vol. 17, N 3. P. 815.
472. Sugawara K., Kawasaki N. // Rec. Oceanogr. Works Jap. 1958. Vol. 12, N 2. P. 227—234.
473. Sugawara K., Naito H., Yamada S. // J. Earth Sci. Nagoya Univ. 1956. Vol. 4, N 1. P. 44—51.
474. Sugawara K., Shiro O., Tanaka M. // Ibid. 1961. Vol. 9, N 1. P. 114—121.
475. Sugawara K., Terada K. // Ibid. 1957. Vol. 5, N 2. P. 81—85.
476. Sugawara K., Terada K., Kanamori S. et al. // Ibid. 1962. Vol. 10, N 1. P. 34—37.
477. Sugimura Y. // J. Oceanogr. Soc. Jap. 1964. Vol. 19, N 4. P. 200—212.
478. Sugimura Y., Torii T., Murata S. // Nature. 1964. Vol. 204, N 4957. P. 464—465.
479. Sugimura Y., Tsubota H. // J. Mar. Res. 1960. Vol. 21, N 2. P. 74—81.
480. Suzuoki T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1960. Vol. 37, N 8. P. 387—392.
481. Sverdrup H.U., Johnson W.W., Fleming R.H. The ocean. N.Y.: Interscience, 1942.
482. Symposium on marine geochemistry: Occas. publ. Rhode (Island), 1965. N 3.
483. Szabo B.J. // Geochim. et cosmochim. acta. 1967. Vol. 31, N 8. P. 1321—1331.
484. Taggart M.S. См. [455].
485. Tatsumoto M., Goldberg E.D. // Geochim. et cosmochim. acta. 1959. Vol. 17, N 3/4. P. 201—208.
486. Tatsumoto M., Hedge C.E., Engel A.E.J. // Science. 1965. Vol. 150, N 3698. P. 776—789.
487. Tatsumoto M., Patterson C.C. // Earth science and meteorites. Amsterdam: North-Holland, 1963.
488. Ter Meulen H. // Rec. trav. chim. 1931. Vol. 50. P. 491—502.
489. Thomas B.D., Thompson T.G. // Science. 1933. Vol. 77. P. 547—549.
490. Thompson T.G., Bremner R.W. // J. Cons. intern. explor. mer. 1935. Vol. 10, N 1. P. 12—28.
491. Thompson T.G., Bremner R.W., Jamieson I.M. // Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 1932. Vol. 4, N 3. P. 288—290.
492. Thompson T.G., Johnson W.R., Wirth H.E. // J. Cons. intern. explor. mer. 1931. Vol. 6. P. 246—248.
493. Thompson T.G., Karpi E. // J. Mar. Res. 1942. Vol. 5, N 1. P. 28—31.
494. Thompson T.G., Laevastu T. // Ibid. 1956/ Vol. 18, N 3. P. 189—195.
495. Thompson T.G., Lang T., Anderson L. // Publ. Puget Sd. Marine (biol.) Stat. 1927. N 5. P. 277—283.
496. Thompson T.G., Robinson R.J. // Physics of the Earth. 1932. Vol. 5: Oceanography. P. 95—203.
497. Thompson T.G., Taylor H.J. // Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 1933. Vol. 5, N 2. P. 87—89.
498. Thompson T.G., Wilson T.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. Vol. 57. P. 233—237.
499. Thorpe. См. [284].

500. *Thoulet J.* // Resultates des camp. sci. accomp. par "Albert prince de Monaco". 1902. P. 22.
501. *Thurber D.L.* // J. Geophys. Res. 1962. Vol. 67. P. 4518—4521.
502. *Thurber D.L., Broecker W.S., Potratz H.A.* // Science. 1965. Vol. 149, N 3679. P. 55—56.
503. *Torii T., Murata S.* // Recent res. in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Maruzen. Tokyo. 1964. P. 321.
504. *Tosiharu T.* et al. // Sci. Rep. Togo Sodi Manufact. Comp. 7.1.24. 1963.
505. *Tourtotel H.A.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 10. P. 1579—1604.
506. *Trask P.D.* // Recent marine sediments. 1937. P. 428.
507. *Trillat* (частное сообщение, 1922). См. [24].
508. *Turekian K.K.* // Trans. N.Y. Acad. Sci. 1964/ Vol. 26, N 3. P. 312.
509. *Turekian K.K.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1964. Vol. 28, N 9. P. 1479—1496.
510. *Turekian K.K., Johnson D.G.* // Ibid. 1966. Vol. 30, N 11. P. 1153—1174.
511. *Turekian K.K., Kulp J.L.* // Ibid. 1956. Vol. 10, N 5/6. P. 245—296.
512. *Turekian K.K., Schutz D.F.* // Symp. Mar. Geochem. Rhode (Island), 1965. N 3. P. 41—43.
513. *Urey H.C.* The planets. New Haven: Interscience, 1952. 240 p.
514. *Urey G., Greiff L.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. Vol. 57. P. 321—324.
515. *Urry W.D.* // Amer. Chem. J. 1935. Vol. 57. P. 657.
516. *Utterback A., Sanderman K.* // J. Mar. Res. 1938. Vol. 1, N 3. P. 312—316.
517. *Veatch A.* // Proc. Cal. Acad. Sci. 1859. Vol. 2. P. 7.
518. *Vinogradov A.P.* Elementary chemical composition of marine organisms. New Haven: Sears Found. Mar. Res. Yale Univ., 1953. 647 p.
519. *Vinogradov A.P.* // Proc. II Unit. Nations Intern. Conf. Peaceful Uses Atom: Energy, Geneva, 1—13. Sept. 1958. Geneva: UNPress, 1957/ Vol. 2: Survey of raw material resources. P. 255—269.
520. *Wagoner L.* // Trans. Amer. Inst. Mining and Met. Eng. 1907. Vol. 38. P. 704.
521. *Walton A., Broecker W.* // Intern. Oceanogr. Congr. 1959. P. 505.
522. *Wardani S.A.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1958. Vol. 15, N 3, P. 237—254.
523. *Wattenberg H.* // Ztsch. anorg. Chem. 1938. Bd. 236. S. 339—345.
524. *Wattenberg H.* // Ztsch. anorg. and allg. Chem. 1943. Bd. 251. S. 86.
525. *Wattenberg H., Timmermann E.* // Kiel Meersforsch. 1937. Bd. 2. S. 81.
526. *Webb D.A.* // Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. N.S. 1937. Vol. 21 (47). P. 505.
527. *Webb D.A.* // Nature. 1938. Vol. 142, N 3599. P. 751—752.
528. *Weber J.N.* // Ibid. 1966. Vol. 207, N 5000. P. 972—973.
529. *Weber J.N., Kaufmann J.W.* // Science. 1964. Vol. 149, N 3687. P. 996—997.
530. *Wedepohl K.H.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1960. Vol. 18, N 3/4. P. 200—231.
531. *Wedepohl K.H.* // Ibid. 1964. Vol. 28, N 3. P. 305—364.
532. *Weiss H.V., Lai M.G.* // Talanta. 1961. Vol. 8. P. 72—76.
533. *Weiss H., Reed J.* // J. Mar. Res. 1960. Vol. 18, N 3. P. 185—189.
534. *White D.E., Waring G.A.* // Data of geochemistry. 1963.
535. *Wilcox L.V.* // Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 1932. Vol. 4, N 1. P. 38.
536. *Wilde P. de* // Arch. Sci. Phys. Natur. Ser. 19. 1905. P. 559.
537. *Wildeman Th., Hoskin L.* // J. Geophys. Res. 1965. Vol. 70, N 12. P. 2905.
538. *Williams K.T., Byers H.G.* // Ind. and Eng. Chem. N.S. 1935. Vol. 13, N 2. P. 353—354.
539. *Wilson K.L.* // Chem. gaz. 1849. Vol. 7. P. 404.
540. *Wilson A.T., Fergusson G.J.* // Geochim. et cosmochim. acta. 1960. Vol. 18, N 3/4. P. 273—277.
541. *Wilson J.D., Wetster R.K., Miener G.W.* et al. // Anal. chim. acta. 1960. Vol. 23, N 6. P. 505—507.
542. *Winkler L.W.* // Ztschr. angew. Chem. 1916. Bd. 29, H. 68. S. 205.
543. *Wiseman J.D.H.* // Nature. 1964. Vol. 202, N 4939. P. 1286—1288.
544. *Yasuda M.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1926. Vol. 2. P. 321.
545. *Yonehara N.* // Ibid. 1961. Vol. 37, N 8. P. 1101.
546. *Yong E., Smith D.G., Langille W.M.* // J. Fish. Res. Board. Canada. 1959. Vol. 16. P. 7.
547. *Zarinš E., Ozolins J.* // J. Cons. intern. explor. mer. 1935. Vol. 10(3). P. 275.
548. *Ziess E.G.* // Contrib. Nat. Geogr. Soc. Techn. Pap. I. Katmai Ser. 1929. N 4.
549. *Zobell C.E.* // Symp. Mar. Microbiol. Ed. C. Oppenheimer. 1949.

ВВЕДЕНИЕ*

Моря и океаны всегда объединяли людей. С незапамятных времен люди совершали далекие мореплавания. Устанавливались торговые пути. Культура одной страны переносилась в другую. За много столетий, еще до XVI века, люди установили через океан связь Старого света с Новым светом.

Мореплаватели наблюдали за звездами, за морскими течениями и ветрами, открывали все новые острова, встречались с неведомой ранее природой. Встречали новых людей. Но и в эти романтические века мореплавание было преимущественно способом достижения заокеанских земель, в целях поисков в них золота, драгоценных камней и других богатств.

Все изменилось в XIX веке и несколько позже, когда впервые начали бороздить океанские просторы научно-исследовательские корабли. К этому времени был накоплен большой опыт по вождению кораблей, навигации. Но огромные богатства океана, его пищевые, минеральные и энергетические ресурсы предстали впервые перед просвещенным оком людей нашего века. Новые открытия в области физической океанологии, в биологии, в строении дна океана и других сопредельных областях знания вместе с тем выдвинули и новые задачи, новые проблемы в связи с необходимостью более полного освоения богатств океана. Эти задачи интенсивно разрешаются в наше время. Из морей и океанов во всем мире вылавливают сотни видов организмов, и прежде всего огромные массы разных видов рыб, в шельфах морей открывают нефть и т. д. Но вместе с тем с каждым десятилетием становится все яснее, что в области изучения и освоения богатств океана проведена лишь огромная разведка и что предстоит еще долгая систематическая работа исследователей в этом направлении. Больше того, мы начинаем понимать, что, пользуясь богатствами океана, должны помнить и об их сохранении и возобновлении.

Сейчас происходит новый подъем в области океанографии, как и во всех областях точного знания.

Правительства многих государств приглашают ученых и поощряют их к исследованию океана. Только за последние годы внушительное количество глубоководных экспедиций работали в океане под разными флагами. Еще совсем недавно корабли измеряли глубины с помощью проволоки с грузом. В настоящее время исследовательские корабли оборудованы эхолотами, акустическими приборами связи, радиолокаторами, радиопеленгаторами и другими электронными приборами. На кораблях устанавливаются счетно-решающие машины, способные быстро переработать обширную гидрографическую и прочую информацию, получаемую на корабле. В разных странах известны прекрасно оборудованные научно-исследовательские корабли, лаборатории и институты. Появились корабли, движущиеся при помощи атомной энергии. Искусственные спутники Земли могут наблюдать за морскими течениями. Точное знание входит во все области океанологии. Океан рисуется ученым как грандиозная динамическая система равновесий между его водой, атмосферой, донными отложениями и жизнью, населяющей океан. Изучение океана приняло глобальный характер. Благодаря этим научным изысканиям открываются новые явления. Все это вместе активно усиливает мировую практическую деятельность человека в океане. В то же время начинают широко признавать, что ни одна страна самостоятельно не может выполнить все необходимые океанологические исследования, создать серьезный прогресс в изучении океана. Это можно сделать только путем объединенных усилий всех стран, всех наций, ученых-океаноло-

* Основные проблемы океанологии. II-ой Межд. океанографический конгресс. Москва 30 мая-9 июня 1966 г. Доклады на пленарных заседаниях. М.: 1968. С. 5-6.

гов разных государств. И нужно оказать, что ученые-океанологи уже вступили на путь коллективных международных исследований. Так, во время Международного геофизического года в 1957–1958 гг. океанологические исследования проводились по объединенной программе, имели значительный размах и достигли выдающихся успехов. Особо следует упомянуть Международную Индоокеанскую экспедицию, открывшую много особенностей в структуре Индийского океана. Ученые ряда наций проводят совместные работы в Антарктике, десятилетие которых мы совсем недавно отмечали. Эти работы впервые позволили установить взаимодействие континентов и морей в этой обширной области нашей планеты. За эти годы были созданы международные информационные центры – по обмену океанографическими данными. Наконец, еще большее объединение усилий ученых в изучении океана состоялось в результате организации и проведения Первого океанографического конгресса в 1959 г. в Нью-Йорке. И когда возникло предложение о проведении Второго океанографического конгресса в Москве, правительство Советского Союза с большой охотой дало свое согласие. Естественно, мы должны были учесть опыт проведения Первого конгресса, и рассчитываем, что хорошие традиции, заложенные на этих конгрессах, будут и дальше поддерживаться океанологами всех стран. Вот почему, как следствие уже создавшейся традиции, наш Конгресс проходит под девизом «Исследование океана на благо человечества». Мирное использование богатств океана не только усилит мирную связь между народами, но и должно обеспечить счастье будущего человечества. Нам было предоставлено ограниченное время для организации созыва Конгресса. Поэтому мы ценим ту помощь, которая была оказана Организационному комитету Второго океанографического конгресса прежде всего со стороны ЮНЕСКО и ФАО.

С большим вниманием к нашей работе относился Межправительственный Океанологический Комитет, а также SCOR и, наконец, Международное агентство по мирному использованию атомной энергии. Разрешите выразить им нашу благодарность.

Академик *А.П. Виноградов*,
президент Второго Международного океанографического конгресса

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР, Москва, СССР*

Из намеченных мною в предварительных тезисах нескольких геохимических проблем, связанных со становлением и эволюцией океана, я хочу остановиться здесь лишь на одной проблеме, а именно – **на образовании океана** – его океанической земной коры, водной и солевой массы, как на **едином** геологическом процессе.

Мне казалось, что время от времени следует возвращаться к этой кардинальной проблеме, тем более, что гипотезы, излагающие образование макрорельефа Земли в глобальном аспекте, как правило, не считаются ни с изменением во времени объ-

* Основные проблемы океанологии. II-й Межд. океанографический конгресс. Москва 30 мая-9 июня 1968 г. Доклады на пленарных заседаниях. М., «Наука». 1968. С. 251-257.

ёма водной массы океана, ни с уровнем океана в каждый данный геологический момент.

Я, как и многие исследователи, в настоящее время исхожу из представления о первично «холодном» состоянии Земли и последующем её разогревании и дифференциации на оболочки. Изучение баланса тепла Земли, генерируемого радиоактивными элементами, показало, что происходило разогревание недр Земли, вещества мантии, близкого, как мы теперь знаем, по составу к веществу наиболее распространённых каменных метеоритов – хондритов (Виноградов, 1959, 1965).

В течение всей геологической истории Земли происходил **направленный необратимый** процесс обогащения поверхности Земли веществом из глубоких недр Земли, более легкоплавким и легколетучим, чем вещество мантии. В результате этого процесса образовалась **оболочечная** структура Земли, и породы верхней мантии, как мы теперь хорошо знаем, отделяются по своему составу от пород континентальной и океанической земной коры, как и последние, в свою очередь, от гидросферы и атмосферы. Возникал основной вопрос – о **механизме** этого процесса образования оболочек Земли, который бы объяснил извлечение из твёрдой в целом Земли и подъём к поверхности планеты вещества, слагающего в настоящее время её внешние оболочки, и, в частности, океаническую кору, водную оболочку и атмосферу.

Все геохимические данные, рассмотренные нами в своё время, показали, что дифференциация Земли на оболочки определяется процессом выплавления и дегазации легкоплавких и легколетучих компонентов мантии Земли (Виноградов, 1959; Vinogradov, 1964).

Далее нам представилось возможным экспериментально показать, что подобная дифференциация вещества на оболочки Земли идёт по механизму зонного плавления (Виноградов, 1961; Vinogradov, 1958). Хотя я имел возможность говорить об этом уже в 1957–1958 гг. (Vinogradov, 1958), вместе с тем, считаю необходимым совершенно кратко повторить принципиальную основу этого процесса, чрезвычайно важную для понимания всего последующего изложения. В процессе подобного зонного плавления вещество делится на фазы. В нашем случае – на оболочки планет. Если иметь в виду вещество мантии Земли и взять для эксперимента вещество метеоритов – хондритов, например, в виде цилиндра (рис. 1), и нагревать его в узкой

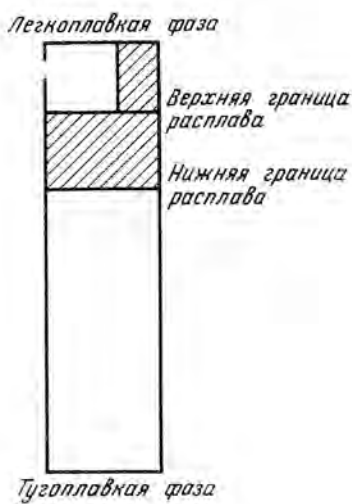


Рис. 1.

полосе до проплавления, то образуется расплавленная зона, которая имеет несколько отличное поперечное сечение, чем остальное твёрдое тело. Так как плотность расплавленной зоны в данном случае, как мы показали, меньше, чем плотность твёрдого вещества, то её поверхностный мениск будет иметь выпуклую форму и сечение его будет несколько большее, чем твёрдой фазы. Это обстоятельство не должно забываться геологами и геофизиками.

Если нагреватель медленно двигать всегда в одну сторону, например, снизу-вверх, т. е. от нагретого тела к холодному, то произойдёт следующее: часть вещества будет в виде паров и газов дегазироваться, твёрдое же вещество разделится на две фазы – легкоплавкую, которая соберётся, как мы наблюдали при эксперименте, у верхнего

конца цилиндра, и тугоплавкую, которая займёт остальное пространство до нижней границы цилиндра.

В процессе зонного плавления все компоненты вещества метеоритов или мантии закономерно распределяются по этим фазам, а именно, вещества, понижающие T° плавления (щелочи, многие литофильные элементы, например, U, Ca, Th и многие другие), преимущественно переходят в легкоплавкую фазу, а компоненты, повышающие T° плавления (это, как правило, элементы мафического характера – Fe, Ni, Co, Mg, а также Cr и др.), преимущественно остаются в тугоплавкой фазе. Распределение различных компонентов по фазам в простых случаях поддаётся известной математической обработке. При зонном плавлении эффект расщепления вещества на фазы совершенно не требует полного расплавления вещества.

С **химической** точки зрения расщепление вещества метеоритов или мантии Земли при высоких температурах и давлении на две фазы представляется как результат реакции инконгруэнтного распада метасиликатов $2\text{MeSiO}_3 - \text{Me}_2\text{SiO}_4$ (+примеси, растворённые в тугоплавкой фазе) $+\text{SiO}_2$ (+примеси, растворённые в легкоплавкой фазе) + легколетучие вещества. Таким образом, в процессе выплавления и дегазации мантии по механизму зонного плавления происходит расщепление вещества мантии на тугоплавкую фазу – перидотиты, дуниты, т. е. горные породы верхней мантии, и на легкоплавкую фазу – базальтическое вещество, т. е. горные породы земной коры, в частности океанической коры, и, наконец, легколетучие вещества – пары H_2O и главным образом отгоняемые вместе с H_2O легколетучие газообразующие вещества, дымы. Механизм зонного выплавления вещества мантии объясняет малую мощность земной коры, особенности её химического состава и другие геологические, геохимические качества этой области планеты (Виноградов, 1959, 1961). Процесс выплавления вещества и дегазации мантии привёл к образованию гидросферы и, частично, современной атмосферы. Только вещество мантии могло обеспечить создание этих оболочек Земли. Я хочу особенно подчеркнуть общность происхождения этих двух оболочек из одной летучей фракции вещества мантии, путём дальнейшей её дифференциации на поверхности Земли. Но прежде чем дальше рассматривать проблемы взаимоотношения между базальтической фракцией Земли и H_2O и газами – продуктами зонного выплавления мантии Земли, – я должен кратко остановиться и на физической картине зонного плавления в оболочках Земли.

Появление в условиях мантии Земли расплавленной зоны требует, очевидно, пересечения кривой температуры плавления с глубиной и кривой хода реальной температуры, как это показано на рис. 2. В возникшей таким образом достаточно протяжённой на глубину расплавленной зоне должен установиться температурный градиент, равный градиенту температуры плавления в этих условиях. По имеющимся данным этот градиент (порядка $2-3^\circ/\text{км}$) приблизительно на порядок выше адиабатического градиента (около $0,5^\circ/\text{км}$), который является предельным условием стабильности любой системы в гравитационном поле. В силу указанных соотношений в расплавленной зоне эти условия стабильности оказываются нарушенными, расплав станет механически неустойчивым, и в нём должны начаться процессы конвективного перемешивания. В этом процес-

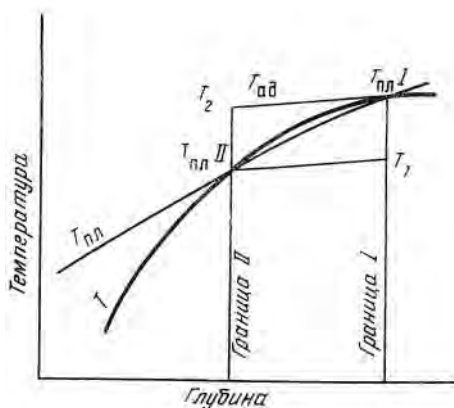


Рис. 2.

се перемешивания нижние участки расплава, поступая к верхней границе зоны по адиабате, окажутся перегретыми, будут отдавать принесённое с собой тепло, которое расходуется на подогрев и плавление пород кровли. С другой стороны, верхние участки расплава, поступая также по адиабате к нижней границе, окажутся там переохлаждёнными, начнут кристаллизоваться с выделением теплоты кристаллизации и нагреваются до температуры плавления в этих условиях. Продолжающееся перемешивание расплава и связанный с этим перенос тепла от нижней границы вверх будут непрерывно сопровождаться кристаллизацией внизу и плавлением вверху, а вся расплавленная зона будет **перемещаться вверх по механизму зонного плавления**. Этот процесс, как указывалось выше, будет сопровождаться химической дифференциацией вещества с накоплением и, тем самым, подъёмом вверх более легкоплавких и легколетучих понижающих температуру ликвидуса компонентов расплава.

При некоторых упрощающих допущениях из условий баланса тепла на нижней и верхней границах расплавленной зоны можно получить принципиальные уравнения, связывающие скорости основных процессов переноса тепла и вещества при подъёме зоны вверх.

Например, уравнение, связывающее скорость кристаллизации со скоростью конвекции, теплотой кристаллизации и степенью переохлаждения расплава на нижней границе, выглядит так:

$$\frac{dV_c}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} \cdot \quad (1)$$

Это уравнение подчёркивает, что поступивший к нижней границе объём расплава нагревается за счёт тепла, выделившегося при кристаллизации из расплава объёма твёрдой фазы.

Далее можно получить уравнение, связывающее скорость плавления со скоростью конвекции, теплотой плавления, степенью перегретости расплава на верхней границе и скоростью оттока тепла вверх:

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} - \frac{1}{d_l \rho_l \Delta h_m} \frac{dQ}{dt} \cdot \quad (2)$$

Из уравнений следует, что скорость кристаллизации всегда больше скорости плавления за счёт того, что часть тепла, выделяющегося при кристаллизации, расходуется на предварительный подогрев пород кровли до температуры плавления. Это приводит к тому, что объём расплавленной зоны по мере её перемещения вверх **сокращается**. Из первых двух уравнений можно получить условие сокращения мощности расплавленной зоны (скорость уменьшения её объёма):

$$\rho_l \Delta h_m \frac{dV_l}{dt} = \rho_s C_{pl} \Delta T_m \frac{dV_c}{dt} + \frac{dQ}{dt} \cdot \quad (3)$$

Скорость теплового потока в породы кровли над расплавленной зоной определяется характером распределения температуры в них и непосредственно значением градиента температуры в твёрдых породах на верхней границе зоны.

* Обозначения приводимых здесь и далее уравнений: $\frac{dV_c}{dt}$ – скорость кристаллизации; $\frac{dV_m}{dt}$ – скорость плавления; $\frac{dV}{dt}$ – скорость перемешивания; $\frac{dV_l}{dt}$ – скорость уменьшения объёма жидкой фазы; $\frac{dQ}{dt}$ – течение тепла через верхнюю границу зоны в породы кровли; C_{pl} – теплоёмкость жидкой фазы; Δh_m – удельная теплота плавления; ΔT_m – различие в температуре плавления нижней и верхней границ зоны; ρ_l – плотность жидкой фазы; $\rho_s = d_l \rho_l$ – плотность твёрдой фазы.

Принимая то или иное распределение в мантии температуры плавления и задаваясь значением скорости конвекции в расплавленной зоне или скорости оттока тепла в породы кровли, можно получить количественные решения этих уравнений и оценить скорость уменьшения ширины поднимающейся зоны в мантии, интервал глубин, на котором развивается процесс зонного плавления, начальную мощность расплавленной зоны, скорость её подъёма и пр. (Виноградов, Ярошевский, 1965).

Накопление в расплавленной зоне, по мере её перемещения и дифференциации, легкоплавких компонентов будет непрерывно изменять температуру ликвидуса расплава и повлияет на условия теплового баланса процесса. Это влияние сводится к увеличению температурного интервала процесса, увеличению скорости плавления (при всех остальных аналогичных условиях), увеличению интервала глубин, на которых развивается процесс зонного плавления, что будет способствовать проникновению расплава в более высокие горизонты мантии.

Таким образом, основным источником тепла, за счёт которого происходит плавление пород кровли и перемещение расплавленной зоны вверх, является процесс кристаллизации на нижней границе зоны. В этом отношении зонное плавление в условиях земных оболочек является механизмом, который несёт с собой необходимый ему для перемещения и дифференциации запас тепла (в известной степени вне зависимости от температурного режима окружающих пород мантии). Этот запас тепла, равный скрытой теплоте плавления вещества, расплав получает в момент своего образования. Конвективный перенос тепла и вещества является фундаментальной характеристикой процесса зонного плавления, отличающей его от всевозможных диффузионных процессов, малая скорость которых даже в масштабах геологического времени не может обеспечить перенос значительных масс вещества на ощутимые расстояния. Итак, в результате плавления и дегазации мантии по механизму зонного выплавления на поверхность Земли поступали не лёгкие вещества, а легкоплавкие вещества, в основном три фракции вещества мантии: – 1) базальтическая магма, 2) растворенная в ней H_2O и 3) растворенные в ней газы.

Что касается базальтов, то в пределах обсуждаемой проблемы нас интересует соотношение между их количеством, принадлежащим океанической земной коре и континентальной земной коре. Как хорошо известно из многочисленных данных, особенно опубликованных за последние годы, например, Энгель и др. (Engel et al., 1965), базальты дна океана и основания материков представляют примитивные базальты, с малым содержанием многих редких элементов, а также Р, U, Th, К и т. п. Это так называемые толеитовые базальты. Их количество, вероятно, во многие сотни раз больше, чем щелочных базальтов на Земле. Для того чтобы показать отношения базальтов континентов и океанического дна, я должен напомнить некоторые цифры. В основу расчёта положены наиболее достоверные данные, полученные Полдервартом (Poldervaart, 1955), Кьюеном (Kuenen, 1941) и собственные расчёты. Плотность базальтов принята 2,7 (Виноградов, 1959); поверхность дна океана (имея в виду пелагические глубины) составляет $2,68 \cdot 10^8 \text{ км}^2$; средние мощности базальтовой оболочки под океаном обычно колеблются между 6 – 8 км, и мы примем в среднем 7 км за мощность базальтового слоя в океане. Исходя из этих цифр, количество базальтов составит $1,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. К этому необходимо добавить массу горных пород, слагающих континентальный склон. Очевидно, при нашем расчёте 50 % площади этих пород следует отнести к океанической коре, т. е. $3,1 \cdot 10^7 \text{ км}^2$, и столько же к континентальной коре. Таким образом, общая масса кристаллических пород дна океана, т. е. базальтов, составит $2,9 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Континентальная кора занимает ареал в $1,0 \cdot 10^8 \text{ км}^2$. Средняя мощность 35,5 км, т. е. объём всех континен-

тов составляет $3,7 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Затем следует прибавить половину объёма пород континентального склона (50 %): $3,1 \cdot 10^7 \text{ км}^2 \cdot 8 \text{ км} = 2,5 \cdot 10^8 \text{ км}^3$, затем объём горных пород молодых поясов и пород области шельфов, что в общем составит $6,6 \cdot 10^9 \text{ км}^3$. Весь этот несложный расчёт мы привели для того, чтобы показать, что масса или объём кристаллических пород континента в три раза больше, чем кристаллических горных пород дна океана или базальтов океанической коры. Заметим, кстати, что возраст континентов или, точнее, его наиболее древних пород, сегодня непосредственно определяется до $3,5 \cdot 10^9$ лет.

Но нас здесь интересуют массы горных пород дна океана и континентов в связи с историей воды на нашей планете. Мы должны поставить вопрос, имела ли место функциональная взаимосвязь между количеством изливавшихся базальтов и поступающей одновременно на поверхность Земли ювенильной водой. Прежде всего легко установить, что количество океанической воды, а именно $1,6 \cdot 10^{24} \text{ г}$, по отношению к массе всех горных пород земной коры, а именно $2,4 \cdot 10^{25} \text{ г}$, составляет 6,7 %, т. е. не больше 7 % **. Вместе с тем непосредственные наблюдения и расчёты количества воды в виде паров, сопровождающих известные вулканические излияния базальтов, по многим данным, например у нас на Камчатке и на других вулканах, колеблются обычно от 3 до 5 %, а в ряде случаев до 8 % по отношению к массе изливавшихся базальтов. Так, Гиллюли (Gilluly, 1937) считал, что количество воды, дегазируемой при излиянии базальтов, составляет 4–8 %. О.П. Толстихин (1961) в своей сводной работе приводит много случаев наблюдения над водой, выделяющейся при вулканических извержениях. Количество воды колебалось около 3–5 % от массы базальтов. Е.К. Мархинин (1964) для Камчатской группы вулканов считает в среднем около 3 % H_2O и т. д.

Необходимо заметить, что эти визуальные определения количества H_2O , поступающей в атмосферу при излияниях базальтов, несомненно несут значительную ошибку – по преимуществу занижения данных по воде, но с порядком цифр мы должны считаться. Наконец, известны эксперименты с расплавленным базальтом и определения в расплаве базальта воды. При полном расплавлении базальта (при $T^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$ и давлении $\sim 5\text{--}10$ тыс. атм) в нём растворяется $\sim 7\text{--}8$ % воды (Хитаров и др., 1959). Таким образом, все эти данные по совокупности, как мы видим, полученные совершенно разными способами, не противоречат друг другу и позволяют предположить, что излияние базальтов всегда привносило в результате дегазации на поверхность Земли в среднем до 7 вес.% ювенильной воды (~ 20 % по объёму) в виде водяного пара или жидкой воды. С другой стороны, на основе всех известных данных мы склонны считать, что отношение между массой излившегося базальта, водой и газами в геологическом времени мало изменялось. Если принять существование этой постоянной зависимости между количеством излившегося базальта и количеством воды, которое одновременно поступало на поверхность планеты из глубоких недр Земли, а с другой стороны – различие в массах горных пород океанической коры и континентальной, о чём я говорил выше, то можно видеть, что главная масса воды должна была поступать на поверхность Земли в процессе становления и развития континентов, и лишь меньшая её часть поступала в процессе формирования базальтической океанической коры. Этот, на первый взгляд, парадоксальный вывод приводит нас к мысли о том, что изменение объёма и уровня воды океана преимущественно определялось эволюцией континентов. Совершенно

* Мы полагаем, что все породы континентов – производные первичных базальтов.

** Конституционная H_2O пород земной коры составляет небольшую величину – меньше 1 % от веса пород.

так же, по-видимому, в геологическом времени мало изменялось в процессе дегазации отношение между количеством воды и газами. Можно видеть, что отношение H_2O к CO_2 , HCl и ко многим другим газам и дымам на поверхности Земли не отличается, как известно, от аналогичных отношений H_2O к газам при вулканических эксгаляциях; так, например, в среднем в парах воды при вулканической дегазации выносятся 3,5 % CO_2 или 2 % HCl и т. д. (Виноградов, 1964). Далее, если мы допустим постоянство этих отношений, считаясь, конечно, с возможностью их некоторой флуктуации, то мы должны признать, что **значительно океаническая вода**, вследствие дегазации кислых дымов и нейтрализации их веществом разрушившихся эффузивных и других горных пород земной коры, уже содержала растворенные в ней соли примерно в тех же отношениях, с какими мы встречаемся и в настоящее время (Виноградов, 1967). При рассмотрении более поздней истории формирования солевой массы океана мы, вероятно, должны будем внести некоторые поправки на различный характер выветривания горных пород в последующие геологические эпохи. При непосредственном разрушении, например, базальтов, выносилось больше Mg , чем, например, при разрушении гранитов, которые, в свою очередь, были источником повышенного содержания в природных растворах K . При отсутствии достаточного количества кислорода в атмосфере в течение первого миллиарда лет океанические соли не могли содержать много сульфатов, но могли содержать в заметном количестве Fe и т. п. Современная атмосфера лишь частично является продуктом дегазации мантии. Главная масса газов современной атмосферы – биогенного, вторичного происхождения. Это значит, что состав атмосферы также эволюционировал. Но это частные вопросы в аспекте рассматриваемой нами проблемы, и я не хотел бы здесь на них останавливаться. Тем более, что я к ним неоднократно возвращался (Виноградов, 1964).

Если кратко подытожить все, о чём я говорил выше, то это сведётся к следующим главным выводам.

1. Вещество горных пород земной коры, вода и некоторые газы на земной поверхности появились одновременно в результате единого процесса выплавки и дегазации вещества мантии Земли по механизму зонного плавления. При этом произошло расщепление силикатного вещества мантии на две фазы: тугоплавкие породы (дуниты, перидотиты, остаток первичной мантии) и легкоплавкие породы (базальты – породы земной коры), легколетучие вещества, вода и кислые дымы.

Подъём расплава в оболочках Земли вверх в этом процессе заключается не во всплывании более лёгкой жидкости в гравитационном поле, а в последовательном проплавлении пород кровли с компенсацией его кристаллизацией снизу. В этом процессе происходит поднятие вверх не более лёгких, а более легкоплавких и легколетучих компонентов.

2. Количество выплавленных пород, в том числе базальтов, в три раза больше в континентальной коре, чем в океанической. Поэтому изменения объёма воды океана и его уровня определяются становлением и развитием континентов.

3. Между выплавленными базальтами и одновременно дегазированной в этом процессе ювенильной водой существовали установившиеся определённые функциональные отношения, а именно – изливавшиеся базальты несли в среднем до 7 % воды в виде паров или жидкой ювенильной воды. Следовательно, количество воды на поверхности Земли увеличивалось во времени параллельно с развитием в первую очередь континентов.

4. Совершенно так же существовало известное постоянство отношений между продуктами дегазации (океанической водой) и кислыми газами, главным образом кислыми дымами, которые нейтрализовались основаниями горных пород земной

коры. Отсюда следует сделать вывод, что изначально океаническая вода содержала соли примерно в тех отношениях, в каких мы встречаем их сегодня в океане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. 1959. Химическая эволюция Земли. Первое чтение имени В.И. Вернадского. Изд-во АН СССР.
2. Виноградов А.П. 1961. О происхождении вещества земной коры. Геохимия, № 1, 3.
3. Виноградов А.П. 1964. Газовый режим Земли. «Химия земной коры», т. II, 5. Изд-во АН СССР.
4. Виноградов А.П. 1965. Вещество метеоритов. Геохимия, № 11, 1275.
5. Виноградов А.П. 1967. Введение в геохимию океана. Изд-во «Наука».
6. Виноградов А.П., Ярошевский А.А. 1965. О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. Геохимия, № 7, 779.
7. Мархинин Е.К. 1964. Роль вулканов в формировании вещества земной коры. (Тезисы доклада). Изд-во АН СССР.
8. Толстухин О.П. 1961. К вопросу о количествах ювенильной воды, выделяющихся при вулканических извержениях из излившихся пород. Геохимия, № 11, 1005.
9. Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б., Ренгартен Е.В., Арсеньева Р.В. 1959. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах. Геохимия, № 5.
10. Engel C.G., Fischer R., Engel A.E. 1965. Igneous Rocks of the Indian Ocean Floor. Science, 150, No 3696, 605.
11. Gilluly J. 1937. The water content of magm. Americ. Journ. of Sci., 33, 430.
12. Kuenen P.H. 1941. Geochemical calculation concerning the total mass of Sedimentation the Earth. Am. Journ. of Sci., 239, 161.
13. Poldervaart A. 1955. Chemistry of the Earth's Crust. In: «Crust of the Earth», 119.
14. Vinogradov A.P. 1958. Meteorites and the Earth's Crust, 2nd U.N. International Congress on the Peaceful uses of Atomic Energy, Geneva, 2, 255.
15. Vinogradov A.P. 1964. Upper Mantle – Earth's Crust. JCSH.

GEOCHEMICAL PROBLEMS IN THE EVOLUTION OF THE OCEAN^{†*,**}

As it previously was shown, the formation of shells of the Earth, the lithosphere, the hydrosphere, and the atmosphere may be explained by the mechanism of zone melting of the Earth mantle material. In this process the mantle material splits into two fractions: the easily fusible – basaltic phase composing the base of the Earth crust, and the refractory – rocks of the upper mantle. The outflow of basalts is in the average accompanied by ~ 7 % of water (~ 20 % by volume) and gases.

The degassing of material in this process creates the base of the hydrosphere (ocean) and partly of the atmosphere. The chemical and physical principles of this process of fusion and degassing according to the mechanism of zone melting are briefly outlined in the article.

In preliminary theses I had outlined several geochemical problems connected with the formation and evolution of the ocean, but I want to dwell here only on one problem,

* Lithos. 1968. Vol. 1, N 2. P. 169-178.

** Reported at the Plenary Session of the 2nd Oceanographic Congress, held in Moscow the 4th June 1966. Vinogradov, A.P.: Obrazovanie okeana. Serija geologičeskaja 1967, No. 4. Izvestija Akademii Nauk SSSR.

The present paper is the author's English translation of the lecture. At his request, no language amendments have been made to his text. (*Editor's note*).

namely on the formation of the ocean, of its oceanic Earth's crust, water and salt masses as on a single geological process.

It seemed to me that we ought to return to this cardinal problem from time to time, especially as the hypotheses stating the formation of the Earth's macrorelief in a global aspect are neither taking into account the change with time of the volume of the ocean water mass, nor the ocean level at each given geological moment.

Like many investigators, I am proceeding to-day from the idea of a primary 'cold' state of the Earth and of its subsequent heating and differentiation into shells. The study of the balance of the Earth heat which is generated by radioactive elements has shown that a heating of the interior part of the Earth, of the mantle matter was occurring which, as it is now known, by its composition closely approaches the most wide-spread stony meteorites – the chondrites (Vinogradov 1959, 1965).

In the course of the whole geological history of the Earth occurs an oriented irreversible process of the Earth's surface enrichment in matter from the deep interior part of the Earth which is more easily fusible and volatile than the mantle matter. As a result of this process a shell structure of the Earth was formed and, as it is now well known, the rocks of the upper mantle separate by their composition from rocks of the continental and the oceanic Earth's crust and the latter in their turn separate from the hydrosphere and the atmosphere. The principal question arose concerning the mechanism of this process of the Earth shell formation which would explain the withdrawal from the Earth being at large solid and the uprise to the planet surface of matter which at present is composing its outer shells and, in particular, the oceanic crust, the hydrous shell and the atmosphere.

All geochemical data considered by us at one time have shown that the differentiation of the Earth into shells is determined by the process of fusing and outgassing of easily fusible and volatile components of the Earth's mantle (Vinogradov 1959, 1964).

Further, we thought it possible to show, by the way of experiment, that such a differentiation of the matter into Earth's shells proceeds according to the mechanism of zone melting (Vinogradov 1958, 1961).

Though I had the opportunity to give an account of this (Vinogradov 1958), all the same I think it necessary to repeat quite briefly the principal foundation of this process which is essential for the understanding of the whole subsequent account. In the process of such a zone melting the matter divides into phases, in our case into planet shells.

If we consider the Earth mantle matter (Fig. 1) and take for experiment meteoritic, for instance chondritic matter in the form of a cylinder and heat it in a narrow strip till foundering, a melted zone is formed which has a somewhat different cross-section than the rest of the solid body. As the density of the melted zone in our case is, as we have shown, less than the density of the solid matter, the meniscus will have a convex character and its section will be somewhat greater than of the solid phase. Geologists and geophysicists must keep in mind this circumstance. If during this heating the heater is slowly moved always in the same direction, for instance, upwards, i.e. from the heated body to the cold one, the following will occur: a part of the matter will outgas in the form of vapours and gases and the solid matter divide into two phases – the easily fusible, which, as we have observed in the experiment, will accumulate at the upper end of the cylinder, and the refractory, which will occupy the rest of the space up to the lower edge of the cylinder.

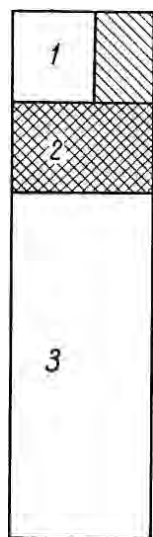


Fig. 1. Schematic image of the process of the easily fusible phase fusion according to zone melting mechanism: 1 – fused material (easily fusible phase). 2 – molten zone, 3 – residue enriched in refractory components. Share of easily fusible components conditionally shown by shading.

In the process of zone melting all the components of the meteorite or mantle matter will become regularly distributed over these phases, that is : matters lowering the melting point of alkali, many lithophilous elements, for instance, U, Ca, Th and many others, prevailing pass into the easily fusible phase, but components raising the melting point, being as a rule elements of a mafic character – Fe, Ni, Co, Mg, as well as Cr a.o., – prevailing remain in the refractory phase. The distribution of various components over the phases in simple cases lends itself to a certain mathematical treatment. In zone melting this effect of matter parting into phases does not require a complete melting of the matter.

From the *chemical point of view* the parting of the meteorite or Earth's mantle matter into two phases is thought as a result of the reaction of an incongruent decay of metasilicates $2 \text{MeSiO}_3 - \text{MeSiO}_4$ (+ admixtures dissolved in the refractory phase) + SiO_2 (+ admixtures dissolved in the easily fusible phase) + easily volatile matters. Thus in the process of mantle fusion and outgassing by the mechanism of zone melting occurs a parting of the mantle matter into a refractory phase – peridotites, dunites -, i.e. rocks of the upper mantle; and an easily fusible phase – basaltic matter, rocks of the Earth's crust, in particular, of the oceanic crust; and, finally, volatile matters – H_2O vapours and especially volatile gas forming matters distilled off with the water. The mechanism of zone melting of the mantle matter gives an explanation of the small thickness of the Earth's crust, the peculiarities of its chemical composition and other geological and geochemical properties of this region of the planet (Vinogradov 1959, 1961). The process of matter fusion and mantle outgassing leads to the formation of the hydrosphere and partly of the present-day atmosphere. Only the mantle matter could ensure the creation of these Earth shells. I particularly emphasize the common origin of these two shells from one volatile fraction of the mantle matter by the way of its further differentiation on the Earth surface. But before considering further the problems of interrelation between the basaltic fraction of the Earth and volatiles – products of zone melting of the Earth mantle, about which I intend to speak here – I must for a short while draw your attention also to the *physical picture* of zone melting in the Earth's shells.

The appearance of a melted zone in the conditions of the Earth's mantle obviously requires an intersection with depth of the melting point curve and the curve of the real temperature, as it is shown on Fig. 2. In this rather deepseated fused zone, having originated in this way, a thermal gradient must be fixed which equals the gradient of the melting point under these conditions. According to available data this gradient (of an order of 2–3%km) is approximately by one order higher than the adiabatic gradient (about 0.5%km) which is the limit stability condition of any system in the gravitational field. Owing to the indicated ratios in the fused zone these stability conditions are found to be distributed. The melt will become mechanically unstable and processes of convective mixing must begin in it. In this mixing process the lower parts of the melt reaching the upper zone boundary by the adiabatic line will prove to be overheated and give off the heat they have brought with them which will be spent for the heating and fusion of the roof rocks. On the other hand the upper parts of the melts also coming by the adiabatic line to the lower boundary will there prove to be supercooled and will begin to crystallize, releasing crystallization heat and under these conditions become heated to the melting point. The continuing mixing of the melt and the upwards heat transfer from the lower boundary will be continuously accompanied by crystallization below and melting above and the whole fused zone will shift upwards according to the mechanism of zone melting. As was indicated above, this process will be accompanied by a chemical differentiation of the matter with accumulation and thereby by an upwards rise of the more easily fusible and volatile components of the melt which decrease the temperature of the liquidus of the melt components.

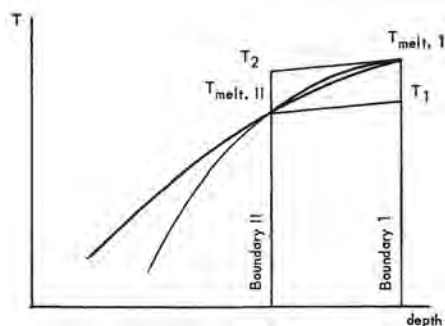


Fig. 2. Principal character of temperature distribution in the mantle in the region of the molten zone origin.

T melt.: course of the melting temperature with depth,

T melt I and T melt II: corresponding melting temperatures of the material, $T_2 - T_{\text{melt, I}}$ and $T_{\text{melt, II}} - T_1$: adiabatic curves,

Boundaries I and II: lower and upper boundaries of the molten zone.

If at some simplifying assumptions we proceed from the conditions of heat balance on the lower and the upper boundaries of the fused zone, principal equations may be obtained which connect the rates of the chief processes of heat and matter transportation during the upwards rise of the zone; for instance, an equation which connects the crystallization rate with the convection rate, the crystallization heat and the supercooling degree of the melt on the lower boundary:

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} \quad (1) \text{ (Denotations see p. 177.)}$$

This equation emphasizes that the melt amount, being supplied to the lower boundary, is heated at the expense of the heat having been released during crystallization from the melt of the solid phase amount.

Thereupon an equation connecting the rate of fusion with the convection rate, the heat of fusion, the overheating degree of the melt on the upper boundary and the rate of upwards withdrawal of the heat:

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} - \frac{I}{d_1 \rho_1 \Delta h_m} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

It follows from these equations that the crystallization rate is always greater than the rate of fusion, because a part of the heat released crystallization is spent on a preliminary heating of the roof rocks to the melting point. Hence, as the fused zone is shifting upwards, its size *diminishes*. From the two first equations the condition of thickness decrease of the fused zone may be obtained (rate of its size diminution):

$$\rho_1 \Delta h_m \frac{dV_1}{dt} = \rho_s C_{pl} \Delta T_m \frac{dV_C}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

The rate of the heat flow into rocks of the roof above the fused zone is determined by the character of temperature distribution in them and directly by the value of the thermal gradient in solid rocks on the upper zone boundary. These equations may be quantitatively solved and the rate of diminution of the increasing zone width in the mantle, the depth range in which the process of zone melting is developing, the initial thickness of the fused zone, the rate of its rise, etc., may be estimated if we admit one or another distribution of the melting temperature in the mantle and choose a value for the convection rate in the fused zone or for the rate of heat withdrawal into rocks of the roof (Vinogradov & Yaroshevsky 1965).

The accumulation of easily fusible components in the fused zone in the process of its displacement and differentiation will continuously change the temperature of the melt liquidus and influence the conditions of the heat balance in the process. This influence

results in an increase of the temperature range of the process, an increase of the heat of fusion (all other analogous conditions being the same), an increase of the depth range in which the process of zone melting develops which will favour the penetration of the melt into higher horizons of the mantle.

Thus, the crystallization process on the lower boundary of the zone is the chief source of heat at the expense of which the fusion of roof rocks and an upward displacement of the fused zone are occurring. In this regard, zone melting, under conditions of the Earth's shells, is a mechanism carrying with it the heat reserve necessary for displacement and differentiation, to a certain extent independently of the thermal regime of the surrounding mantle rocks. This heat reserve, equaling the latent heat of matter fusion, the melt is receiving at the moment of its formation. The convective heat and matter transportation is essentially characteristic of the zone melting process and distinguished it from all kinds of diffusion mechanisms, the low rate of which, even on a geological time scale, cannot ensure the transportation of considerable matter masses over appreciable distance. Hence, as a result of mantle fusion and outgassing according to the zone melting mechanism, not the light, but the easily fusible matters were supplied to the Earth's surface, in the main three fractions of the mantle matter – 1) basaltic magma, 2) H_2O being dissolved in it, and 3) gases dissolved in it.

As to basalts, in the ranges of the problem under consideration we are interested in the ratio between their amount belonging to the oceanic Earth's crust and the continental Earth's crust. As it is well known from numerous data, especially from those published in the last years, for instance by Engel et al. (1965), basalts of the ocean floor and of the basement of continents are primitive basalts with a low content of many rare elements and P, U, Th, K etc. They are the so-called tholeiitic basalts. Their amount is probably many hundreds of times greater than that of the alkaline basalts on the Earth. In order to show the ratio of basalts of the continents and of the ocean floor I must recall some figures. The calculation is based on most reliable data, being obtained as the results of Poldervaard's and M.B. Kuenen's own calculations. The density of basalts is accepted as 2.7 (Vinogradov 1959). Thus, the surface of the ocean bottom (pelagic depths are meant) makes up $2.68 \cdot 10^8 \text{ km}^2$. The mean thickness of the basaltic shells under the ocean usually ranges from 6–8 km. We shall accept 7 km as the mean thickness of the basalt layer in the ocean. This makes up $1.9 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ of basalts. It is necessary to add to this the mass of rocks composing the continental slope and shelves. In our calculation 50 % of these rocks must apparently be attributed to the continental crust, and as much to the oceanic crust. ($9.3 \cdot 10^7 \text{ km}^2$ of the slopes and shelves $\times$ 18 km (thickness) = $1.67 \cdot 10^9 \text{ km}^3$.) Thus the total mass of crystalline rocks of the ocean bottom, i.e. of basalts, will make up $2.9 \cdot 10^9 \text{ km}^3$.

The continental crust occupies an area of $1.0 \cdot 10^8 \text{ km}^2$. The average thickness is 35.5 km, i.e. the size of all continents makes up $3.7 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. (We suppose that all rocks of the continents are derived from primary basalts.) Then 1/2 of the size of the continental slope rocks (50 %) $3.1 \cdot 10^6 \text{ km}^2 \times 8 \text{ km} = 2.5 \cdot 10^8 \text{ km}^3$; then must be added the size of rocks of the young belts and of rocks of the shelf region which in the whole will make up $6.6 \cdot 10^9 \text{ km}^3$. All this not complicated calculation we have given for the purpose to show that the mass or size of crystalline rocks of the continent is three times the mass of crystalline rocks of the ocean bottom or of the oceanic crust basalts. By the way, let us note that the age of the continent, or more exactly, of its oldest rocks is to-day directly determined amounting to $3.5 \cdot 10^9$ years. But here we are interested in the rock masses of the ocean bottom and of the continents in connection with the history of the water on our planet. We have to raise the question whether there was a functional inter-connection between the amount of the basalts having been extruded and the juvenile water simultaneously supplied to the Earth's surface.

To begin with it may be easily established that the oceanic water, namely $1.6 \cdot 10^{24}$ g (in relation to all crustal rocks) that is $2.4 \cdot 10^{25}$ g, makes up 6.7 %,

i.e. not above 7 %. (The constitutional H_2O of crustal rocks has a low value, less than 1 % of the rock weight.) At the same time direct observations and calculations of the water amount in the form of vapours which according to many data accompany certain volcanic extrusions of basalts, for instance, on the island Kamchatka and on other volcanoes, usually range from 3–5 % and in a number of cases up to 8 % in relation to the mass of extruded basalts. So Gilluly (1937) considered that the amount of water being outgassed at basalt extrusion makes up 4–8 %. In his summary paper Tolstikhin (1961) cites many cases of observed water release in volcanic eruptions. The water amount varied from ~3–5 % of the basalt mass. For the volcano groups of Kamchatka, Marjhinin (1964) gives in the average ~3 % of H_2O , etc. It must be noted that these visual determinations of the H_2O amount entering the atmosphere at basalt extrusions doubtless are to a considerable extent erroneous – chiefly in giving too low figures for water, but we have to take the order of the figures into consideration. Finally experiments with fused basalt, determinations of water in the basalt melt are known. In a complete basalt fusion (at a temperature of ~ 1000°C and a pressure of ~ 5–10 thous. atm.) ~7–8 % of water are dissolved in it (Kuenen 1941). Thus all these data in total which, as we have seen, were obtained by quite different methods do not contradict one another and allowed to assume that the basalt extrusion as a result of degassing always supplied to the Earth surface in the average up to 7 weight percent of juvenile water in the form of water vapour or liquid water. On the other hand, basing on all known material, we are inclined to think that the ratio between the mass of extruded basalt, the water and the gases changed little during geological time. If we admit the existence of this constant interdependence between the amount of extruded basalt and the water amount which simultaneously was supplied to the Earth surface from the deep interior part of the Earth and on the other hand the difference in the masses of oceanic and continental crustal rocks, of which I have just spoken above, we may perceive that the chief water mass must have been supplied to the Earth surface in the process of the formation and development of continents and only its smaller part was supplied in the process of the basaltic oceanic crust formation. This, at first sight, paradoxical conclusion suggests the idea that the change of the water volume and the level of ocean water was prevalently determined by the evolution of the continents. Apparently similar to this during geological time the ratio between the water amount and the gases did not much change in the process of degassing. As it is known, the ratio of H_2O to C, HCl and many other gases does not differ from analogous ratios of H_2O to gases in volcanic exhalations; thus, for instance, during volcanic outgassing ~3.5 % of C or 2 % of HCl, etc. are in the average carried out with water vapours. If we admit the constancy of these relations, of course taking into account some fluctuation in these relations, we must acknowledge that the primordial oceanic water, owing to the degassing of acid smokes and the neutralization by the matter of destroyed effusives and other crustal rocks already contained salts dissolved in it approximately in the same ratios which are met at present (Vinogradov, in press). In reviewing the later history of the formation of the ocean salt mass we probably shall have to introduce some amendments concerning the different character of rock weathering in the subsequent geological stages. For instance, in the direct destruction of basalts more Mg was carried out than for instance in the destruction of granites which in their turn supplied a heightened K content to natural solutions. As there was no sufficient oxygen amount in the atmosphere during the first milliard of years the oceanic salts could not contain many sulphates but could contain an appreciable NH_4 amount, and so on. The present atmosphere is only partly a product of the mantle outgassing. The chief gas mass of the atmosphere is of a biogenic, secondary origin. That means that the composition of the atmosphere also was evolving. But these

are particular questions in the aspect of the problem which we consider and I shall not dwell on them, all the more as I repeatedly have returned to them (Vinogradov 1964).

A brief summarizing of all I have said above results in the following chief conclusions:

1. The matter of crustal rocks, water and some gases of the Earth surface appeared simultaneously as a result of a single process of fusion and outgassing of the Earth's mantle matter according to the mechanism of zone melting. In this process occurred a parting of the silicate matter of the mantle into two phases: refractory rocks – dunite, peridotite, a residue of the primary mantle, and easily fusible rocks – basalts, crustal rocks and finally, volatile matters – water and acid smokes.

The upwards rise of the melt in the Earth's shells in this process does not consist in a flotation of the lighter liquid in the gravitational field but in a successive foundering of the roof rocks with its compensation by a crystallization from below. In this process not the lighter components but the easier fusible and more volatile are raised upwards.

2. The amount of fused rocks, including basalts, is 3 times greater for the continental crust than for the oceanic. The change in the volume of ocean water and its level is determined by the formation and development of the continents.

3. Between the fused basalts and the juvenile water being simultaneously degassed in this process existed fixed definite functional relations, namely, the extruding basalts carried in the average up to 7 % of vapours and liquid juvenile water. Hence the water amount on the Earth's surface increased with time first of all in parallel with the development of continents.

4. There existed also a certain constancy of relations between the products of degassing – the oceanic water and the acid gases, chiefly acid vapours which were neutralized by the basements of crustal rocks; hence the conclusion may be drawn that the primordial oceanic water contained salts in approximately the same ratios which we meet in the ocean to-day.

Denotations

$\frac{dV_c}{dt}$ – Crystallization rate

$\frac{dV_m}{dt}$ – Fusion rate

$\frac{dV}{dt}$ – Mixing rate

$\frac{dV_l}{dt}$ – Rate of volume decrease of the liquid phase

$\frac{dQ}{dt}$ – Heat flow through upper zone boundary into the roof rocks

C_{pl} – Heat capacity of the liquid phase

Δh_m – Specific heat of fusion

ΔT_m – Difference in the temperature of the lower and upper zone boundaries

ρ_l – Density of the liquid phase

$\rho_s - d_{pl}$ – Density of the solid phase.

*V.I. Vernadsky Institute, Geochem. & Analyt. Chemistry
(Academy of Sciences, USSR) Vorobievskoye Shosse 47a
Moscow V-334, USSR*

REFERENCES

1. Engel, C.G., Fischer, R. & Engel, A.E. 1965: Igneous rocks of the Indian Ocean floor. *Science* 150 (No. 3696), 605.
2. Gilluly, J. 1937: The water content of magma. *American Journ. of Sci.* 5. ser. 33, 430.
3. Khitarov, N.I., Lebedev, E.B., Rengarten, E.V. & Arsenyeva, R.V. 1959: Characteristics of water solubility in basalt and granite melts. *Geokhimija* No. 5 (in Russian).
4. Kuenen, Ph. H. 1941: Geochemical calculation concerning the total mass of sedimentation on the Earth. *American Journ. of Sci.* 239, 161.
5. Marjhinin, E.K. 1964: The role of volcanoes in the formation of the crustal matter (Theses of a report). *Publ. Ac. Sci. USSR*, (in Russian).
6. Poldervaart, A. 1955: Chemistry of the Earth's Crust. In Poldervaart, A. (Editor) *Crust of the Earth*. *Geol. Soc. America Spec. paper* 62.
7. Tolstikhin, O.P. 1961 : On the problem of the juvenile water amount being released during volcanic eruption from the extruded rocks. *Geokhimija* No. 11, p. 1005. (In Russian).
8. Vinogradov, A.P. 1958: Meteorites and the Earth's Crust. *Proc. second United Nations international conference on peaceful uses of Atomic Energy, Geneva*. Vol 2, 255–69.
9. Vinogradov, A.P. 1959: Chemical evolution of the Earth. *First V.I. Vernadsky Reading, Publ. Ac. Sci. USSR*. (in Russian).
10. Vinogradov, A.P. 1961 : On the origin of the Earth's Crust matter. *Geokhimija*, No. 1, p. 3. (in Russian).
11. Vinogradov, A.P. 1964: Geochemical aspects of the Earth's Crust and the Upper Mantle. *Intern. Council of Sci. Unions, Rev. World Sci.* Vol. 6, no 2. pp. 131–36.
12. Vinogradov, A.P. 1964: Gas regime of the Earth. 'Chemistry of the Earth's Crust', Vol. 2, p. 5. *Publ. by Ac. Sci. USSR* (in Russian).
13. Vinogradov, A.P. 1965: Meteoritic matter. *Geokhimija* No. 11, p. 1275 (in Russian).
14. Vinogradov, A.P. Introduction to the geochemistry of the Ocean (in press). (in Russian).
15. Vinogradov, A.P. & Yaroshevsky, A.A. 1965: On the physical conditions of zone melting in the Earth's shells. *Geokhimija*, No. 7, p. 779 (in Russian).

Accepted for publication October 1967

Printed April 1968

INTRODUCTION. OCEAN RESEARCH FOR THE BENEFIT OF MANKIND*

The seas and oceans have always constituted a link between peoples. From the earliest times, men began to sail to distant places in the most primitive craft, opening up trade routes and transplanting their own civilization to other lands. Centuries before Columbus, people had crossed the ocean from the Old World to the New.

* Morning review lectures of the Second international oceanographic congress, Moscow 30 may to 9 June 1966. Paris, 1969. P. 9-10.

Navigators observed the stars, the sea currents and the winds, discovered new islands, and saw natural phenomena they had never met with before. In those romantic days, adventurers tried to reach lands beyond the oceans, searching for gold, spices, precious stones and other riches. Their knowledge of the ocean was acquired incidentally, and they learnt only what they needed to know in order to survive in the merciless struggle with the elements.

The situation changed completely in the nineteenth century, when the first scientific research vessels began to plough the seas. People had already acquired a considerable amount of experience of ships and of the sea. Special oceanographic instruments and appliances were invented. The curtain concealing the mysteries of the ocean, its fascinating life and endless movement gradually began to be lifted, but the ocean's vast riches, its food supplies and mineral and energy resources were first revealed to the expert eye of twentieth-century man.

As a result of recent discoveries in the fields of physical oceanography, marine biology, the structure of the ocean bed and other related fields, new research and technical problems raised by the need to exploit the ocean's riches have emerged. Great efforts are being made to solve these problems. Every year, hundreds of species of food organisms, especially fish, are taken from the seas and oceans. The continental shelves of many seas are being searched for useful minerals, and tin, gold, diamonds and oil have already been found. Scientists, however, are aware that we still know very little about the ocean's riches and the ways of exploiting them, and that we shall not be able to use these resources to the best advantage until considerable systematic investigation has been carried out by research workers in the various branches of science. Today, we fully realize that it is our duty, while using the ocean's resources, to see that they are preserved and replenished.

The second International Oceanographic Congress was held at a time when great advances were being made in the study of oceanography. Many governments have recently taken important measures to promote oceanographic research. During the few years that have elapsed since the end of the International Geophysical Year, a large number of important deep-sea expeditions to various parts of the oceans have been organized through the efforts and with the support of many governments. A new oceanographic technique is being introduced. Ships are being equipped with the most up-to-date computers, which can rapidly process and analyse the vast amount of data obtained from observations. Many countries have built well-equipped scientific research vessels, laboratories and institutes. Artificial earth satellites help to ensure efficient navigation, and can also record observations about sea currents. Precise knowledge is now being acquired in all branches of oceanography. Scientists see the Pacific Ocean as a vast dynamic system of balance between the depth of the water, the atmosphere, deposits on the ocean bed, and the various creatures inhabiting the ocean. The study of the oceans has become an extremely complex undertaking.

The increased range of research has made us realize that no institute or country is alone capable of carrying out all the oceanographic research work that is necessary, or of making any real progress in the exploitation of the ocean and its resources. This can be done only by the combined efforts of all countries, all governments, and all oceanographers of the various countries. Oceanographers, it should be noted, have already taken the first steps with a view to joint international marine research. An extensive joint oceanographic research programme was carried out as early as 1957–58, on the occasion of the International Geophysical Year; it was of considerable importance and achieved very successful results.

International co-operation in the field of oceanography entered upon a new phase in 1961 with the establishment of the Intergovernmental Oceanographic Commission, on whose recommendation the second International Oceanographic Congress was convened.

In connexion with the Commission's activity, special mention must be made of the seven-year International Indian Ocean Expedition, which ended recently and which provided abundant and valuable information about the Indian Ocean. During the same period, world centres for the exchange of oceanographic data and a large number of national oceanographic data centres were established and consolidated. The exchange of scientific information concerning oceanography is now organized on a satisfactory basis and joint international expeditions have continued to work in the Tropical Atlantic and in the Kuroshio region.

The first International Oceanographic Congress, held in New York in 1959, helped considerably to promote scientific co-operation in the study of the Pacific Ocean. When it was proposed that a second congress of the same nature should be held in the U.S.S.R., the Government of the U.S.S.R. enthusiastically agreed, and organized the second International Oceanographic Congress in Moscow, in co-operation with Unesco, FAO, SCOR and other organizations. Soviet scientists naturally took account of the experience gained at the first congress, in order to ensure that the Moscow congress would be as successful as the previous one. It was accordingly decided to publish a separate volume containing the papers read every morning during the congress by the world's eminent oceanographers, just as had been done at the previous congress. These collected papers give the reader an idea of what was accomplished in the various branches of marine science in 1966, and also indicate future lines of development.

The slogan of the congress was 'Ocean research for the benefit of mankind'; it expressed the scientists' firm conviction that the judicious use of the oceans' resources would not only strengthen international co-operation, but also contribute to the future well-being of mankind.

GEOCHEMICAL PROBLEMS IN THE EVOLUTION OF THE OCEAN^{*,**}

I have outlined several geochemical problems connected with the formation and evolution of the ocean in preliminary theses, but I now want to discuss one problem only, namely the formation of the oceans, treating the formation of both the earth's crust at the sea bottom and the water and salts above as a single geological process.

I feel that we should return to this basic problem from time to time, particularly as the hypotheses on the formation of the earth's over-all macrorelief do not cover the changes either in the volume of ocean water with the passage of time, or of the ocean level at particular points in geological time.

Like many investigators, my initial assumption is that the earth started in a 'cold' state, later warming up and forming differentiated concentric shells. Study of the radioactive component of the earth's heat balance has shown that heating occurred in the earth's interior in the mantle material whose composition, as we now know, approximates closely that of the commonest stony meteorites – the chondrites (Vinogradov, 1959, 1965).

Throughout the whole geological history of the earth, we observe an irreversible process whereby the earth surface receives additions of materials from deep in the earth's interior, which is more fusible and volatile than the material of the mantle. As a result of this process, the earth was restructured in a succession of concentric spheres,

* Ibid, 1969. P.207-212.

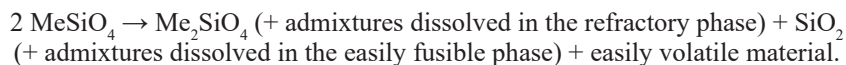
** Reported at the Plenary Session of the Second Oceanographic Congress held in Moscow, 4 June 1966.

one of which is the upper mantle where the rocks are distinct in composition from the continental or oceanic crustal rocks forming the next outer sphere, then the hydrosphere and finally the atmosphere. The principal question arising about this concentric structure was as to the mechanism, which would explain how the matter now comprising the earth's outer spheres, in particular the oceanic crust, the hydrosphere and the atmosphere, was derived from what was mainly a solid body and reached the planet surface.

All the geochemical data considered by the writer suggest that the differentiation of the earth's structure into spheres is determined by a melting and outgassing process operating on the more fusible and volatile components of the earth's mantle (Vinogradov, 1959, 1964a). It was further thought possible to demonstrate experimentally that the mechanism of this differentiation of the earth's matter into successive 'spheres' is a zonal melting process (Vinogradov, 1958, 1961). Though I described this process in 1957–58 (Vinogradov, 1958), I think it desirable to review the main point which is crucial to an understanding of everything that follows. It is through this zonal melting process that the matter involved separates into phases, in our case into the successive spheres of our planet.

In view of the composition of the earth mantle (Fig. 1), we can use a meteoritic material such as chondrite for experiment. If we take a cylinder of the material and heat a narrow band until melting occurs, we get a melted zone of somewhat different cross-section from the rest of the solid body. As the density of the melted zone is less than the density of the solid matter, the melted zone will bulge and its cross-section will be somewhat greater than that of the solid phase. If the heat source is moved slowly in a single direction, say upwards, a part of the material will outgas in the form of vapours and gases, and the remaining solids will separate into two phases – an easily fusible phase which, as the experiment demonstrates, will accumulate at the upper end of the cylinder, and a refractory phase which will fill the rest of the space down to the bottom of the cylinder. As the process of zonal melting goes on, all the components of the meteoritic or mantle sample will become consistently distributed between two phases, i.e., the components lowering the melting point of alkali (many lithophilous elements, such as U, Ca, Th and others) mainly pass into the easily fusible phase, but the components raising the melting point (which are usually elements of a mafic nature – Fe, Ni, Co, Mg as well as Cr, etc.) mainly remain in the refractory phase. The distribution of the various components between the phases in simple cases lends itself to a degree of mathematical treatment. In zonal melting, complete melting of the material is unnecessary for the separation of the components into two phases to take place.

From the chemical point of view, the separation of the meteoritic or earth mantle matter into two phases is seen as a reaction of decomposition of metasilicates, MeSiO_3 , FeSiO_3 , etc.:



Thus, with the mechanism of zonal melting, the process of fusion and outgassing in the mantle is accompanied by a separation of its matter into a refractory phase – peridotites, dunites, i.e., rocks of the upper mantle – and an easily fusible phase – basaltic elements being the rocks of the earth crust, more particularly under the ocean – and, finally, volatile elements – H_2O vapour and the more volatile gases which are distilled off in aqueous exhalations. The mechanism of zonal melting of matter in the mantle serves to explain the relative thinness of the earth crust, the peculiarities of its chemical composition and other geological and geochemical properties (Vinogradov, 1959, 1961). The process of matter fusion and outgassing from the mantle is the first step in the

formation of the hydrosphere and, in part, of the atmosphere as it now is. Only the mantle matter could provide for the creation of these earth spheres. This common derivation of the atmosphere and hydrosphere from one volatile fraction of the mantle matter through further differentiation on the planet surface requires particular emphasis. However, before saying any more about the problems of the interrelations between the basaltic component of the planet and the H_2O and gases produced by zonal melting in the earth mantle, and with which this paper is concerned, a brief word needs to be said on the physical picture of the zonal melting process in the earth's shells.

For a melted zone to develop under the conditions existing in the earth's mantle, the melting point curve with depth and the curve of the real temperature must obviously intersect as shown in Figure 2. In the relatively deep-lying fused zone thus generated, a thermal gradient has to become established equal to the gradient of the melting point under these conditions. According to available data, this gradient (of an order of $2-3^\circ/\text{km}$) is higher by approximately one order of magnitude than the adiabatic gradient which is about $0.5^\circ/\text{km}$ and represents the limit of stability for any system in the gravitational field. In view of the difference of gradients in the fused zone, the melt will become mechanically unstable and convective mixing processes will begin in it. In this mixing process, the melt from the lower parts of the zone reaching the upper zone boundary by the adiabatic line will be superheated and release its excess heat on heating and melting the roof rocks. On the other hand, the melt from the upper parts of the zone moving adiabatically to the lower boundary will be super-cooled and will start crystallization, releasing latent heat. The sustained mixing of the melt and upwards heat transfer from the lower boundary will be accompanied by continuous crystallization below and melting above, and the whole fused zone will shift upwards, this being the mechanism of zonal melting. As indicated above, this process will be accompanied by a chemical differentiation of the elements of the mantle substance involving the rise of the more easily fusible and volatile components of the melt which lower the liquidus temperature of the melt components.

If we make some simplifying assumptions and work from the conditions of heat balance at the lower and upper boundaries of the fused zone, we can arrive at basic equations relating the rates of the chief processes of heat and matter transportation during the upward rise of the zone. For instance, the equation which relates the crystallization rate with the convection rate, the heat of crystallization and the degree of supercooling of the melt on the lower boundary is:

$$\frac{dV_c}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} \quad (1)$$

where dV_c/dt is the crystallization rate, dV/dt the mixing rate, C_{pl} the heat capacity of the liquid phase, ΔT_m the difference in the temperature of the lower and upper zone boundaries, and Δh_m the specific heat of fusion.

This equation emphasizes the point that the amount of melt delivered to the lower boundary is heated by absorption of the heat released during crystallization of the solid phase portion from the melt.

Then we can write an equation relating the rate of fusion with the convection rate, heat of fusion, degree of superheating of the melt on the upper boundary and rate of upward withdrawal of the heat:

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot \frac{C_{pl} \Delta T_m}{\alpha \Delta h_m} - \frac{1}{d_l \rho_l \Delta h_m} \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

where dV_m/dt is the fusion rate, ρ_l the density of the liquid phase, and dQ/dt the heat flow through the upper zone boundary into the roof rocks.

It follows from these equations that the crystallization rate is always greater than the rate of fusion, because a part of the heat released during crystallization is expended on the preliminary heating of the roof rocks above the melting point. Hence, as the fused zone shifts upwards, its size diminishes. From the first two equations we can calculate the attenuation of the fused zone (rate of shrinkage):

$$\rho_l \Delta h_m \frac{dV_l}{dt} = \rho_s C_{pl} \Delta T_m \frac{dV_c}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (3)$$

where dV_l/dt is the rate of volume decrease of the liquid phase, and ρ_s the density of the solid phase.

The rate of the heat flow into the rocks of the roof above the fused zone depends on their temperature distribution characteristics, and is directly determined by the value of the thermal gradient in the solid rocks on the upper zone boundary. These equations may be solved numerically and the rate of decrease of the thickness of the zone as it rises in the mantle, depth range in which the zonal melting process is going on, initial thickness of the fused zone, rate of rise, etc., can be estimated by assuming a particular distribution of melting temperature in the mantle and choosing a value for the convection rate in the fused zone or for the rate of heat loss into the rocks of the roof (Vinogradov and Yaroshevsky, 1965).

The accumulation of easily fusible components in the fused zone in the course of its displacement and differentiation will produce continuous changes in the liquidus temperature of the melt and thereby affect the elements of the heat balance. The result will be an increase of the temperature range of the process, an increase of the heat of fusion (all other conditions being the same) and an increase of the vertical range in which the process of zonal melting takes place which will favour the penetration of the melt into higher horizons of the mantle.

We see, then, that the crystallization process on the lower boundary of the zone is the chief source of the heat expended on the fusion of the roof rocks and the upward displacement of the fused zone. From this point of view, zonal melting under the conditions existing in the earth's mantle is a mechanism with a built-in reserve of the heat necessary for the displacement and differentiation, which is to some extent independent of the thermal regime of the surrounding mantle rocks. This heat reserve, which is the latent heat of fusion, is received by the melt when the original fusion occurs. The essential characteristic of the zonal melting process is convective heat and matter transportation which distinguishes it from all other kinds of diffusion mechanism, whose slowness, even on a geological time scale, cannot transport large masses of matter over appreciable distances. The inference, therefore, is that the process of separation of materials through the zonal melting mechanism is caused not so much by the difference of densities of various fractions but by the difference of their melting points. The more fusible materials were thus brought to the planet surface where they further separated, in three major fractions: (a) basaltic magma, (b) water, and (c) gases dissolved in the water.

With regard to the basalts, it is of interest to establish, in the context of the problem under consideration, the ratio between their volumes contained respectively in the oceanic and the continental earth crusts. As we know from abundant data, especially those published in the last few years (e.g., Engel *et al.*, 1965), ocean floor and continental basement basalts are primitive basalts low in many rare elements and in P, U, Th, K, etc. These are the so-called tholeiitic basalts and their volume is probably many hundreds of times greater than that of the alkaline basalts on the earth. To show the ratio of continental to ocean floor basalts, some figures will be needed, the estimation being based on data of high reliability obtained from calculations by Poldervaart (1955) and P.H. Kuenen (1941). The density of basalts is accepted as 2.7 g/cm³ (Vinogradov, 1959). The area of the ocean bottom (at abyssal depths) amounts to 2.68×10^8 km² and the mean thickness of the

basalt layers under the ocean usually ranges from 6 to 8 km. If we take 7 km as the mean thickness of the basalt layer under the ocean, we get a volume of basalt of $1.9 \times 10^9 \text{ km}^3$. To this must be added a figure for the rocks making up the continental slopes and shelves. For our present calculation, it would seem appropriate to assign 50 per cent of these rocks to the continental crust.* Thus the total volume of the crystalline rocks of the ocean bottom, i.e., of basalts, will be $2.9 \times 10^9 \text{ km}^3$. The average thickness of the continental crust is 35.5 km which for the area of 10^8 km^2 gives us the total volume of $3.6 \times 10^9 \text{ km}^3$ **. To this must be added 50 per cent of the total of the rocks forming continental slopes, and also the volume of the rocks forming the young belts and the shelf regions which may be estimated as $2.8 \times 10^9 \text{ km}^3$ giving a combined total of $6.6 \times 10^9 \text{ km}^3$. All these fairly simple calculations are given to make the point that the mass or volume of the continental crystalline rocks is three times that of the ocean bottom rocks or oceanic crustal basalts. In passing, we may note that the age of the land mass or, more exactly, of its oldest rocks, has now been directly determined and is 3.5×10^9 years. Here, however, we are concerned with the ocean bottom and continental rock masses only in connexion with the history of the water on our planet. The question is whether there was a functional interrelation between the amounts of basalts extruded and of the juvenile water simultaneously delivered to the planet surface.

To begin with, it can easily be established that the proportion of the total mass of oceanic water ($1.6 \times 10^{24} \text{ g}$) to the total mass of all crustal rocks ($2.4 \times 10^{25} \text{ g}$) is 6.7 per cent, or not more than 7 per cent).*** At the same time, direct observation and calculation of the amounts of water vapour given off by certain volcanic extrusions of basalts, for instance, on Kamchatka peninsula and from other volcanoes (on which we have abundant data), usually give values ranging from 3 per cent to 5 per cent and, in a number of cases, up to 8 per cent of the mass of the extruded basalts. Thus, in the opinion of Gilluly (1937), the amount of water outgassed incidental to basalt extrusion represents from 4 per cent to 8 per cent of the mass of the basalt. A paper by Tolstikhin (1961) cites many cases of direct observations of water release in the course of volcanic eruptions with amounts ranging from ~3 to 5 per cent of the basalt mass, while Markhinin (1964) reports average releases of H_2O , etc., from Kamchatka volcanic groups of ~3 per cent. It should be noted that these visual determinations of the amount of H_2O entering the atmosphere in the course of basalt extrusions almost certainly have a considerable margin of error – mainly on the side of underestimation of the amount of water – but we have to take the size of the figures into consideration. Finally, from experiments with fused basalt, we have actual determinations of the water in the basalt melt. In completely melted basalt (at $T^\circ \sim 1,000^\circ \text{C}$ and a pressure of ~5–10 thous. atm.) the maximum water content is found to be ~7–8 per cent (Khitarov *et al.*, 1959). Thus, all these data (which, as we have seen, were obtained by quite different methods) taken together are not mutually contradictory and permit the assumption that degassing from basalt extrusions invariably released juvenile water on the surface of the earth in vapour or liquid form, in proportions averaging not more than 7 per cent by weight of the extrusion. Now, reasoning on the basis of all known material, one is strongly inclined to think that the ratio between the masses of basalt extruded and water and gases released has changed little during geological time. Given first this constant relationship between the amount of basalt extruded and the associated quantity of water from the earth's interior reaching the surface and, second, the difference in the masses of the oceanic and the continental crustal rocks pointed out

* $9.3 \times 10^7 \text{ km}^2$ of the slopes and shelves $\times 18 \text{ km}$ (thickness) = $1.67 \times 10^9 \text{ km}^3$.

** It is assumed that all land-mass rocks are derived from primary basalts.

*** The H_2O content of crustal rocks is low, less than 1 per cent of the rock weight.

above, it becomes apparent that the bulk of the water mass must have reached the surface incidental to the formation and development of the continents, with only a minor fraction derived from the formation of the oceanic basalt crust. This seemingly paradoxical conclusion suggests the hypothesis that changes in the volume level of ocean water were principally determined by the evolution of the land masses.

Similarly, it would seem that over the course of geological time there was little change in the ratio between the amounts of water and gases released in the process of degassing. As we know, the ratio of the world total of H_2O to the world totals of C, HCl and many of the gases does not differ from the corresponding ratios in volcanic exhalations; thus, in volcanic outgassing, ~3.5 per cent of C or 2 per cent of HCl , etc., are on the average diffused out with the water vapour. If we accept the constancy of these relations, allowing, of course, for some fluctuation, it follows that, as a result of the degassing through acid exhalations and their neutralization in the breakdown of effusives and other crustal rocks, the primordial ocean water from the beginning contained salts in solution in much the same proportions as we find today (Vinogradov, in press). In considering the subsequent history of the formation of the ocean salts we shall probably have to make some adjustments because of the differing effects of rock weathering in the succeeding geological stages. For instance, the disintegration of the original basalts released more Mg than that of granites and the latter, in turn, increased the K content of natural solutions. Again, as there was insufficient oxygen in the atmosphere during the first 1,000 million years, the oceanic salts could not include many sulphates, but could include an appreciable amount of NH_4 , and so on. The present atmosphere is only partly the result of outgassing from the mantle, and the bulk of its gases is of secondary biogenic origin, meaning that the composition of the atmosphere was also evolving. These, however, are special aspects of the question we are considering, and I shall not dwell on them, the more so as I have already discussed them on several occasions (Vinogradov, 1964).

A brief summing up of what I have said above leaves us with the following main conclusions:

1. The rocks of the earth crust, the water and some gases on the surface of the earth appeared simultaneously as a result of a single process of fusion and outgassing of matter in the earth's mantle by the zonal melting mechanism. This process produced a separation of the mantle silicate into two phases: refractory rocks – dunite, peridotite – constituting a residue of the primary mantle, and easily fusible rocks – basalts, crustal rocks, plus volatile elements – water and acid exhalations. In this process, the upward movement of the melt in the earth's spheres was not effected by the lighter liquid floating upward in the gravitational field but by successive melting of the roof rocks offset by crystallization below. In this process, it is not necessarily the lighter, but the more easily fusible and volatile components which move up.

2. The amount of fused rocks, including basalts, is three times greater in the continental than in the oceanic crust. Changes in the volume and level of ocean water are determined by the formation and evolution of the continents.

3. The fused basalts extruded and the juvenile water simultaneously degassed in this process were in a fixed and definite functional relationship, the basalts releasing an average of not more than 7 per cent of juvenile water in the vapour and liquid states. Hence the increase, over the ages, in the amount of water on the surface of the earth took place primarily in pace with the development of the land masses.

4. There was also a constant relationship, up to a point, between the differentiated products of degassing: on the one hand, oceanic water and on the other, acid exudations, chiefly acid gases. The latter were neutralized during the erosion of the crustal rocks,

and it may therefore be concluded that the primordial oceanic water contained salts in approximately the same ratios as found in the ocean today.

References

1. Engel, G.G.; Fischer, K.; Engel, A.E. 1965. Igneous rocks of the Indian Ocean floor. *Science*, vol. 150, no. 3696, p. 605–10.
2. Gilluly, J. 1937. The water content of magma. *Am. J. Sci.*, vol. 33, p. 430.
3. Khitarov, N.I.; Lebedev, E.B.; Rengarten, E.V.; Arsenyeva, R.V. 1959. Characteristics of water solubility in basalt and granite melts. *Geokhimiya*, no. 5.
4. Kuenen, P.H. 1941. Geochemical calculation concerning the total mass of sedimentation on the earth. *Am. J. Sci.*, vol. 239, p. 161.
5. Markhinin, E.K. 1964. *The role of volcanoes in the formation of the crustal matter*: Academy of Sciences of the U.S.S.R. (Theses of a report.)
6. Poldervaart, A. 1955. Crust of the earth. *Chemistry of the earth's crust*, p. 119.
7. Tolstikhin, O.P. 1961. On the problem of the juvenile water amount being released during volcanic eruptions from the extruded rocks. *Geokhimiya*, no. 11, p. 1005.
8. Vinogradov, A.P. 1958. Meteorites and the earth's crust. *Second International Congress on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva.
9. — 1959. Chemical evolution of the earth. *First V.I. Vernadsky Reading*. Academy of Sciences of the U.S.S.R.
10. — 1961. On the origin of the earth crust matter. *Geokhimiya*, no. 1, p. 3.
11. — 1964a. Upper mantle – earth's crust. *JCSH*.
12. — 1964b. Gas regime of the earth. *Chemistry of the earth's crust*, vol. 2, p. 5. Academy of Sciences of the U.S.S.R.
13. — 1965. Meteoritic matter. *Geokhimiya*, no. 11, p. 1275.
14. — *Introduction into the geochemistry of the ocean*. In press.
15. — Yaroshevsky, A.A. 1965. On the physical conditions of zone melting in the earth's shells. *Geokhimiya*, no. 7, p. 779.

СТРОЕНИЕ РИФТОВОЙ ЗОНЫ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА И ЕЁ МЕСТО В МИРОВОЙ СИСТЕМЕ РИФТОВ*

В соответствии с программой исследований по Международному проекту верхней мантии Институтом океанологии Академии наук СССР проводились работы в рифтовой зоне Индийского океана. В 1964–1965 гг. – в 36-м рейсе исследовательского судна «Витязь», в 1967 г. – на двух исследовательских судах: «Витязь» (41-й рейс) и «Академик Курчатов» (2-й рейс). Комплексные геолого-геофизические исследования проводились по маршруту, пересекавшему срединно-океанические хребты Индийского океана и в районах детальных исследований – полигонах – в различных тектонических зонах океана (рис. 1). Основное внимание было уделено изучению рифтовых зон и склонов срединно-океанических хребтов. В экспедиционных исследованиях и в обработке материалов участвовали, кроме Института океанологии, также Институт геохимии, Институт физики Земли, Геологический институт и Институт земного магнетизма Академии наук СССР, Московский государственный университет, Министерство геологии СССР.

Исследования рельефа рифтовой зоны на полигонах проводились по густой сетке промерных галсов. Детальные карты подводного рельефа показывают, что осевую зону срединно-океанических хребтов Индийского океана прорезают узкие

* Изв. АН СССР. Сер. геол. 1969. № 10 С.3-27. Соавторы: Г.Б. Удинцев, Л.В. Дмитриев, В.Ф. Канаев, Ю.П. Непрочнов, Г.Н. Петрова, Л.Н. Рыкунов, Л.И. Коган.

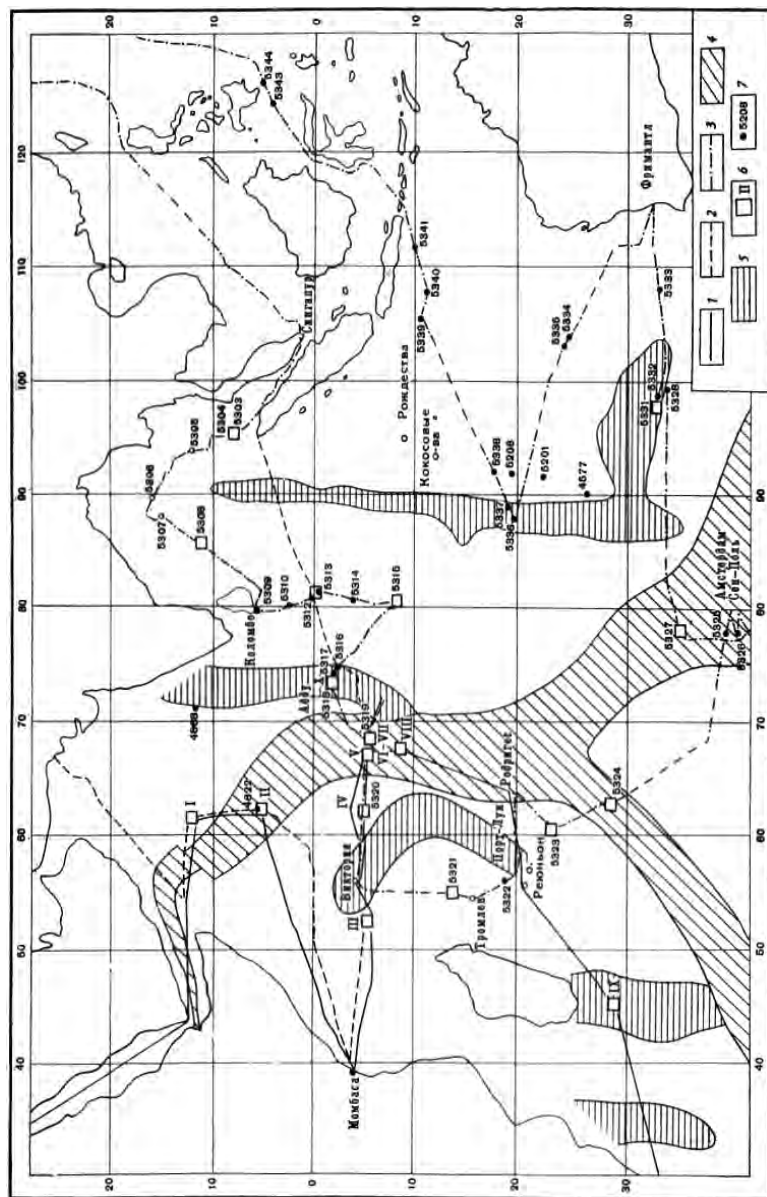


Рис. 1. Схема маршрутов экспедиций по изучению рифтовых зон в Индийском океане на нис* «Витязь» и нис «Академик Курчатов» в 1964–1967 гг. 1 – маршрут 2-го рейса нис «Академик Курчатов» (1967 г.); 2 – маршрут 41-го рейса нис «Витязь» (1967 г.); 3 – маршрут 36-го рейса нис «Витязь» (1964–1965 гг.); 4 – срединно-океанический хребт; 5 – подводные хребты глыбовой структуры; 6 – полигоны (римские цифры обозначают номера полигонов 2-го рейса нис «Академик Курчатов», арабские – номера станций на полигонах 36-го рейса нис «Витязь»); 7 – станции.

* нис – научно-исследовательское судно.

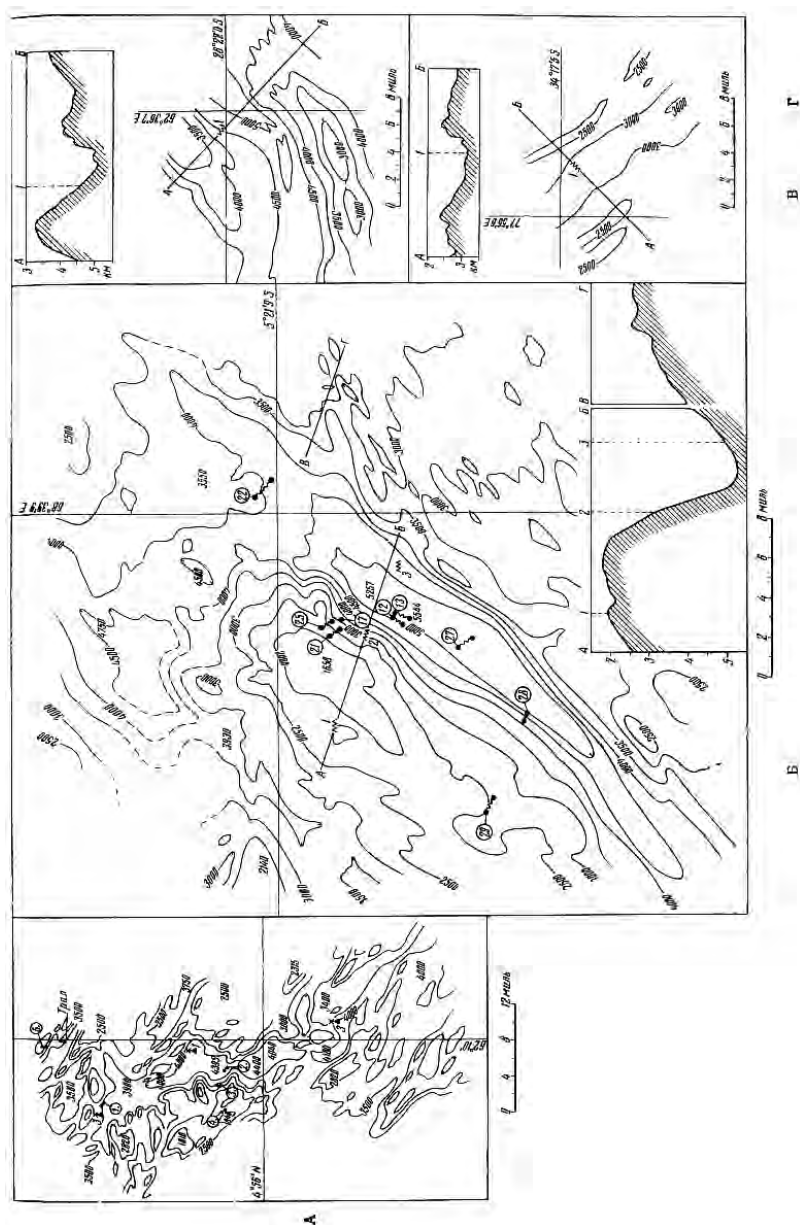


Рис. 2. Схема рельефа дна некоторых полигонов, на которых проводились исследования рифтовой зоны Срединно-Индоканского хребта.

А – полигон 22-го рейса нис «Академик Курчатов»; Б – полигон 62-го рейса нис «Академик Курчатов» (совпадает с полигоном станции 5319 36-го рейса нис «Витязь»); В – полигон станции 5324 36-го рейса нис «Витязь», Г – полигон станции 5327 36-го рейса нис «Витязь». 1 – цифры в кружках обозначают порядковый номер драг 2-го рейса нис «Академик Курчатов»; 2 – цифры без кружков обозначают номера драг на полигонах 36-го рейса нис «Витязь».

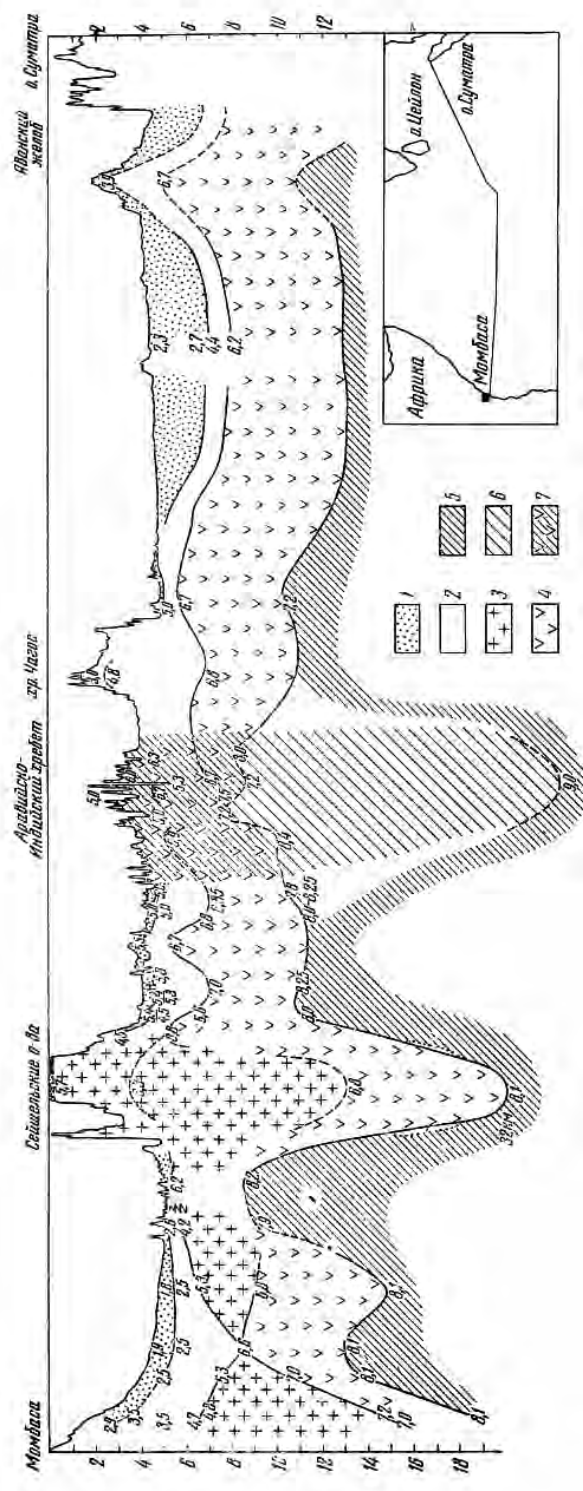


Рис. 3. Разрез земной коры и верхней мантии Индийского океана от Момбасы (Африка) до о. Суматра (Зондская островная дуга).

Составлен по результатам глубинного сейсмического зондирования и непрерывного сейсмического профилирования экспедиций на «Витязе» (36-й и 41-й рейсы) и «Академике Курчатове» (2-й рейс) с использованием данных Френсиса, Девиса, Хилла, 1966; Френсиса, Шора, 1966.
1 – осадочный покров неконсолидированный; 2 – консолидированные осадки и «второй» слой океанической коры; 3 – гранито-метаморфический слой; 4 – базальтовый слой; 5 – породы верхней мантии обычной плотности; 6 – породы верхней мантии разуплотненные; 7 – породы коры срединно-океанического хребта (предположительно смешанный мантийно-коровый комплекс).

и глубокие рифтовые ущелья, располагающиеся обычно под углом к оси хребта и кулисообразно (рис. 2). Ширина ущелий всего 5–10 км, глубина относительно гребней соседних горных гряд от 1 до 3 км, а длина – порядка нескольких десятков километров. Крутизна склонов ущелий достигает 30°, а местами они представляют собой скалистые уступы. Дно ущелий кое-где выровнено осадками, но чаще неровное. По мнению авторов настоящей статьи, эти ущелья не образуют непрерывной рифтовой долины вдоль оси хребта. Это скорее сложная система кулисообразных структур, напоминающих трещины растяжения, какие можно наблюдать на материках. При этом роль поперечных разломов в морфологии хребта представляется не столь значительной, как предполагают это Б. Хейзен и М. Тарп (Heezen, Tharp, 1964) и Р. Фишер и др. (Fisher, 1965; Fisher et al., 1968).

Глубинное сейсмическое зондирование было выполнено с учётом ориентировки элементарных структур рифтовой зоны: вдоль дна рифтовых ущелий и вдоль гребней рифтовых гряд. Уже в 36-м рейсе «Витязя» в 1964 г. было обнаружено, что дно рифтовых ущелий покрыто либо очень тонким слоем рыхлых осадков, либо вообще лишено такого покрова и сложено породами со скоростями сейсмических волн 4,5–5,5 км/сек, залегающими слоем мощностью около 2 км (Удинцев, 1965; Непрочнов, Ельников, Холопов, 1967). Ниже лежат породы со скоростями волн 7,0–7,5 км/сек, под которыми в 1967 г. удалось обнаружить на глубине 13–16 км поверхность раздела со скоростями сейсмических волн около 9,0 км/сек.

Из двух глубинных границ раздела, характеризующихся соответственно скоростями сейсмических волн 7,0–7,5 и 9,0 км/сек, с поверхностью Мохоровичича можно идентифицировать в данном случае скорее первую, имея в виду, что принято считать её соответствующей кровле пород верхней мантии. Установленный в рифтовой зоне выход на поверхность мантийных пород (о чём будет сказано ниже) свидетельствует в пользу такого представления. Если такая идентификация верна, то поверхность Мохоровичича в рифтовой зоне заметно поднята по сравнению с её положением под окружающими плитами океанского ложа (примерно на 3 км) (рис. 3).

Ограничивающие ущелья рифтовые блоки (гряды) покрыты тонким или прерывающимся покровом осадков и сложены породами со скоростями сейсмических волн, меняющимися при переходе от блока к блоку. В одних случаях это 6,0 км/сек, в других – 5,0 км/сек. По-видимому, во всех случаях под ними залегают породы «базальтового» слоя со скоростями 6,7 км/сек.

Непрерывное сейсмическое профилирование методом отражённых волн по разрезу от Сейшельских островов до островов Чагос показало резкое убывание мощностей осадочного покрова от 500–800 до 200–100 м при переходе от спокойно залегающих слоёв на ложе Сомалийской котловины к сложным грядовым структурам с прерывающимися линзами осадков в ущельях срединно-океанического хребта (рис. 3). Примечательно изменение при этом состава осадков: на дне ущелий в рифтовой зоне преобладают осадки со значительным содержанием продуктов выветривания ультраосновных магматических пород, а на рифтовых грядах – биогенные фораминиферовые илы.

Над срединно-океаническим хребтом Индийского океана наблюдалось расчлennённое аномальное магнитное поле. Величины аномалий достигают 300–650 гамм с периодом от 10 до 20 км. Глубина верхних кромок магнитовозмущающих тел близка при этом к глубинам океана, т. е. основная масса магнитных тел лежит близ поверхности дна. Горизонтальные размеры магнитных тел сопоставимы с размерами отдельных рифтовых гряд. Отмечавшаяся ранее многими исследователями (Herzen, Vacquier, 1966; Matthews, 1966; Cann, Vine, 1966; Vine, 1966) широкая осевая магнитная аномалия фиксировалась и при наших работах.

Измерения величины теплового потока позволили обнаружить большой разброс значений, явно связанный с блоковой тектоникой рифтовых гряд. Наиболее низкие значения потока тепла (около $0,8 \text{ мкал/см}\cdot\text{сек}^2$) отмечены на дне рифтовых ущелий, тогда как нормальные (примерно $1,3 \text{ мкал/см}\cdot\text{сек}^2$) и повышенные величины ($3,5 \text{ мкал/см}\cdot\text{сек}^2$) связаны с различными рифтовыми грядами.

Интересны результаты исследований сейсмической активности рифтовой зоны, впервые проведённые в океане с помощью донных сейсмографов. Высокая сейсмическая активность рифтовой зоны Индийского океана была известна и ранее по данным наблюдений береговых сейсмических станций (Stover, 1966). Однако донные сейсмографы, размещенные на дне рифтового ущелья и в непосредственной близости к нему, позволили существенно уточнить прежние представления о сейсмической активности и её связи со структурами рифтовой зоны. Сейсмическая активность рифтовой зоны, наиболее подробно исследовавшаяся на полигоне 6–7 во 2-м рейсе «Академика Курчатова», оказалась весьма высокой. Здесь было зарегистрировано большое количество землетрясений (порядка 100 за сутки) с энергиями от 10^3 до 10^6 дж . Такая повторяемость землетрясений сопоставима с наблюдаемой в наиболее активных сейсмических зонах Земли, например, в Тихоокеанском кольце. Интересно отметить, что сейсмичность, определяемая по микроземлетрясениям, оказывается ещё выше, чем по сильным землетрясениям. Это можно рассматривать как свидетельство преобладания здесь смещений, направленных в стороны от рифтового ущелья. Зона локализации очагов (по преимуществу поверхностных) очень узка и тяготеет к рифтовому ущелью. Смежные с ущельем блоковые структуры, по нашим наблюдениям, характеризуются различной сейсмической активностью. Отмечается дисперсия продольных и поперечных волн, возможно, отражающая; неоднородность, блоковую структуру коры рифтовой зоны.

Одной из основных задач экспедиции на «Витязе» и «Академике Курчатове» в рифтовых зонах был сбор образцов коренных пород. В 36-м рейсе «Витязя» в рифтовой зоне срединно-океанического хребта Индийского океана было обнаружено широкое распространение выходов на поверхность ультраосновных пород. Применение целого комплекса геолого-геофизических исследований убедительно показало их мантийное происхождение (Удинцев, 1965, 1968; Удинцев, Чернышева, 1965, 1966; Udintsev, 1967), что послужило толчком для более углублённых тектонических и петрохимических исследований рифтовых зон Индийского океана. Поэтому в экспедиции 1967 г. эти работы велись особенно интенсивно, и в настоящее время мы располагаем уникальной, наиболее полной в мире коллекцией образцов ультраосновных пород из рифтовой зоны срединно-океанических хребтов.

Большое значение придавалось выбору мест для драгировки, с учётом всех данных о поверхностной морфологии структур и о глубинном строении рифтовой зоны. При этом главной задачей было получение каменного материала с установлением его структурного положения, для того, чтобы подойти к пониманию физико-химических и тектонических процессов, определяющих развитие рифтовой зоны. Поэтому, как правило, драгировкам предшествовали съёмка рельефа дна, магнитометрические и гравиметрические исследования, глубинное сейсмическое зондирование, геотермические наблюдения и т. п., завершавшиеся составлением предварительных карт рельефа дна и важнейших геофизических характеристик исследованного полигона. Нам кажется, что именно такое, фактически обоснованное представление о структуре рифтовой зоны определяло успех драгировок, ибо столь детальных и целенаправленных работ такого рода в рифтовых зонах ранее ещё не проводилось. Близки по детальности к нашим работам исследования рифтовой зоны Аравийско-Индийского хребта в 1962 г. на судне «Оуэн» и в 1967 г. на судне «Дискавери» (Cann, Vine, 1966), а в рифтовой зоне Срединно-Атлантического

хребта – на судах «Дискавери» в 1960 г. и «Гудзон» в 1965 г. (Loncarevic, Mason, Matthews, 1967).

Многочисленные выходы коренных магматических пород встречаются в рифтовой зоне Срединно-Индоокеанского хребта на бровках гребней и острых вершинах горных гряд, ограничивающих рифтовые ущелья. На эти элементы рельефа интенсивно воздействуют придонные течения, защищая их от засыпания осадками. При драгировках на бровках гребней и на вершинах рифтовых гряд были получены многочисленные удачные сборы образцов, например, драга 1 на гребне хребта Курчатова на полигоне 6 36-го рейса «Витязя», драги 21, 25, 29 на том же гребне на полигонах 6–7 2-го рейса «Академика Курчатова», драги 4 и 6 на 2-м полигоне 2-го рейса «Академика Курчатова» в северной части Аравийско-Индийского хребта. Однако ещё чаще встречаются обнажения коренных пород на крутых склонах рифтовых гряд и желобов. Они не только хорошо промываются придонными течениями, но и подвержены явлению оползания осадков, что в условиях высокой сейсмической активности ведёт к систематическому сбросу осадочного покрова даже с тех участков склонов, где по условиям гидродинамической обстановки осадки могли бы накапливаться. Поэтому сборы образцов коренных пород на крутых склонах оказываются особенно эффективными и дают наибольшее количество образцов во всех ситуациях. В качестве примера можно привести чрезвычайно эффективные драгировки на склонах рифтового ущелья Витязя – драга 2 на полигоне 6 36-го рейса «Витязя» и драги 12, 17 и 28 на полигоне 6–7 2-го рейса «Академика Курчатова» на склоне того же ущелья, драга 1 на полигоне 10 в 36-м рейсе «Витязя» на склоне рифтового ущелья Западно-Индийского хребта, драга 3 на полигоне 2 во 2-м рейсе «Академика Курчатова» на склоне рифтового ущелья в северной части Аравийско-Индийского хребта. Наконец, в ряде случаев дно рифтовых ущелий также оказывается перспективным для сбора образцов коренных пород, хотя не всегда они залегают там в ненарушенном обнажении. Тектоническая молодость рифтовых ущелий в большинстве случаев предохраняет их дно от заполнения осадками, и очень часто оно сложено обнажающимися коренными породами или глыбовым навалом этих пород, обваливающихся с крутых склонов. Так, почти сплошь глыбовым навалом покрыто дно рифтового ущелья Вимы на Аравийско-Индийском хребте (драга 1 на полигоне 8 во 2-м рейсе «Академика Курчатова»), глыбовый навал встречен в центральной части рифтового ущелья Витязя (драга 3 на 6-м полигоне 36-го рейса «Витязя», драги 13 и 17 на полигоне 6–7 2-го рейса «Академика Курчатова»), а также на дне рифтового ущелья в северной части Аравийско-Индийского хребта (драга 2 на полигоне 2 во 2-м рейсе «Академика Курчатова»). Массивные выходы коренных пород отмечены на дне этого же ущелья (драга 1 на полигоне 2 во 2-м рейсе «Академика Курчатова»). Своеобразной формой обнажения коренных пород являются застывшие лавовые потоки, заполняющие местами дно рифтовых ущелий. Такие потоки встречены на дне рифтового ущелья Центрально-Индийского хребта (полигон 11 в 36-м рейсе «Витязя») и в северной части ущелья Витязя (драга 22 на полигоне 6–7 во 2-м рейсе «Академика Курчатова»).

В 36-м рейсе нис «Витязь» и во 2-м рейсе нис «Академик Курчатов» собрана обширная коллекция коренных пород из разных участков Индоокеанского хребта. Характеристика этой коллекции по составу и весу материала приведена в табл. 1, а на рис. 2 показаны места драгировок. Из данных табл. 1 следует, что главными породами рифтовых зон являются кайнотипные базальты и перидотиты. Интрузии габбро и, вероятно, дайковые долериты занимают подчиненное положение. В отличие от геосинклиналей породы зеленокаменной формации представляют здесь большую редкость. Анализ табл. 1 показывает также, что рифтовая зона имеет блоковое, мозаичное строение, так как одна драгировка собирает преимущественно

один тип породы. Можно предположить также, что существуют два типа блоков или ассоциаций пород в рифтовой зоне: 1 – блоки ультраосновных пород с интрузиями габбро и долеритов и продуктами их изменения и 2 – блоки кайнотипных базальтов.

Среди базальтов по петрографическим признакам и по химическому составу выделены две главные разности: 1 – высокоглиноземистые и 2 – толеитовые и субщелочные оливиновые базальты. Это типичные кайнотипные неизменённые породы, представляющие фрагменты шаровых и подушечных лав со стекловатыми корками закаливания. Преобладают витрофировые разности с мелкими (около 1 мм) вкрапленниками оливина и основного плагиоклаза. В высокоглиноземистых базальтах вкрапленники плагиоклаза преобладают и имеют большие размеры (до 2–3 мм). В основной массе пород можно наблюдать разные стадии кристаллизации стекла с образованием вариолитовых, метельчатых и разнообразных интерсертальных структур.

Таблица 1.
Коренные породы Индоокеанского хребта,
собранные в 36-м рейсе нис «Витязь» и во 2-м рейсе нис «Акад. Курчатов»

№ станции	Снаряд	Серпентинизир. перидотиты		Кайнотипные базальты		Долериты		Габбро и габбро-гранулиты		Диабазы, спилиты, вел. сланцы	
		вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг
5319	Драга 1	Обломки 3–5 см	1	Обломки 3–5 см	10						
	Драга 2	Глыбы, обломки 5–35 см	120								
	Драга 3	Глыбы, обломки 5–50 см	350					Глыба 80 см	70	Щебень, обломки 3 см	1
5321	Трал 1			Обломки 3–5 см	10						
5324	Драга 1	Глыбы, обломки 5–70 см	300					Обломки 5–10 см	20	Обломки 3–5 см	1
5327	Драга 1			Глыбы, обломки 5–75 см	120	Глыбы, обломки 10–30 см	20				
5331	Драга 1			Обломки 5–10 см	70	Плита 150×40 см	30				
5337	Драга 1			Обломки 5–10 см	20						
23 п – П	Драга 1			Глыбы, обломки 3–30 см	12						
	Драга 2			Обломки 1–20 см	15						
	Драга 3			Обломки 1–25 см	30	Обломки 1–5 см	3	Обломки 1–3 см	1	Щебень, обломки 1–3 см	1

Таблица 1 (окончание)

№ стан-ции	Снаряд	Серпенти-низир. перидотиты		Кайнотипные базальты		Долериты		Габбро и габбро-гранулиты		Диабазы, спилиты, вел. сланцы	
		вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг	вид пробы	вес, кг
26 п – У 28 п – УП	Драга 4			Глыбы, обломки 5–45 см	40						
	Драга 6	2 глыбы 30×50 и 20×30 см	83							Глыба 23×33 см	22
	Прямоч. трубка	Гравий	0,2								
	То же	Гравий	0,1					Гравий	0,1		
	Драга 12	Крупные обломки 5–20 см	12					Обломки 7–12 см	3		
	Драга 17	Щебень, обломки до 5 см	8					Щебень, обломки до 5 см	2		
	Драга 21	Щебень, обломки, 1–5 см	6			Обломки 2–7 см	6	Обломки 1–2 см	5	Щебень	3
	Драга 22			Глыбы 10–35 см	200						
	Драга 25	Обломки 1–3 см	2					Обломки 1–3 см	2	Обломки 1–3 см	1
	Драга 27			Глыбы, обломки 5–20 см	30						
	Драга 28	Щебень	5			Щебень	5	Щебень	5	Щебень	5
	Трал (12)	Обломки	2	Обломки	0,5	Щебень	1	Обломки	1,5	Щебень	5
30 желоб Вима	Трал (13)	Обломки 6–15 см	3	Щебень, обломки 1–10 см	1	Щебень, обломки 1–5 см	7	Щебень	0,5	Щебень	0,5
	Трал (15)	Щебень, гравий	6					Щебень	1	Щебень	1
	Драга 30	Глыбы, обломки 5–35 см	29					Обломки 5–15 см	2		
Вес коллекции 1711,4 кг		Сумма 927,3		Сумма 558,5		Сумма 72,0		Сумма 113,1		Сумма 40,5	
% по весу		54,2		32,6		4,2		6,6		2,4	

Примечания. 1. Полевые определения пород и их предварительное петрографическое описание выполняли: для ст. 5319–5327 (36 рейс «Витязя») – В.И. Чернышева (ИО АН СССР). Для этих же станций оценка веса проб сделана только визуально. Для ст. 23–30 (2 рейс «Акад. Курчатов») – Л.В. Дмитриев, Г.Б. Рудник, В.И. Чернышева, А.Я. Шараскин. 2. Расположение станций и снарядов – см. рис. 1 и 2.

Химический состав базальтов приведён в табл. 5, где показаны также составы базальтов некоторых островов Индийского океана.

Долериты представлены плотными зеленовато-серыми тонкозернистыми породами с долеритовой структурой. В состав этих пород входят плагиоклаз (№ 65–76), оливин, авгит (иногда титан-авгит), рудный минерал, апатит. Продукты вторичных изменений представлены хлоритом, актинолитом, эпидотом, пренитом, серицитом, карбонатом. Максимальная стадия замещения долеритов представлена зелёными сланцами с тонкими прожилками кварца с сульфидами и спилито-диабазам. Эти зеленокаменные породы встречаются очень редко и в основном в виде щебня или мелких обломков.

Габбро представлено крупнозернистыми массивными породами серого или светло-серого цвета. Породы почти не изменены, но довольно часто катаклазированы. По составу преобладают нормальные оливковые габбро, но встречаются также и лейкократовые габбро и габбро с очень высоким содержанием цветных и рудных минералов.

Массивное габбро связано, по-видимому, постепенными переходами с габбро-гранулитам – полосчатыми гнейсовидными породами с бластопорфировой структурой. Состав габбро при гранулитизации, вероятно, существенно не меняется. В этих породах отсутствует гранат, что указывает на формирование их при относительно низком давлении.

Ультраосновные породы рифтовых зон по набору петрографических различий близки к хорошо известным гипербазитам альпинотипной формации континентов. Среди них также преобладают серпентинизированные гарцбургиты (около 60 %). Это плотные зеленовато-чёрные массивные породы с пятнистой текстурой, образованной неправильными, величиной 5–10 мм, выделениями ортопироксена в полигональнозернистом оливине. Присутствуют также и полосчатые различия, в которых текстура обусловлена ориентировкой зёрен пироксена. Характерен катаклиз, признаки которого наблюдаются на всех стадиях развития породы как до её серпентинизации, так и после.

В процессе серпентинизации выделяются по крайней мере две главные стадии. Первая, равномерно и постепенно захватывающая породу во всем её объёме, происходит без существенного разрушения её текстуры и структуры и, по-видимому, не сопровождается привнесом – выносом главных компонентов породы. Вторая – поздняя стадия – связана с существенной перекристаллизацией породы и изменением её структурного рисунка. На этой стадии образуются прожилковый и корковый хризотил, антигорит, тальк и карбонаты.

Более 30 % ультраосновных пород составляют лерцолиты и плагиоклазовые лерцолиты, по текстуре и структуре мало отличимые от гарцбургитов. В плагиоклазовых различиях присутствует сильно пренитизированный анортит в виде мелких ксеноморфных выделений.

Единичные образцы перидотитов содержат повышенное количество оливина и условно отнесены нами к дунитам.

Среди ультраосновных пород рифтовых зон, так же, как и среди альпинотипных гипербазитов, отсутствуют пироксениты и троктолиты.

По структурным соотношениям минералов ультраосновные породы рифтовых зон также напоминают альпинотипные гипербазиты. Для них, так же, как и для альпинотипных пород, невозможно по этим признакам однозначно решать вопрос об их магматическом или метасоматическом происхождении. В этих породах наряду с явно гранобластическими структурами, указывающими на новообразование оливина и пироксена, присутствуют и гипидиоморфнозернистые структуры, указыва-

Таблица 2.
Состав ультраосновных пород рифтовых зон Аравийско-Индийского и Западно-Индийского хребтов, драгированных в 36-м рейсе нис «Витязь» и во 2-м рейсе нис «Академик Курчатов»

$\frac{N_2}{n}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO ₂	37,00	38,20	38,26	38,04	38,47	38,21	39,36	39,22	39,20	39,10	39,08	37,84	39,26	39,74	38,52	39,54	41,90	39,26
TiO ₂	0,20	0,13	0,08	0,08	0,15	0,08	0,10	0,08	0,10	0,15	0,03	0,12	0,15	0,20	0,54	0,07	0,15	0,10
Al ₂ O ₃	0,92	1,03	1,10	1,21	1,22	2,15	1,36	2,36	2,53	1,86	1,47	1,43	1,44	1,86	1,02	1,65	1,18	1,67
Fe ₂ O ₃	6,11	5,76	6,50	4,80	5,88	4,86	5,24	4,85	4,85	5,34	4,95	6,12	5,40	5,15	5,47	5,23	3,37	5,95
FeO	0,70	1,00	1,43	1,82	2,16	1,78	2,29	1,43	1,45	1,87	3,00	2,42	2,48	2,55	2,18	2,50	2,85	2,33
MnO	0,08	0,10	0,21	0,14	0,08	0,14	0,14	0,21	0,18	0,10	0,11	0,13	0,13	0,12	0,16	0,14	0,13	0,13
MgO	39,42	38,00	38,64	38,07	38,43	38,11	38,13	37,88	37,81	37,15	36,84	36,96	37,40	37,35	36,70	37,58	37,35	36,30
CaO	1,30	0,80	0,50	0,98	0,42	0,82	0,77	0,63	0,58	0,35	не обн.	1,50	1,12	0,58	0,60	следы	1,40	0,58
Na ₂ O	следы	следы	0,22	0,24	0,09	0,20	0,10	0,14	0,14	0,12	0,20	0,12	0,13	0,06	0,18	0,40	0,11	0,46
K ₂ O	следы	следы	0,04	0,06	0,02	0,08	0,01	0,04	0,04	0,02	0,10	0,04	0,02	0,02	1,00	0,18	0,02	0,20
H ₂ O ⁻	не опр.	0,80	1,61	1,99	0,69	1,62	0,79	1,16	1,14	0,74	не опр.	0,76	0,81	0,81	0,81	не опр.	0,84	не опр.
H ₂ O ⁺	13,59	12,07	11,49	12,12	9,76	11,84	8,01	12,02	12,12	9,25	12,80	9,08	10,39	10,38	11,07	11,40	8,26	12,00
Ппп	1,66	1,53	0,12	не опр.	2,36	не опр.	3,68	не опр.	не опр.	3,90	1,11	3,16	1,00	0,94	1,28	1,53	2,03	1,23
P ₂ O ₅	не опр.	не опр.	не опр.	то же	0,05	то же	0,02	то же	то же	0,05	не опр.	0,02	0,05	0,05	0,05	не опр.	0,05	не опр.
F	то же	то же	то же	то же	0,02	то же	0,02	то же	то же	0,03	то же	0,01	0,02	0,03	0,16	то же	0,02	то же
CO ₂	то же	то же	0,30	0,64	не опр.	0,45	не опр.	0,34	0,34	не опр.	то же	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	то же	не опр.	то же
Сумма	100,98	99,42	100,08	100,19	99,79	100,34	100,02	100,36	100,49	100,03	99,69	99,71	99,80	90,84	99,74	100,22	99,66	100,23
Группы пород	Гарибуртиты																	

Таблица 2 (окончание)

№ п/п	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
SiO ₂	41,70	39,82	39,94	39,77	38,90	39,56	39,65	40,42	40,34	39,62	39,60	40,10	40,90	40,00	40,22	41,75	40,52	40,00	41,60
TiO ₂	0,09	0,58	0,17	0,10	0,11	0,04	0,17	0,17	0,17	0,20	0,19	0,14	0,17	0,29	0,18	0,18	0,20	0,60	0,06
Al ₂ O ₃	1,70	2,62	2,48	3,14	2,83	1,90	2,78	1,80	1,62	2,81	2,87	4,20	2,48	3,90	3,52	3,58	3,64	5,27	1,33
Fe ₂ O ₃	3,59	2,69	4,26	5,84	4,90	7,30	4,68	5,63	5,16	4,67	4,27	4,72	3,23	2,66	6,62	3,55	6,63	3,00	7,13
FeO	5,37	2,62	2,15	1,97	3,05	1,43	2,10	2,51	2,67	2,11	3,32	3,58	4,32	2,41	1,48	4,12	1,43	2,56	2,33
MnO	0,15	0,17	0,27	0,11	0,12	0,73	0,29	0,14	0,11	0,29	0,14	0,15	0,14	0,18	0,39	0,12	0,48	0,12	0,20
MgO	38,12	36,10	36,38	35,54	35,04	35,32	35,08	35,36	35,19	35,06	35,19	35,61	36,34	34,00	33,75	35,22	33,68	32,95	33,30
CaO	1,46	2,60	2,04	0,41	1,20	1,20	2,53	2,33	2,88	2,55	3,26	1,82	4,42	3,30	0,44	1,83	0,45	3,50	0,82
Na ₂ O	0,19	не обн.	0,17	следы	0,26	0,23	0,24	0,27	0,13	0,24	0,19	следы	0,12	следы	0,31	0,07	0,38	следы	0,93
K ₂ O	0,04	то же	0,05	0,10	0,08	0,11	0,06	0,05	0,03	0,06	0,03	0,09	0,05	»	0,13	0,14	0,12	»	0,31
H ₂ O ⁻	не опр.	не опр.	1,04	не опр.	не опр.	не	2,02	0,95	0,93	2,04	0,94	не опр.	0,61	не	1,53	не	1,49	0,40	не
H ₂ O ⁺	6,42	11,50	7,62	12,05	12,16	11,45	9,62	7,85	8,51	9,60	9,94	8,90	7,15	10,82	11,45	7,80	11,41	10,78	10,71
Пшп	0,34	0,85	3,72	0,84	0,98	1,01	не опр.	2,46	2,56	не опр.	0,39	не опр.	не опр.	не	не	1,78	не	1,37	1,59
P ₂ O ₅	не опр.	не опр.	0,04	не опр.	не опр.	не	0,01	2,04	0,04	то же	0,03	то же	0,02	не	то же	не	то же	не	не
F	то же	то же	0,02	то же	то же	то же	не опр.	не	0,03	0,01	0,03	то же	0,01	то же	то же	то же	то же	то же	то же
CO ₂	то же	то же	не опр.	то же	то же	то же	0,14	не опр.	не	0,14	не	то же	не	то же	0,30	то же	то же	то же	то же
Сумма	99,17	99,56	100,35	99,87	99,63	100,28	99,37	100,01	100,35	99,40	100,39	99,31	100,20	99,56	100,32	100,14	100,43	99,83	100,31

Лерциты и плагиоклазовые лерциты

Гарцбургиты

Примечание. Анализы выполнены в ГЕОХИ АН СССР и в ИГЕМ АН СССР.

1 – дунит. Обр. 5319/1 – 3. Ст. 5319. Рис. – драга 1. 2 – дунит. Обр. 5319/1 – 4. Ст. 5319. Рис. – драга 1. 3 – дунит. Обр. 5319/23 – 58. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 4 – дунит. Обр. 5319/22. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 5 – гарцбургит. Обр. 5319/34. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 6 – диопсидовый гарцбургит. Обр. 5324/27 – 403. Рис. – драга 1.

7 – гарибуртит. Обр. 5319/24 – 58. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 8 – гарибуртит. Обр. 5319/24 – 56. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 9 – диопсидовый гарибуртит. Обр. 5324/23. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 10 – гарибуртит. Обр. 5319/37. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 11 – гарибуртит. Обр. Др12/1⁶ Ст. V. Рис. 12 – гарибуртит. Обр. 5319/24 – 58^а. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 13 – гарибуртит. Обр. 5319/39. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 14 – гарибуртит. Обр. 5319/25. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 15 – гарибуртит. Обр. 5319/1. Ст. 5319. Рис. – драга 1, 16 – гарибуртит. Обр. Др6/2. Ст. II. Рис. 17 – диопсидовый гарибуртит. Обр. 5319/36. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 18 – гарибуртит. Обр. Др6/1. Ст. II. Рис. 19 – диопсидовый гарибуртит. Обр. 5319/38. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 20 – диопсидовый гарибуртит. Обр. 5324/61 – 6^а. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 21 – диопсидовый гарибуртит. Обр. 5324/58 – 403^а. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 22 – гарибуртит. Обр. 5319/30. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 23 – диопсидовый гарибуртит. Обр. Др12/3. Ст. V. Рис. 24 – гарибуртит. Обр. Тр15/1^в. Ст. VI. Рис. 25 – перцолит. Обр. 5324/28 – 401. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 26 – перцолит. Обр. 5324/58. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 21 – перцолит. Обр. 5324/51. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 28 – перцолит. Обр. 5324/30 – 411. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 29 – плагиоклазовый перцолит. Обр. 5324/55. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 30 – перцолит. Обр. 5319/24 – 56. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 31 – плагиоклазовый перцолит. Обр. 5324/58 – 403. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 32 – плагиоклазовый перцолит. Обр. 5319/1 – 2. Ст. 5319. Рис. – драга 1. 33 – перцолит. Обр. 5319/26 – 66. Ст. 5319. Рис. – драга 3. 34 – плагиоклазовый перцолит. Обр. 5324/60. Ст. 5324. Рис. – драга 1. 35 – перцолит. Обр. 4822/21. Ст. 4822. 36 – плагиоклазовый перцолит. Обр. 5319/24–5. Ст. 5319. Рис. – драга 2. 37 – перцолит. Обр. Др30/1. Ст. VIII. (желоб Вима).

Таблица 3.
Состав некоторых ультраосновных пород океанического дна

№№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9									
SiO ₂	42,36	45,3	42,07	48,3	38,49	45,3	38,55	44,1	42,59	48,0	38,15	44,9	39,34	45,3	37,62	44,1	37,93	44,5
TiO ₂	0,10	0,1	0,03		0,03		0,04		0,005		-		0,005		0,03		0,02	
Al ₂ O ₃	3,36	3,6	0,06	0,1	1,43	1,3	2,04	2,3	0,41	0,5	1,36	1,6	0,61	0,7	1,72	2,0	0,71	0,8
Fe ₂ O ₃	5,55	5,9	6,62	7,6	8,37	9,8	7,23	8,3	5,44	6,1	7,34	8,6	7,25	8,4	5,45	6,4	5,68	6,7
(FeO)	(8,6)		(9,6)		(9,7)		(9,5)		(7,9)		(7,9)		(8,7)		(7,5)		(8,4)	
FeO	3,07	3,3	2,44	2,8	0,73	0,9	1,76	2,0	2,14	2,4	0,14	0,2	0,34	1,1	1,44	1,7	2,08	2,4
MnO	0,10		0,15	0,2	0,12	0,1	0,41	0,5	0,04	0,1	0,08	0,1	0,04		0,05		0,15	0,2
MgO	35,48	37,9	35,23	40,4	34,89	41,0	35,88	41,0	37,09	41,8	36,42	42,7	37,28	43,0	37,80	44,2	38,31	44,9
CaO	2,24	2,4	0,00		0,27	0,3	0,37	0,4	0,29	0,3	0,43	0,5	0,15	0,2	0,50	0,6	0,00	
Na ₂ O	0,62	0,7	0,15	0,2	0,56	0,7	0,42	0,5	0,29	0,3	0,19	0,2	0,24	0,3	0,16	0,2	0,13	0,2

Таблица 3 (окончание)

№№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9										
K ₂ O	0,03	0,1	0,00	0,19	0,2	0,05	0,1	0,005	0,02	0,00									
H ₂ O ⁺	4,62	11,56	12,39	11,55	10,99	11,21		11,32	13,02	13,40									
H ₂ O ⁻	0,50	0,60	2,70	1,01	0,86	3,52		2,08	0,96	0,57									
Cr ₂ O ₃	0,39	0,4	0,33	0,4	—	0,46	0,5	0,25	0,3	0,25	0,3								
NiO	0,26	0,3	—	—	—	0,21	0,3	0,21	0,2	0,46	0,7	0,43	0,5	0,26	0,3	—			
P ₂ O ₅		0,07	—	—	—	0,07	0,06	0,07	0,05	0,06		0,05		0,04		0,05			
F						0,005	—	—	0,019	—				—		—			
Cl						0,026	—	—	0,024	—				—		—			
S	—	—	0,03	—	—	—	—	—	—	—				—		—			
CO ₂	—	—	—	—	—	0,15		—	—	—				—		—			
Сумма	99,68	100,0	99,22	100,0	100,0	99,98	100,0	100,21	100,0	100,69	100,0	99,97	100,0	100,16	100,0	99,46	100,0	99,28	100,0
Ol	60,3	52,4	70,1	68,8	57,1	67,5		68,6	72,9									74,8	
Hy	16,5	45,0	17,2	20,2	35,9	25,1		26,0	18,9									21,8	
Di	22,7	(Di) 2,4	12,7	9,4	6,7	6,6		5,1	7,0									2,4	
Sp				1,3		0,4			0,9									0,8	
Crn	0,5	0,2		0,3	0,3	0,4		0,3	0,3									0,2	

1, 4, 8 – перидотиты впадины Ромаш, Атлантический океан. Е. Boppati, 1968; 2, 9 – Срединно-Атлантический хребет. Н. Hess, 1964, ссылка на S. Shand, 1949.
3 – хребет Родригес, Индийский океан. R. Nekiian, 1968. 5, 7 – перидотиты желоба Пуэрто-Рико. С. Bowin, A. Nalwalk, J. Hersey, 1966. 6 – хребет Пальмер, северо – восточная часть Атлантического океана. J. Cann, B. Funnel, 1967. Публикация по любезному разрешению авторов. В левой колонке данные анализа в вес. %. В правой – анализ, пересчитанный на безводный остаток (вес. %). (Fe)=0,9 Fe₂O₃+FeO.
Нормативный состав рассчитан по методу П. Ниггли (1936). В состав диопсида внесены жадеитовая и чернакитовая молекулы. (Di) – содержит акмит.

Таблица 4.
Сравнение составов некоторых альпинитиновых гипербазитов континентов, нодулей перидотитов в базальтах и ультраосновных пород Индийского океана

$\frac{N_2}{n}$	1	2	3 A	4	5	6	7	8	9 B						
SiO ₂	43,95	39,90	44,77	40,05	45,5	43,6	44,6	44,35	39,90	45,7	43,97	43,6	39,18	44,8	
TiO ₂	0,10	0,19	0,19	0,20	0,2	0,2	0,2	0,14	0,01		0,17	0,04	0,15	0,2	
Al ₂ O ₃	4,82	3,70	4,16	3,05	3,4	2,7	2,8	2,97	1,60	1,8	2,89	2,4	1,88	2,2	
Fe ₂ O ₃	2,20	4,98		4,70	5,3	1,4	1,4	0,67	6,23	7,1	1,04	1,0	4,95	5,7	
(FeO)	(8,4)	(8,21)			(7,6)		(8,8)	(8,19)		(9,2)	(7,79)	(8,7)		(7,8)	
FeO	6,34	6,4		2,50	2,8	7,4	7,5	7,59	2,45	2,8	6,89	7,8	2,37	2,7	
MnO	0,19	0,2	0,09	0,11	0,20	0,2	0,1	0,13	0,12	0,1	0,13	0,10	0,20	0,2	
MgO	36,81	37,2	35,10	39,22	34,40	39,0	39,6	40,4	40,80	35,70	40,8	41,11	41,5	36,78	42,2
CaO	3,57	3,6	2,15	2,42	2,30	2,6	2,3	2,3	2,55	0,88	1,0	2,35	2,5	0,88	1,0
Na ₂ O	0,63	0,7	0,19	0,22	0,20	0,2	0,2	0,2	0,20	0,28	0,3	0,07	0,32	0,15	0,2
K ₂ O	0,21	0,2	0,04	0,05	0,10	0,1			0,01	0,07	0,1		0,005	0,10	0,1
H ₂ O ⁻			0,51		1,30		0,3			0,21				0,80	
H ₂ O ⁺	1,08		9,88		9,20		1,2			12,81				10,42	
Cr ₂ O ₃			0,35	0,40	0,34	0,4	0,3	0,3	0,41	0,25	0,3	0,50	0,4	0,36	0,4
NiO			0,20	0,24	0,26	0,3	0,2	0,2	0,31			0,21	0,34	0,28	0,3
P ₂ O ₅	0,10		0,01						0,02			0,07			
П.п.п.					1,20								1,50		
Сумма	100,00	100,00	100,13	99,99	100,00	100,0	99,5	100,0	100,15	100,51	100,0	99,33	100,07	100,00	100,0

Таблица 4 (продолжение)

$N_{\Sigma} N_{\Sigma}$ n/n	1	2	3 A	4	5	6	7	8	9 B
Ol	63,9	61,8	58,4	67,4	68,0	64,3	68,7	74,3	66,7
Hy	3,1	18,2	20,2	15,0	13,0	24,7	15,4	6,2	22,4
Di	33,0	20,0	21,0	17,6	19,0	11,0	15,9	19,5	10,4
Sp									
Mt									
Crm			0,3						0,5

$\frac{N_{\text{Fe}}}{n/n}$	10	11	12	13	14 B	15	16	17	18	19
SiO ₂	44,90	40,73	43,1	40,65	42,8	38,6	42,8	41,7	40,67	41,32
TiO ₂	0,05	0,04	0,11	0,1	0,12	0,1	0,1	0,02	0,02	с.л.
Al ₂ O ₃	1,98	2,04	2,2	1,25	1,3	1,50	1,7	1,06	1,2	1,10
Fe ₂ O ₃	5,28	3,64	3,8	2,53	2,7	5,30	6,2	5,79	6,7	4,20
(FeO)	(7,96)	(9,0)	(8,9)	(7,6)	(7,2)	(7,9)	(8,3)	(8,66)	(8,80)	(7,00)
FeO	3,21	5,19	5,6	6,15	6,5	1,70	2,0	1,01	1,2	3,31
MnO	0,11	0,16	0,2	0,18	0,2	0,20	0,2	0,13	0,2	0,12
MgO	43,07	41,05	43,5	42,36	44,6	38,30	44,7	38,53	44,9	41,70
CaO	0,47	1,35	1,4	1,29	1,4	0,40	0,5	0,78	0,9	0,30
Na ₂ O	0,18	0,20	0,2	0,29	0,3	0,13	0,1	0,12	0,2	0,10
K ₂ O	0,05	0,03	0,13	0,1	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	с.л.
H ₂ O	0,06					1,40	0,30	0,90		

Таблица 4 (окончание)

№№ п/п	10	11	12	13	14 В	15	16	17	18	19
H ₂ O ⁺	1,00	5,02	12,60	13,02	9,80	2,88				
Cr ₂ O ₃	0,42		0,30	0,36	0,36	0,4		0,52	0,50	0,56
NiO	0,28			0,28	0,32	0,3		0,30	0,46	0,52
P ₂ O ₆		0,04			0,4	0,05			0,08	
П.л.п.	5,78				0,3					
Сумма	100,00	101,27	100,0	99,80	100,0	99,92	100,00	100,21	100,00	99,98
ОI	68,7	82,4	84,1	71,4	76,2	82,8	93,1	95,9	95,7	94,4
Нy	24,7	5,9	4,5	22,4	15,6	12,5	0,4			4,8
Di	5,2	11,7	11,4	6,2	7,7	4,0	6,5	2,0	1,6	
Sp	1,4					0,7		1,2	1,3	0,8
Mt								0,9	0,9	
Сгm					0,5					0,5

1 – лерцолит по Дэли (А.Н. Заварицкий), 1952; 2 – гарцбургиты, лерцолиты Корнуолла (4 анализа). D. Green, 1964. 3 – лерцолит Индоокеанского хребта (13 анализов) А. 4 – нодулы перидотитов New South Wales (3 анализа), H. Wilshire, R. Binns, 1961, 5 – нодулы перидотитов. H. Hess, 1960. 6 – гарцбургиты и лерцолиты Армении (4 анализа), «Химические составы изверженных и метаморфических пород Армении», Ереван, 1962. 7 – перидотиты о-ва Сен-Поль. С. Tilley, 1947. 8 – серпентиниты тип S, Mayaguez, Порто-Рико. H. Hess, 1964. 9 – гарцбургит Индоокеанского хребта (20 анализов) Б. 10 – гарцбургит перидотитовой формации Урала. И. Малахов, 1966, 11 – гарцбургиты Полярного Урала (8 анализов). H. Сирин, 1962. 12 – гарцбургит по Дэли (А.Н. Заварицкий), 1952. 13 – серпентиниты Большого Кавказа (15 анализов). H. Соболев, 1952, 14 – (дунит) Индоокеанского хребта (4 анализа) В. 15 – перидотиты Алтае-Саянской складчатой области. Г. Пинус, 1957. 16 – дунит по Дэли (А.Н. Заварицкий), 1952. 17 – дунит перидотитовой формации Урала. И. Малахов. 1966. 18 – серпентинит тип D+E, Mayaguez, Порто – Рико. H. Hess, 1964. 19 – дунит по D. Green and Ringwood, 1963. В левой колонке данные анализов, в правой – данные пересчёта на безводный остаток (вес. %) (Fe)=0,9Fe₂O₃+FeO. Нормативный состав рассчитан по методу П. Ниттли, 1936. В состав диопсида включены жадеит и чернакит. (Di) – содержит акмит.

Таблица 5.
Химический состав основных пород рифтовых зон и их петрохимические характеристики

№№ п/п	Высокоглиноземистые базальты рифтовых зон								Базальты и субщелочные базальты рифтовых зон								Базальты и субщелочные базальты донных котловин			
	1	2	3	4	5	6	7	8	среднее по 8 ан	9	10	11	12	13	14	15	среднее по 7 ан	16	17	18
SiO ₂	49,58	49,92	49,90	49,52	49,31	49,50	49,48	49,48	49,6	49,92	48,55	49,10	49,58	48,04	48,61	47,52	48,7	49,92	50,36	47,51
TiO ₂	1,05	1,05	1,06	1,04	0,95	1,05	1,05	1,05	1,0	1,05	1,46	1,51	1,02	1,56	2,19	1,27	1,4	1,50	1,52	1,48
Al ₂ O ₃	18,85	17,68	17,68	19,00	18,89	18,98	18,99	18,99	18,7	17,68	17,52	16,80	16,85	15,75	14,08	14,09	16,1	16,78	16,38	14,09
Fe ₂ O ₃	0,52	0,54	0,56	0,49	0,70	0,62	0,49	0,54	0,5	0,54	3,51	2,85	2,55	5,03	2,19	4,41	3,0	2,85	3,54	4,42
FeO	6,07	6,63	6,68	6,12	6,36	5,90	5,86	5,88	6,2	6,63	5,03	6,95	6,07	7,26	8,41	7,46	6,8	6,93	5,32	7,45
MnO	10,12	0,13	0,14	0,12	0,18	0,12	0,12	0,12	0,1	0,13	0,18	0,25	0,12	0,11	0,19	0,20	0,2	0,22	0,24	0,20
MgO	7,74	7,92	7,94	7,72	7,75	7,70	7,73	7,75	7,8	7,92	7,25	7,19	8,84	6,33	6,74	8,13	7,5	7,21	7,09	8,15
CaO	12,82	12,76	12,71	12,77	12,86	12,87	12,99	12,96	12,9	12,76	12,33	11,35	11,82	11,08	10,35	9,55	11,3	11,21	12,21	9,53
Na ₂ O	2,22	2,24	2,23	2,21	2,24	2,21	2,21	2,21	2,2	2,24	2,95	2,63	2,22	2,36	2,59	3,00	2,6	2,53	2,55	2,99
K ₂ O	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,14	0,2	0,18	0,14	0,20	0,17	0,23	0,49	0,31	0,2	0,19	0,40	0,29
H ₂ O ⁺	0,22	0,21	0,20	0,19	0,23					0,16	0,20	0,60	0,17	1,18	2,17	3,39		0,62	0,54	3,35
H ₂ O ⁻	0,17	0,16	0,16	0,16	0,17	0,40	0,39	0,36		0,21	0,28	0,54	0,22	1,13	1,17	0,73		0,35	0,35	0,54
	0,35	0,30	0,30	0,38	0,06	1,08	0,40	0,37	0,8					0,11	0,44	0,28	1,7	0,24		0,28
сумма	99,88	99,72	99,74	99,20	99,94	99,89	99,89	99,85	100,0	99,50	99,42	99,97	99,60	100,17	99,63	100,34	99,5	99,98	100,50	100,28
s	59,0	58,6	58,5	59,1	58,4	59,1	58,8	58,8	58,5	58,5	57,9	58,0	57,5	57,8	58,5	56,0	57,5	58,7	58,7	56,0

Таблица 5 (продолжение)

№№ п/п	Высокоглинозёмистые базальты рифтовых зон										Базальты и субщелочные базальты рифтовых зон										Базальты и субщелочные базальты донных котловин			
	1	2	3	4	5	6	7	8	среднее по 8 ан	9	10	11	12	13	14	15	среднее по 7 ан	16	17	18				
a	5,2	5,3	5,2	5,2	5,3	5,2	5,2	5,1	5,2	5,2	6,7	6,2	5,1	5,6	6,6	7,1	6,1	5,9	6,1	7,0				
c	10,2	9,4	9,5	10,2	10,1	10,2	10,5	10,5	10,3	9,4	8,4	8,4	8,8	8,0	6,3	6,0	7,9	8,4	7,9	6,0				
b	25,6	26,7	26,8	25,5	26,2	25,5	25,5	25,6	26,0	26,9	27,0	27,5	28,6	28,6	28,6	30,9	28,5	27,0	27,3	31,0				
f	25,0	26,0	26,0	25,3	26,6	25,1	24,4	24,8	25,5	25,8	29,7	34,2	28,0	40,6	36,2	36,5	33,3	34,2	30,5	36,3				
m'	52,7	50,4	50,5	53,0	51,6	52,8	52,8	53,0	52,0	50,5	45,7	45,2	52,5	38,8	40,8	45,0	45,5	45,8	44,0	45,2				
c'	22,3	23,6	23,5	21,7	21,8	22,1	22,8	22,2	22,5	23,7	24,6	20,6	19,5	20,6	23,0	18,5	21,2	20,0	25,5	18,5				
n	97	95	95	95	95	95	73	96	95	96	97	96	96	94	89	94	95	95	91	94				
Q	-2,6	-2,8	-2,9	-2,4	-3,9	-2,4	-3,3	-3,1	-3,7	-2,8	-6,0	-4,7	-4,0	-3,6	-2,5	-8,2	-5,1	-2,8	-2,7	-1,0				

№№ п/п	Базальты и субщелочные базальты донных котловин					Базальты некоторых островов Индийского океана															Средние базальты по авторам			
	19	20	21	22	среднее по 7 ан.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38			
SiO ₂	48,85	50,82	48,61	48,36	49,2	39,00	44,24	48,03	48,35	50,08	48,06	48,00	49,20	48,08	49,86	52,39	61,00	54,86	50,19	49,34	45,78			
TiO ₂	1,84	0,35	2,32	2,58	1,7	3,22	1,97	1,62	1,19	2,37	1,76	2,76	1,74	2,32	2,06	0,58	0,54	0,78	0,75	1,49	2,63			

Таблица 5 (продолжение)

№№ п/п	Базальты и субщелочные базальты донных котловин													Базальты некоторых островов Индийского океана													Средние базальты по авторам			
	19	20	21	22	среднее по 7 ан.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38									
Al ₂ O ₃	15,23	15,11	12,88	12,97	14,8	18,00	16,00	17,63	14,62	17,08	17,52	15,67	19,95	19,50	18,60	20,58	14,90	21,10	17,58	17,04	14,64									
	2,44	1,15	2,12	2,04	2,3	13,70	3,58	8,17	4,66	7,14	2,99	11,00	4,84	6,04	11,80	2,68	5,55	2,40	2,84	1,99	3,16									
Fe ₂ O ₃	7,95	7,59	8,93	9,34	7,6	3,80	8,42	2,60	8,04	6,99	6,67	3,25	5,77	6,16	0,30	3,07	2,30	3,08	7,19	6,82	8,73									
FeO	0,18	0,18	0,24	0,22	0,2	0,25	0,16	0,18	0,20	0,22	0,18	0,18	0,13	0,18	0,17	0,16	0,16	0,12	0,25	0,17	0,20									
MnO	6,91	10,39	10,12	10,30	8,6	6,60	9,20	7,76	6,42	7,58	8,39	4,72	6,62	4,65	5,17	2,51	1,38	1,44	7,39	7,19	9,39									
MgO	11,32	11,82	9,75	8,78	10,6	5,40	12,50	11,10	12,20	3,96	11,75	9,25	12,60	10,05	7,00	6,73	5,46	6,44	10,50	11,72	10,74									
CaO	2,53	1,80	2,58	3,09	2,6	1,30	2,00	2,00	1,70	3,20	1,75	2,60	2,00	2,60	2,70	4,75	5,80	6,00	2,75	2,73	2,63									
Na ₂ O	0,42	0,19	1,12	1,32	0,6	0,55	0,50	0,65	0,60	1,10	0,62	0,75	0,60	0,65	1,15	6,15	2,50	2,50	0,40	0,16	0,95									
K ₂ O	1,98	0,18	0,99	0,97																0,69	0,76									
H ₂ O ⁺	0,28	0,07	0,26	0,16														1,20		0,58										
H ₂ O ⁻					1,5																									
сумма	99,93	99,65	99,92	100,13	99,7	100,82	99,75	100,47	99,51	100,44	100,19	99,52	99,33	100,94	99,73	100,40	99,59	99,93	99,98	100,08	100,0									
s	57,9	56,5	55,0	54,5	57,0	46,7	52,4	57,3	57,1	57,4	57,0	59,5	54,0	60,0	62,1	61,8	69,4	66,1	58,4	58,4	53,5									
a	6,2	4,1	7,1	8,3	6,5	3,6	5,1	5,4	4,6	8,5	4,7	7,1	4,9	7,0	8,2	19,9	16,4	17,8	6,6	6,3	7,1									
c	7,3	7,8	4,7	4,1	6,5	6,5	8,3	9,5	7,7	4,7	9,6	7,4	10,1	10,0	9,1	4,2	1,7	5,9	8,6	8,5	6,0									
b	29,6	31,6	33,2	33,1	30,0	43,2	34,2	27,8	30,6	29,4	28,7	26,0	31,0	23,0	20,6	14,1	12,5	10,2	26,4	26,8	33,4									

Таблица 5 (окончание)

№№ п/п	Базальты и субщелочные базальты донных котловин							Базальты некоторых островов Индийского океана										Средние базальты по авторам			
	19	20	21	22	среднее по 7 ан.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
<i>f''</i>	35,3	26,0	30,2	31,1	31,0	35,9	33,3	35,5	39,2	42,6	32,4	51,0	30,5	52,0	55	39,3	56	52	35,8	31,3	32,7
<i>m'</i>	41,5	54,6	49,6	50,4	48,0	25,7	45,9	48,6	36,2	42,4	50,2	32,0	34,5	36,5	45	30,8	5	25,4	47,8	46,2	46,8
<i>c'</i>	23,2	19,4	20,2	18,5	21,0	а'38,4	20,8	15,9	24,6	а'15,0	17,4	17,0	35,0	11,5		29,9	39	22,6	16,4	22,5	20,5
<i>n</i>	91	93	78	78	88	79	86	83	82	81	82	74	84	87	78	54	78	78	92	97	80
<i>Q</i>	-4,9	-3,0	-8,9	-11,7	-5,5	-20,3	-13,7	-5,7	-2,7	-6,9	-5,0	-2,6	-11,9	-4,0	-1,3	-20,4	+4,3	-9,3	-5,0	-4,3	-13,2

l – Витрофировый оливиновый базальт с вкрапленниками платиоклаза. Обр. 142, ст. 5327. 2 – бурое стекло с вкрапленниками платиоклаза и оливина. Обр. 144^a, ст. 5327. 3 – то же. Обр. 149, ст. 5327. 4 – Витрофировый оливиновый базальт с вкрапленниками платиоклаза. Обр. 143, ст. 5327. 5 – долеритовый порфирит с вкрапленниками платиоклаза. Содержит оливин. Обр. 145, ст. 5327. 6 – базальт с вариолитовой структурой. Содержит вкрапленники платиоклаза. Обр. 146, ст. 5327. 7 – то же. Обр. 141, ст. 5327. 8 – оливиновый базальт с вкрапленниками платиоклаза. Обр. 147, ст. 5327. 9 – стекловатая корка шаровой лавы. Обр. 141^a, ст. 5327. 10 – оливиновый базальт. Обр. 144, ст. 5327. 11 – оливиновый базальт. Обр. 4822, ст. 4822. 12 – оливиновый базальт. Обр. 142, ст. 5327. 13 – долерит. Обр. 161^a, ст. 5332. 14 – оливиновый базальт. Обр. 47, ст. 5319. 15 – долерит. Обр. 161, ст. 5332. 16 – титалобазальт. Обр. 5208, ст. 5208. 17 – долеритовый порфирит. Обр. 4892, ст. 4892. 18 – титалобазальт. Обр. 5201, ст. 5201. 19 – титалобазальт. Обр. 23, ст. 4868. 20 – базальтовое стекло. Обр. 58, ст. 4577. 21 – титалобазальт. Обр. 24, ст. 4868. 22 – титалобазальт. Обр. 4896, ст. 4896. 23 – щелочной базальт. Обр. 399/1, ст. 5326, о-в Сен-Поль. 24 – микрогаббро. Обр. 19/1, ст. 5321, о-в Тромлен. 25 – стекло с оливином, пироксеном и платиоклазом. Обр. 301/1, ст. 5325, о-в Амстердам. 26 – оливиновый базальт. Обр. 20/1, ст. 5321, о-в Тромлен. 27 – трахандезит. Обр. 313/1, ст. 5326, о-в Сен-Поль. 28 – базальтовое стекло. Обр. 301^a/1, ст. 5325, о-в Амстердам. 29 – изменённый оливиновый базальт. Обр. 322, ст. 5326, о-в Сен-Поль. 30 – оливиновый базальт. Обр. 312/1, ст. 5326, о-в Сен-Поль. 31 – трахандезит. Обр. 307, ст. 5325, о-в Амстердам. 32 – изменённый туф трахандезита. Обр. 320, ст. 5326, о-в Сен-Поль. 33 – стекло с вкрапленниками пироксена и платиоклаза. Обр. 12/1, ст. 5321, о-в Тромлен. 34 – пемза. Обр. 13/1, ст. 5321, о-в Тромлен. 35 – стекло с вкрапленниками пироксена и платиоклаза. Обр. 13^a, ст. 5321, о-в Тромлен. 36 – высокоглинозистый базальт по Куно (1960). 37 – океанитский толеит по Энгелю (1965). 38 – щелочной базальт по Нокколдсу (1954).

ющие на кристаллизацию пироксена из межгранулярной жидкости, размещенной в агрегате кристаллического оливина. Метасоматические структуры более характерны для лерцолитов.

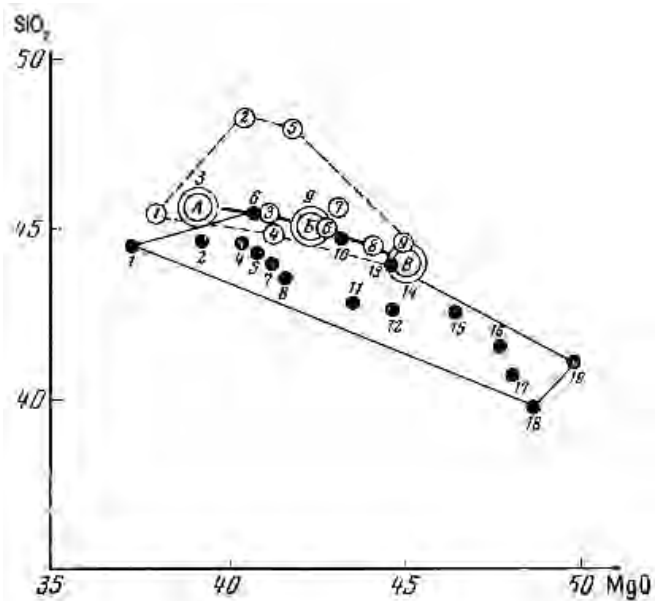


Рис. 4. Корреляция между содержанием MgO и SiO_2 (вес. %) в гипербазитах разных районов. А, Б и В – средние лерцолиты, гарцбургиты и (дуниты) Индоокеанского хребта. Белые кружки, обведенные пунктиром, – перидотиты Срединно-Атлантического хребта. Черные кружки, обведенные сплошной линией, – альпинотипные гипербазиты и нодулы перидотитов в базальтах. Значение цифр и ссылки см. в таблицах

Химический состав ультраосновных пород Индоокеанского хребта приведен в табл. 2.

По данным табл. 2 была составлена гистограмма содержаний главных породообразующих окислов, которая показала два слабо выраженных максимума для гарцбургитов и лерцолитов. Средние составы этих пород и средний состав условного дунита рифтовых зон вместе с составами некоторых альпинотипных гипербазитов и нодул перидотитов в базальтах показаны в табл. 3. Здесь же приведены нормативные минеральные составы этих пород, рассчитанные по П. Ниггли (Niggly, 1936).

В табл. 4 показаны химические составы и нормативные характеристики гипербазитов разных участков Срединно-Атлантического хребта.

Сравнение составов пород, приведенных в табл. 2–4, производилось путём корреляции между содержанием в них MgO и других окислов, а также MgO и содержанием нормативных минералов.

На рис. 4 и 5 приведены два графика, показывающие сходство гипербазитов Индоокеанского и Срединно-Атлантического хребтов и отличие их от альпинотипных гипербазитов континентов и нодул перидотитов в базальтах. В океанических перидотитах содержание кремнекислоты (рис. 4) и нормативного гиперстена (рис. 5) выше, чем в гипербазитах континентов.

Найденная закономерность может быть связана с тем, что океанические гипербазиты формируются в иных физико-химических условиях, нежели альпинотипные.

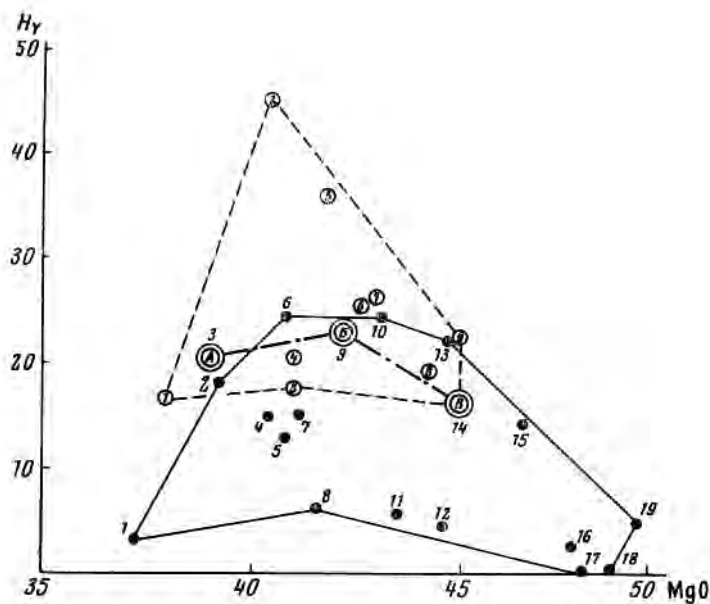


Рис. 5. Корреляция между содержанием MgO (вес.%) и нормативным гиперстеном в гипербазитах разных районов.

Обозначения те же, что на рис. 4

По данным Д. Грина и А. Рингвуда (Green, Ringwood, 1963), гарцбургиты с высоким содержанием гиперстена представляют собой остаток после частичного (до $\frac{1}{4}$ по объёму) выплавления и фракционирования высокоглиноземистого базальта из пиролита при наиболее низких значениях температуры, необходимой для этого процесса ($T=1150^\circ\text{C}$) и на минимальной глубине (порядка 30 км). Эти данные хорошо согласуются с представлениями о строении коры и мантии в районе срединных океанических хребтов и данными о распространении в их пределах высокоглиноземистых базальтов. Если это совпадение не случайно, то можно предполагать, что под океаническими хребтами в зоне, распространяющейся на глубину 30–40 км, происходил подъём «остаточного» мантийного вещества – высокогиперстеновых гарцбургитов. Дуниты, представляющие собой остаток после выплавления толеитов, могли поступать с больших глубин, однако, судя по их очень незначительному распространению, те области мантии, в которых генерировались толеиты и которые залегают на глубине, превышающей 30–40 км, в процесс подъёма не вовлекались.

Рассматривая с этих же позиций переходные разности от гарцбургитов к лерцолитам, можно предположить, что они представляют собой ряд остаточных пород, отражающих постепенное уменьшение масштабов процесса фракционирования базальтов с постепенным уменьшением глубины. Отсюда же может быть сделано предположение о том, что сами лерцолиты – не что иное, как останцы верхней недифференцированной мантии (пиролит), «законсервированной» под тонкой океанической корой.

Таблица 6.
Элементы-примеси в ультраосновных породах Индоокеанского хребта (ШПМ)

	Дуниты	Гарибургиты	Лерцолиты	Среднее	Ультраосновные по Виноградову (1962)	Хондриты по Виноградову (1962)
Cr	2500 (10)	2500 (60)	2300 (30)	2500 (100)	2000	2500
V	25 (10)	39 (60)	53 (30)	40 (100)	40	70
Co	67 (10)	74 (60)	71 (30)	73 (100)	200	8000
Ni	2200 (10)	2200 (60)	2100 (30)	2200 (100)	2000	13500
Си				40 (100)	20	100
U	1,0 (1)	0,8(10)	0,9(5)	0,8(16)	0,003	0,015
Th				0,15 (10)	0,005	0,044
Zr				100 (50)	30	30
Be				0,8(50)	0,2	3,6

Cr, V, Go, Ni, Cu, Zr, Be – спектральный анализ. Аналитики М. Фарафонов, А. Шараськин. ГЕОХИ АН СССР. U – радиоактивный анализ. Аналитик В. Виленский. ГЕОХИ АН СССР. Th – колориметрический анализ с арсеназо III. Аналитик Н. Удальцова. Ин-т Вулканологии АН СССР.

В скобках – число анализов.

Предположению о слабой дифференциации гипербазитов рифтовых зон соответствуют данные о повышенном содержании в них некоторых элементов-примесей (табл. 6). Из рассмотрения этой таблицы следует, что по содержанию сидерофильных и халькофильных элементов гипербазиты Индоокеанского хребта занимают промежуточное положение между хондритами и альпинотипными перидотитами, а содержание в них некоторых литофильных элементов даже выше, чем в хондритах. Последнее, как нам представляется, может быть следствием специфичности процесса протопланетной стадии дифференциации Земли в её океанических сегментах.

Физические свойства образцов пород рифтовой зоны находятся в закономерном соответствии с относительной глубиной мест их взятия и степенью серпентинизации ультраосновных пород. Все физические параметры резко ниже, чем у аналогичных пород материков, что связано с их разуплотнением, катаклизмом и серпентинизацией. Отмечается вместе с тем высокая магнитная жёсткость пород, отражающая высокую напряженность зёрен в момент их кристаллизации. На основании данных о стабильности намагниченности можно предполагать, что основная масса ферромагнитных минералов образовалась в процессе серпентинизации перидотитов при 400–450°. Судя по величине теплового потока в рифтовой зоне, такие температуры должны существовать там на глубинах не менее 10 – 12 км.

Данные по геоморфологии, физическим полям, глубинному строению коры и верхней мантии, полученные одновременно и сопоставимые с петрографическими, петрохимическими и физическими характеристиками горных пород рифтовой зоны, открывают интересные возможности тектонического анализа. Поэтому, основываясь на них, можно сделать некоторые выводы о структуре рифтовой зоны срединно-океанических хребтов Индийского океана.

Прежде всего следует отметить блоковый, мозаичный характер структуры рифтовой зоны. Он чётко выражен в морфологии дна, в развитии сложной системы гряд, соответствующих отдельным блокам коры, и разделяющих эти блоки ущелий – трещин разрывов. По ряду геофизических и петрографических признаков

блоки можно разделить на две категории: «коровые» и «мантийные» (рис. 6). Для первых характерен ощутимый осадочный покров и близкое к типичному океаническому глубинное строение коры. В петрографическом отношении им свойственно преобладание образцов базальтовых лав, габбро и долеритов. Сейсмическая активность таких блоков относительно низкая. Тепловой поток на них имеет нормальную для океанического ложа величину. «Мантийные» блоки почти лишены покрова осадков, а в глубинном строении их заметную роль играют породы так называемого «второго» слоя, со скоростями порядка 5,0 км/сек, которые могут быть в этой области идентифицированы с серпентинизированными ультраосновными породами. Петрографически эти блоки представлены преимущественно образцами ультраосновных пород, в разной степени серпентинизированных. Заметим, впрочем, что на гребнях таких блоков отмечаются и базальтовые лавы. Сейсмическая активность мантийных блоков в два-три раза выше коровых. На их поверхности тепловой поток из недр Земли в три-пять раз выше, чем на ложе океана. Повышенные значения теплового потока из недр Земли, отмеченные здесь Р. Герценом и В. Вакье (Herzen, Vaquier, 1966) и нашими экспедициями, по мнению авторов, связаны именно с мантийными блоками. Сопоставимость размеров блоков с периодичностью полос магнитных аномалий позволяет думать, что формирующие их магнитные тела способны вызывать появление таких аномалий, хотя вопрос о причинах различной интенсивности остаточной намагниченности ультраосновных и основных пород во многом ещё неясен. Есть признаки того, что намагниченность глубинных пород выше, чем намагниченность излившихся базальтовых лав. Кроме того, самая полярность намагниченности глубинных и поверхностных пород, связанная с прохождением ими точки Кюри в разное время, может быть противоположной.

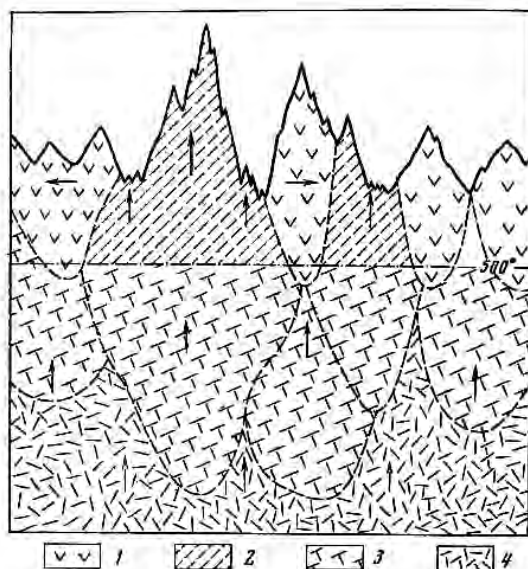


Рис. 6. Схематический разрез коры в рифтовой зоне.

1 – блоки коры океанического типа (габбро-базальтовые); 2 – блоки мантийного происхождения (перидотито-серпентинитовые). Разуплотненные и серпентинизированные перидотиты; 3 – блоки мантийного вещества, разуплотненные и частично серпентинизированные перидотиты; 4 – вещество верхней мантии (пиrolит). Пунктиром показано положение изотермы 500°. Стрелками показано направление движения масс вещества

Дно рифтовых ущелий, разделяющих поднятые блоки рифтовой зоны, характеризуется максимальной сейсмической активностью и наименьшей мощностью коры, представленной, в сущности, одним «вторым» слоем. По-видимому, оно местами даже практически лишено коры в обычном смысле слова, если учесть, что породы «второго» слоя здесь представлены серпентинитами и серпентинизированными мантийными перидотитами. Местами же кора на дне ущелий сложена потоками базальтовых лав. Видимо, рифтовые ущелья можно рассматривать как зияющие тектонические трещины между поднятыми блоками.

Процесс развития описанной блоковой структуры, вероятно, достаточно сложен. С одной стороны, в нём должен участвовать обычный для платформенных пространств ложа океана процесс зонной плавки мантийного вещества. Именно этот процесс мог привести к разделению силикатной фазы метеоритного вещества (пириолит по Грину и Рингвуду, 1968) на перидотиты верхней мантии и габбро и базальты, формирующие кору океанического типа. В результате такого процесса образуется ряд пород, в котором отсутствуют пироксениты и троктолиты. (Заметим, что пироксениты и троктолиты действительно практически не представлены среди образцов пород из рифтовой зоны.) Процесс этот, вероятно, ведёт к образованию «коровых» блоков рифтовой зоны, представляющих собой относительно зрелые элементы её структуры.

С процессом зонной плавки в рифтовой зоне сочетается другой – подъём пород верхней мантии с продолжающимся одновременно выплавлением базальтов. Он сопровождается динамометаморфизмом, а затем, по мере дальнейшего движения вверх, разуплотнением и серпентинизацией.

Ультраосновные породы рифтовой зоны, по составу столь хорошо отвечающие общему представлению о породах верхней мантии, несут в себе и другие признаки поступления из глубинных недр Земли. Это упоминавшаяся уже характеристика устойчивости намагниченности, соответствующая прохождению точки Кюри на глубинах 1,2–44 км, и особенности петрографии и петрохимии пород. Поскольку выплавление базальта происходит при этом в меняющихся условиях температуры и давления, то и соотношение состава выплавок и остатка меняется в сравнении с тем, какое было свойственно плавлению в стационарных условиях. На обычных для этого глубинах, порядка 60 км, повышается содержание кремнекислоты и гиперстена в перидотитовом остатке, а вместе с тем в базальте повышается содержание глинозема, что характерно для выплавления на глубинах порядка всего 30 км, как это показано Д. Грином и А. Рингвудом (Green, Ringwood, 1963).

Часть первичной породы вообще, по-видимому, не успевает отдавать свои выплавки и доходит до поверхности в виде лерцолитов, встреченных в рифтовой зоне. На тектонический подъём ультрабазитов рифтовой зоны указывает также характер серпентинизации, происшедшей с участием ювенильной воды, освобождавшейся в процессе дегазации мантии. Эта вода не могла быть свободной водой океана, поскольку содержание меди в серпентинитах рифтовой зоны на четыре порядка выше её содержания в океанической воде (Слоуей, Худ, 1966).

Процесс подъёма ультраосновных пород верхней мантии ведёт к образованию относительно молодых «мантийных» блоков рифтовой зоны. Выжимание пород верхней мантии происходит под очень высоким давлением в виде кристаллической каши. Черты интенсивного тектонического воздействия очень характерны для образцов ультраосновных пород рифтовой зоны. Они выражены в широком развитии милонитов, многочисленных и разнообразных катакластических структур, в развитии плоскостей скольжения, в ориентированной трещиноватости, в анизотропии физических свойств. Судя по деформированной структуре кристаллов пироксена, а также по структуре кристаллов магнетита, заполняющих трещины, динамомета-

морфизм породы происходил уже на глубинах, превышающих глубину начала серпентинизации.

Значительное воздействие направленного давления и химическое воздействие пород мантии на породы коры в её подошве, а также по периферии интрузий мантийного материала на вмещающие породы коры выражается в превращении нормального габбро в метаморфические породы, близкие по структуре к гранулитам, что хорошо видно на ряде образцов. Это воздействие заметно также в изменениях и перекристаллизации палеотипных долеритов, залегающих местами на гребнях рифтовых гор, наряду со свежими кайнотипными толеитовыми базальтами.

Судя по всем этим данным, рифтовая зона является областью активного формирования коры особого типа, представленной породами гарцбургит – лерцолит – серпентинит – габбро – базальт – гранулитового комплекса. По мнению авторов, этот комплекс следует рассматривать как особую магматическую формацию, свойственную рифтовой зоне. Масштабы порообразования в рифтовой зоне значительны и по площади, и по степени преобразования первичной коры. Это даёт основания видеть в рифтовых зонах тектонические системы особого типа – георифтогенали (Удинцев, 1968), играющие в развитии оболочек Земли роль не меньшую, чем геосинклинали. Впрочем, в отличие от геосинклиналей (где происходит формирование «гранитно-метаморфического» слоя земной коры, увеличение мощности её и жесткости, образование складчатых структур, наращивающих платформенные области материков) в георифтогеналях формируется мозаичный мантийно-коровый слой, который по преобладающим в нем породам можно условно называть «серпентинито-базальтовым». Здесь происходит при этом не утолщение, а утончение коры, поскольку линзу разуплотненных пород верхней мантии в коре рифтовой зоны не следует относить к коре и вряд ли следует считать её смесью обломков коры и пород верхней мантии. Для образования такой смеси необходимо погружение обломков коры в глубины мантии, что трудно представить себе на фоне действительно наблюдаемого подъёма на поверхность мантийных пород.

По нашим представлениям, формация пород рифтовой зоны отличается от офиолитовой формации геосинклиналей, хотя для окончательного вывода необходимо располагать более обширным материалом для статистического анализа. Следует иметь при этом в виду, что представительность сборов с помощью драги недостаточна. В этих сборах в ряде случаев количественно могут преобладать образцы лежащего на поверхности материала подводного выветривания или подвергающихся десквамации серпентинитовых и зеленокаменных образований, тогда как массивные неизменные перидотиты и габбро добываются драгой с относительно большим трудом, хотя и дают в ряде случаев крупные глыбы.

Интересен вопрос о соотношении формаций рифтовой зоны и океанических плит. По соображениям общего порядка в последней должны были бы преобладать породы комплекса примерно такого же состава, но с меньшим количеством гипербазитов в верхних этажах, с преобладанием там габбро-базальтов. В то же время в нижних этажах среди гипербазитов должны были бы преобладать лерцолиты, поскольку дифференциация мантии происходит там ещё ниже, в глубинах слоя пониженных скоростей.

Осадочные породы, накапливающиеся в геосинклинальных прогибах в столь значительных объёмах, играют в георифтогеналях ничтожную роль. Будут ли они играть роль более значительную в дальнейшем их развитии и приблизится ли георифтогеналь в своём развитии к геосинклинали – это зависит, вероятно, от возможностей поступления сколько-нибудь значительных масс осадочного материала, т. е. от положения георифтогенали по отношению к питающим провинциям материков и островов. Вместе с тем надо сказать, что наблюдаемое сейчас преимуществен-

но срединно-океаническое положение георифтогеналей и значительные масштабы подъёма там глубинных масс вещества свидетельствуют скорее об иной тенденции развития. Поэтому известное сходство гипербазитовых и зеленокаменных комплексов георифтогеналей и геосинклиналей не должно рассматриваться, как нам кажется, в качестве признака их тождества.

Развитию рифтовой зоны сопутствует разуплотнение поднимающихся пород верхней мантии от 3,3 до 2,7–2,6 г/см³. В результате плотность поднятых мантийных пород оказывается меньше плотности пород базальтового слоя коры, но больше плотности гранитно-метаморфического слоя. Поэтому можно предполагать, что интрузии мантийных пород в условиях материковой коры должны вызывать на первых этапах развития рифтовой зоны формирование грабенов типа Красного моря и Аденского залива вследствие перегрузки и нарушения изостазии. На последующих стадиях в образовавшейся океанической впадине возможно развитие орогенических поясов – срединно-океанических георифтогенальных хребтов, поскольку серпентинизированные породы верхней мантии могут оказаться легче уплотнённых в процессе погружения и океанизации пород коры материкового типа.

Сравнение рифтовых зон Индийского океана говорит о чрезвычайно большом сходстве их морфологии, глубинного строения, особенностей физических полей и вещественного состава коры. Столь же большое сходство обнаруживается и при сравнении их с рифтовыми зонами Атлантического океана и южной части Тихого океана. Вместе с тем нельзя не заметить отличий в морфологии рифтовой зоны Восточно – Тихоокеанского поднятия.

Заметим также, что для этого поднятия до сих пор неизвестны находки выходов на поверхность ультраосновных пород. Однако характер физических полей, а вместе с тем глубинное строение коры и верхней мантии Восточно-Тихоокеанского поднятия чрезвычайно сходны с наблюдаемыми в рифтовых зонах других океанов. Поэтому скорее всего рифтовые зоны Мирового океана представляют собой звенья единой системы, различающиеся в деталях в зависимости от общей геологической обстановки их развития. Значительность масштабов этой единой системы свидетельствует о важности роли, которую играют в развитии земной оболочки георифтогенали наряду с известными уже достаточно давно геосинклиналями и платформами.

Различия в структуре георифтогеналей, вероятно, отражают также различия в их истории. По ряду соображений можно связывать формирование георифтогенальных орогенических поясов Индийского и Атлантического океанов с существовавшими там ранее массивами коры материкового типа, подстилаемыми достаточно дифференцированной мантией. В то же время георифтогенальный орогенический пояс Тихого океана, возможно, в значительной мере развился на коре океанического типа, подстилаемой менее дифференцированной мантией.

Нельзя обойти вопрос о модели глубинных процессов, определяющих развитие рифтовой зоны Индийского океана. Одной из наиболее вероятных и наиболее хорошо удовлетворяющих наблюдаемой структуре этой зоны нам представляется модель, предлагаемая Р. Ван Беммеленом (Bemmelen Van, № 65) и Е.В. Артюшковым (1968). Именно эта модель даёт физически правдоподобную схему подъёма из недр Земли к её поверхности в рифтовой зоне масс глубинного вещества, являющегося продуктом дифференциации нижней мантии, обладающего сравнительно малой плотностью по отношению к породам верхней мантии и частично дифференцирующегося в процессе подъёма с выплавлением базальта. Одно из возражений против модели, предлагаемой Ван Беммеленом, связано с предполагаемой пониженной радиоактивностью океанической тектоносферы (Белоусов, № 68). Однако, как можно видеть из табл. 6, в действительности радиоактивность мантийных пород рифтовой зоны Индийского океана сопоставима с радиоактивностью материковых гранитов.

Это позволяет, видимо, отвести упомянутое возражение и удовлетворительно объяснить причину равенства средних тепловых потоков на материках и океанах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артюшков Е.В.* Гравитационная конвекция в недрах Земли. Изв. АН СССР, сер. Физика Земли, № 9, 1968.
2. *Белоусов В.В.* Земная кора и верхняя мантия материков. «Наука», 1968.
3. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.
4. *Виноградов А.П., Ярошевский А.А.* О физических условиях зонного плавления в оболочках Земли. Геохимия, № 7, 1965.
5. *Грин Д., Рингвуд А.* и др. Петрология верхней мантии. «Мир», 1968.
6. *Заварицкий А.Н.* Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1950.
7. *Малахов И.А.* Петрохимия ультрабазитов Урала. Тр. Ин-та геол. Уралск. фил. АН СССР, вып. 79, 1966.
8. *Непрочнов Ю.П., Ельников И.Н., Холопов Б.В.* Строение земной коры в Индийском океане по результатам сейсмических исследований в 36-м рейсе экспедиционного судна «Витязь». Докл. АН СССР, т. 174, № 2, 1967.
9. *Пинус Г.В.* Об особенностях состава ультраосновных пород, слагающих гипербазитовые пояса складчатых областей. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1957.
10. *Сирин Н.А.* Магматизм Приполярного и Полярного Урала. Гостеолтехиздат, 1962.
11. *Слоуей Д.Д., Худ Д.У.* Исследование распределения меди, марганца и цинка в океанах посредством нейтронного активационного анализа. II Междунар. океанограф. конгр. Тез. докл. «Наука», 1966.
12. *Соболев Н.Д.* Ультрабазиты Большого Кавказа. Гостеолтехиздат, 1962.
13. *Удинцев Г.Б.* Новые данные о строении дна Индийского океана. Океанология, т. 5, вып. 6, 1965.
14. *Удинцев Г.Б., Чернышева В.И.* Образцы пород верхней мантии Земли из рифтовой зоны Индийского океана. Докл. АН СССР, т. 165, № 5, 1965.
15. *Удинцев Г.Б., Чернышева В.И.* Перидотитовые пояса Земли и образцы пород верхней мантии Земли из рифтовой зоны Индийского океана. В об. («История и перспективы сверхглубинного бурения». «Наука», 1966.
16. *Удинцев Г.Б.* Геоморфология и тектоника дна океана. Основные проблемы океанологии. «Наука», 1968.
17. *Энгель А., Энгель Ц.* Горные породы ложа океана. Основные проблемы океанологии. «Наука», 1968.
18. A discussion concerning the floor of the Northwest Indian Ocean. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, № 1099, № 259, 1966.
19. Annotated Bibliography on the World Rift System. The Mid-Oceyenic Ridge. World Data Center A. Upper Mantle Project., 1967.
20. *Bemmelen R. van.* The evolution of the Indian Ocean Mega-Undation. Tectonophysics, vol. 2, № 1, 1965.
21. *Bonatti E.* Ultramaphic rocks from the Mid-Atlantic Ridge. Nature, vol. 219, № 5152, 1968.
22. *Bowin C., Nahwok A., Hersey I.* Serpentinised peridotite from the North Wall et Puerto Rico Trench. Bull. Geol. Soc. America, vol. 77, 1966.
23. *Cann J., Funnel B.* Palmer Ridge a Section trough the Upper Part of the Ocean Crust. Nature, vol. 217, № 5077, 1967.
24. *Cann J., Vine F.* An area of the crust of the Carlsberg Ridge: Petrology and magnetic survey. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, vol. 259, № 1099, 1966.
25. *Engel A.E.J., Engel C.G. and Havens R.G.* Chemical characteristics of oceanic basalts and the Upper Mantle. Bull. Geol. Soc. America, vol. 76, 1965.
26. *Fisher R.L.* «Discussion» on Symposium on Continental Drift. Phyls. Trans. Roy. Soc. London A, № 1088, 1965.
27. *Fisher R.L., Engel C., Hilde.* Basalts dredged from the Amirante Ridge, Western Indian Ocean. Deep-Sea Res., vol. 15, № 6, 1968.
28. *Francis T., Davies D., Hill M.* Crustal structure between Kenya and the Seychelles. Philos. Trans. Roy. Soc. London A, vol. 259, № 1099, 1966.

29. Francis T., Shor G. Seismic refraction profiles in the Northwest Indian Ocean. J. Geophys. Res., vol. 71, № 2, 1966.
30. Francis T., Raill R. Seismic refraction measurements in the Southern Indian Ocean. J. Geophys. Res., vol. 72, № 12, 1967.
31. Green D.H. Garzburgite, lherzolite Lizard Area Cornwall. J. of Petrol., vol. 5, pt. I, 1964.
32. Green D.H., Ringwood A.E. Mineral Assemblages in a Model Mantle Composition. J. Geophys. Res., vol. 18, № 3, 1963.
33. Hekinian R. Rocks from Mid-Oceanic Ridge in the Indian Ocean. Deep-Sea Res., vol. 15, 1968.
34. Heezen B.C., Tharp M. Physiographic diagram of the Indian Ocean, the Red Sea, the South China Sea, the Sulu Sea and the Celebes Sea. Bull. Geol. Soc. America, 1964.
35. Herzen R. von, Vacquier V. Heat flow and magnetic profiles on the Mid-Indian Ridge. Philos Trans. Roy. Soc. London A, vol. 259, № 1099, 1966.
36. Hees H.H. Periodite Nodule. Caribbean research project progress report. Bull. Geol. Soc. America, vol. 1, 1960.
37. Hess H.H. The oceanic crust, the Upper Mantle and the Mayaguez Serpentinized Peridotite. A study of Serpentinite. Pub. № 1188, Nat. Acad. Sci., Washington, 1964. Kuno H. High-alumina basalt. J. Petrology, № 2, 1960.
38. Loncarevic B.D., Mason, C.S., Matthews H.H. Mid-Atlantic ridge between 45° N. and 46° N. Canad. J. Earth Sci., № 3, 1967.
39. Matthews D.H. The Northern End of the Carlsberg Ridge. In: The World Rift System. Geol. Surv. Canada, Paper 66–14, 1966.
40. Miggly P. Über Molekularnomen zur Gesteinberechnung. Schweiz. Miner. und Petrograph. Mitt., Bd. 16, № 2, 1936.
41. Naccolds C. Average chemical composition of some igneous rocks. Bull. Geol. Soc. America, vol. 65, 1954.
42. Shand S. Rocks of the Mid-Atlantic Ridge. J. Geol., vol. 57, 1949.
43. Stover C. Seismicity of the Indian Ocean. J. Geophys. Res., vol. 71, № 10, 1966.
44. Tilley C.E. The dunite-mylonites of St. Paul's Rocks. Amer. J. Sci., № 245, 1947. The World Rift System. Geol. Surv. Canada, Paper 66–14, 1967.
45. Udintsev G.B. Results of Upper Mantle project studies in the Indian Ocean by the research vessel «Vitjaz». The World Rift System. Rept Sympos., Ottawa, Canada, 4–5 Sept. 1965. Geol. Surv. Canada, Paper 66–14, 1967.
46. Vine F.J. Spreading of the Ocean Floor. New evidence, Science, vol. 154, № 3755, 1966.
47. Wilshire M.C., Binns R.A. Basic and Ultrabasic Xenoliths from Volcanic Rocks of New South Wales. J. Petrol., vol. 2, № 2, 1961.

*Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского,*

Институт океанологии АН СССР, Москва

*Статья поступила в редакцию
24 мая 1968 г.*

THE STRUCTURE OF THE MID-OCEANIC RIFT ZONE OF THE INDIAN OCEAN AND ITS PLACE IN THE WORLD RIFT SYSTEM*

Vernadsky Institute of Geochemistry, Moscow (U.S.S.R.)

(Received August, 1968)

(Resubmitted May, 1969)

SUMMARY

We report results obtained from detailed geological-geophysical surveys of representative parts of the rift zone and other associated tectonic zones of the Indian Ocean. Detailed bathymetric maps and seismic profiles and the analysis of all geophysical data are presented. The petrography, petrochemistry and physical properties were investigated for some specimens of magmatic rocks from the rift zone.

The rift zone and the Mid-Oceanic Ridge of the Indian Ocean are zones of active development of the earth's crust under the intensive influence of the upper mantle. The earth's crust in the rift zone is a mosaic of normal crustal blocks and upper mantle material squeezed out upwards. The first were formed by zonal melting processes with the division of pyrolite into peridotites and gabbro-basalts. The second are residual peridotites squeezed out upwards in a crystalline state and subjected to varying degrees of serpentinization. The serpentinization occurs at a depth of 10-15 km and arises because of the degassing of the mantle. From the amount of titania and silica, the degree of differentiation of the mantle under the Indian Ocean is less than under the continents.

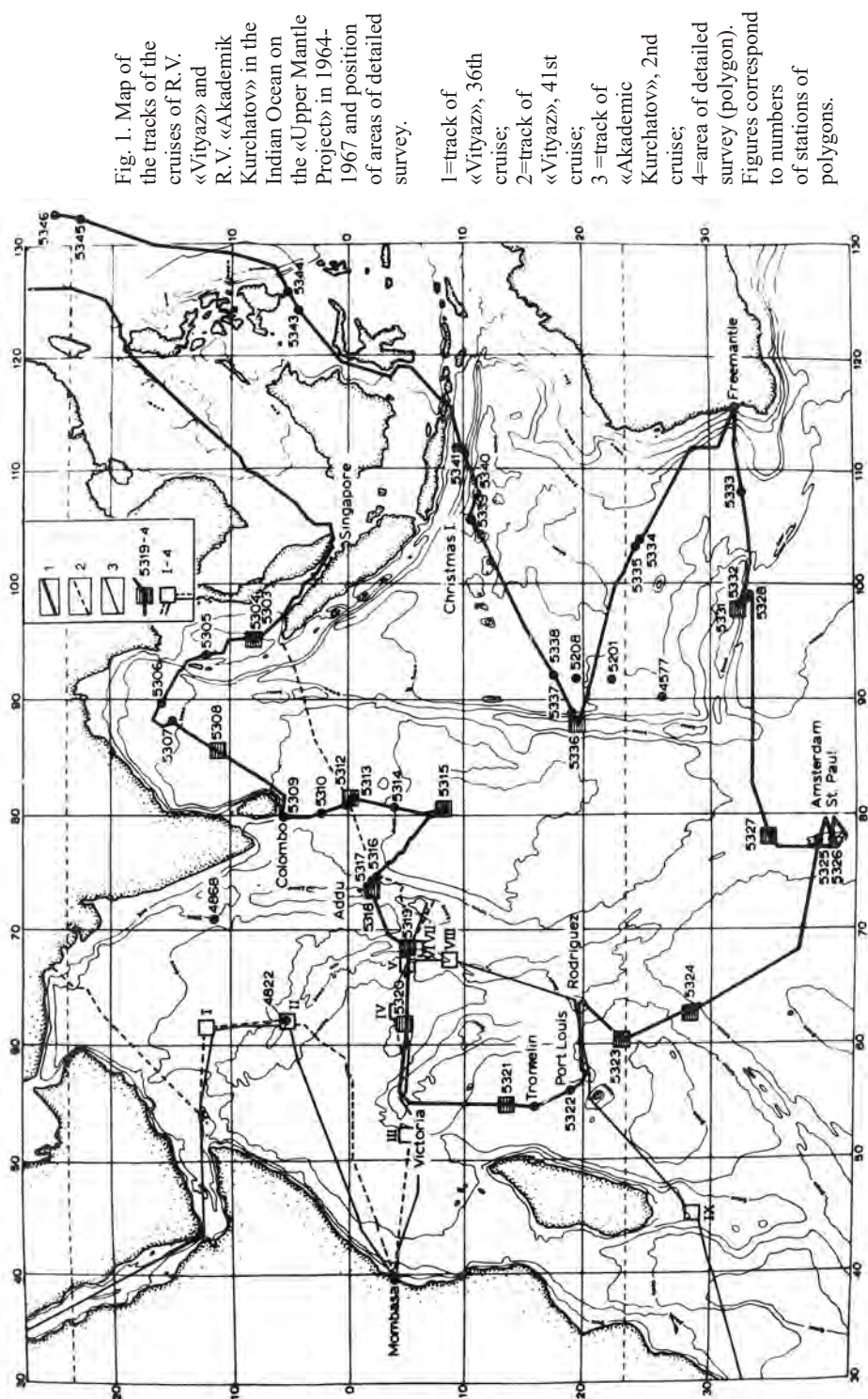
INTRODUCTION

A study of the mid-oceanic rift zone in the Indian Ocean has been made through cruise 36 of the R.V. «Vityaz» in 1964-1965, and a two-ship expedition, R.V. «Vityaz» cruise 41 and R.V. «Akademik Kurchatov» cruise 2. A wide range of geological—geophysical measurements were made on tracks crossing the Mid-Oceanic Ridge in the Indian Ocean. The axial rift zone as well as the flanks of the ridge were surveyed in detail in several areas (Fig. 1). These geological and geophysical investigations of the Mid-Indian ridges and their rift zones were carried out as a continuation of observations made previously by other expeditions (Anonymous, 1967). Results obtained by our cruises are in agreement with previous observations and give additional information on the structure of rift zone.

BATHYMETRY

In several areas, our detailed bathymetric studies suggest that the narrow, deep gorges which mark the crest of the Mid-Oceanic Ridge in the Indian Ocean are arranged, en echelon, at an angle to the axis of the ridges, similar to other regions (Heezen and Tharp, 1964; Laughton, 1966; Matthews, 1966; Fisher et al., 1968). These gorges are up to 5-10 km in width and their depth, relative to the adjacent mountain crests, is from 1-3 km. Their slopes generally have gradients of up to 30° and, in some places, are marked by steep rocky cliffs. The floors of the gorges are, in some places, covered by smooth sediments, but often they are quite uneven. In our opinion, the gorges which we studied form neither an axial rift valley, nor are they transverse fractures but, instead, they are an expression of a complicated system of interlinked structures and resemble extension fractures.

* Tectonophysics. 1969. № 8. 377-401. Co-authors: G.B. Udintsev, L.V. Dmitriev, V.F. Kanaev, Y.P. Neprochnov, G.N. Petrova and L.N. Rikunov.



GEOPHYSICAL DATA

Seismic velocities

Seismic refraction profiles, aligned in the direction of the topographic structure, were shot over the floors of the rift gorges and the crests of the adjacent mountains. The results showed that the bottoms of the rift gorges are generally covered with a very thin layer of sedimentary material and, in some places, this material is absent. The basement rocks have a seismic velocity of 4,5-5,5 km/sec with a thickness of approximately 2 km. At a depth of 8-10 km, a layer is found with a seismic velocity of 7,0-7,5 km/sec. Still deeper, at a depth of 15-18 km, the P-wave velocity is 9,0 km/sec. It is possible to suggest that the velocity values of 7,0-7,5 km/sec correspond to the Mohorovičić discontinuity and that the top of the upper mantle is at 8—10 km. We may assume a reduced density corresponds to the lowered value of the P_n -velocity (Fig.2).

The mountains adjacent to the rift gorge are covered with a very thin or patchy layer of sediments. The mountains themselves have seismic velocities which vary from block to block. In one case, the P-wave velocity is 6,0 km/sec. For the other, a layer with velocities of 5,0 km/sec overlies one of 6,7 km/sec. These results are quite different from the usual oceanic crust, which typically consists of a sedimentary layer with a velocity of about 2,0 km/sec, a «second» layer with a velocity of about 5,0 km/sec, a «basaltic» layer with a velocity of 6,7 km/sec, the Moho boundary, over a region with a velocity of about 8,3 km/sec.

Seismic reflections were also made along a line from the Seychelles Islands to the Chagos Archipelago. These results showed an abrupt thinning of the sedimentary cover, over structures in the Somali Basin as well as over the complicated structures of the Mid-Oceanic Ridge. At the same time, sharp fluctuations in the sedimentary thickness were noticed near the crest of the Mid-Oceanic Ridge in connection with the relief of the rift mountains and gorges. A remarkable change in the character of sediments was found. On the floor of the gorges, sediment with a significant content of mineral particles peculiar to ultrabasic rocks predominated, but on the adjacent ridges foraminiferal oozes were recovered.

Magnetic anomalies

The Mid-Oceanic Ridge of the Indian Ocean is characterized by extensive magnetic anomalies with values of 300-650 γ and wavelengths from 10 to 20 km. Calculations of the depth of the upper boundary of the magnetic bodies give values ranging from 2 to 12 km, but in 60% of the cases the top of the anomaly is situated near the ocean floor, and in 10% of the cases it is at 9-12 km depth. A statistical analysis of the width of the magnetic bodies shows that 90% are between 4 and 20 km and the majority between 6 and 8 km. Thus, the majority of the magnetic bodies lie close to the ocean floor and have widths comparable to those of the mountains and gorges. The largest amplitude magnetic anomaly is associated with the central rift zone, as has been often pointed out.

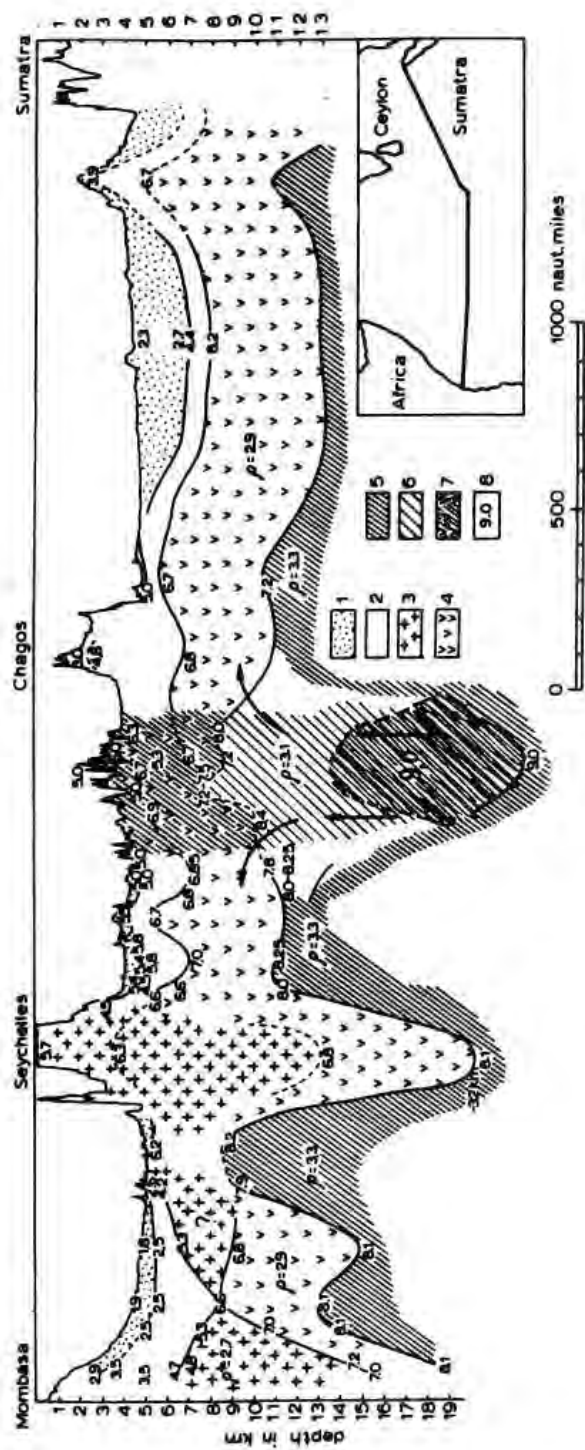


Fig. 2. Cross-section of the earth's crust and upper mantle of the floor of the Indian Ocean from Mombassa to Sumatra. Generalized sketch using results of Francis and Shor (1966), Neprochnov et al. (1967) and Fischer et al. (1968).
1 = unconsolidated sediments; 2 = second layer; 3 = «granite» layer; 4 = «basalt» layer; 5 = upper mantle with normal density 6 = upper mantle rocks with reduced density; 7 = mosaic crust of the Mid-Oceanic Ridge (peridotite-lherzolite-serpentine-basalt). The numbers indicate the P-wave velocities in km/sec and density in g/cm³. The arrows show the direction of supposed movement of upper mantle rocks.

DISCUSSION

The gravity anomalies permit us to postulate the existence of a zone of reduced density in the upper mantle beneath the rift zone. Measurements of heat flux at the floor of the rift gorges give below-average values and, in different blocks of the crust to each side, give either above-average or average values so that the heat flux varies up to a factor of 3 or 4 times.

Studies of the seismic activity of the rift zone have been carried out with the help of ocean bottom seismographs. The rift zone of the Mid- Oceanic Ridge possesses the highest possible seismic activity, having a large number of weak earthquakes. The number of shocks recorded here is comparable to the number of microearthquakes in the most active seismic zones of the earth. The greatest number of earthquakes were recorded on the bottom of the rift gorge and the number of recorded shocks falls sharply with distance from it. Various block structures of the rift zone have different degrees of seismic activity (Fig.3).

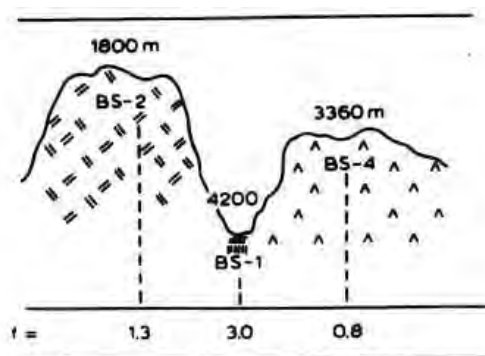


Fig. 3. Seismic activity of different blocks of rift zone at Polygon VI—VII on the Carlsberg Ridge over a 36-hour period. f = number of earthquakes per hour; BS = bottom seismograph position.

About a ton of rock has been dredged at different points on the Mid- Oceanic Ridge. Among the indigenous rocks found are ultrabasic rocks including: (predominantly) harzburgites, serpentinites, gabbro, basalts, dolerites and a small quantity of greenstones. At the same time, the magnetic grains of basalt are richer in titanium than are the basalts from continents (as indicated by lower points on the Curie curve).

The ultramafic rocks of the Indian Ocean are represented by lherzolites, harzburgites and dunites. The dunites have more hypersthene than common dunite. Harzburgites occur most frequently, about 60% of the time, lherzolites about 40% of the time. Dunites occur only rarely.

The petrographic properties of these rocks, including the absence of pyroxenites and troctolites, make them similar to the Alpine type complex of ultramafic rocks found on continents.

Table I contains 37 analyses of ultramafic rocks from the Mid-Indian Ridge. At this time, it is the most complete collection of analyses of oceanic peridotites.

In Table II, chemical analyses of ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge and one analysis of peridotite from the Rodriguez Ridge (Indian Ocean) are presented. The number of these analyses is small, but they are very important for the petrology of oceanic peridotites.

The composition of some more important Alpine type ultramafic rocks, peridotite nodules in basalts, and average lherzolite, harzburgite and dunite of the Mid-Indian Ridge (which are marked by *A*, *B* and *C*) is given in Table III.

The chemical analyses of Table II and Table III were also calculated as to anhydrous residues and modal analyses (Niggli, 1936).

We compare the petrochemical data of Table II and Table III. We have used the correlations between the amounts of MgO and other rock-forming petrochemical components and the contents of modal minerals in the rocks. This comparison shows the following:

That oceanic ultramafic rocks from the Mid-Indian and the Mid-Atlantic ridges have very similar chemical and mineralogical compositions.

That they differ from Alpine type peridotites of continents by having more SiO_2 , and less Al_2O_3 and CaO .

That the petrochemical particulars of oceanic peridotites correspond to their modal mineralogical composition. These rocks also differ from Alpine type peridotites by having more hypersthene and less olivine and diopside.

In this article, we give only two pictures which illustrate this comparison. Fig.4 shows that oceanic peridotites have more SiO_2 than Alpine type peridotites. The figures near, or within, the points correspond to the values in Table II and Table III.

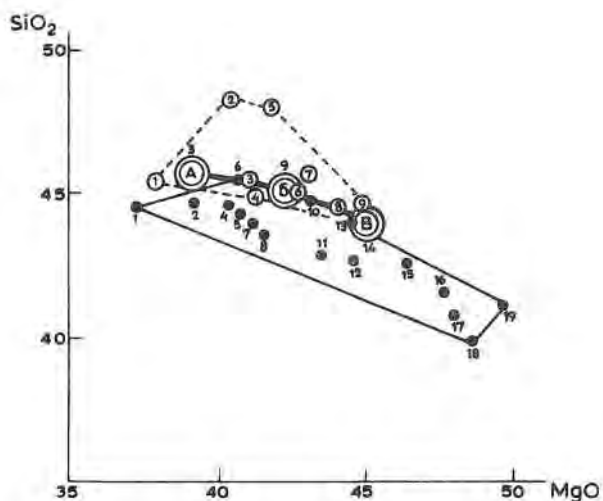


Fig. 4. Correlation between concentration of MgO and SiO_2 in ultramafic rocks of some different genetical types.

Fig. 5. shows that oceanic peridotites are characterized by higher contents of hypersthene than Alpine type peridotites.

In Table IV, we present the chemical composition of different types of basalts from the Indian Ocean. Among them are presented high alumina basalts from the rifted ridge, tholeiitic and subalkali basalts from the rifted ridge and from the abyssal plains, and some basalts from the islands of the Indian Ocean. In addition, the modal mineralogical characteristics for these basalts are also presented in Table IV, using the scheme of Zavaritsky (1950). From Table IV high aluminum basalts are seen to be present on the ridge, but not on the abyssal plains or islands.

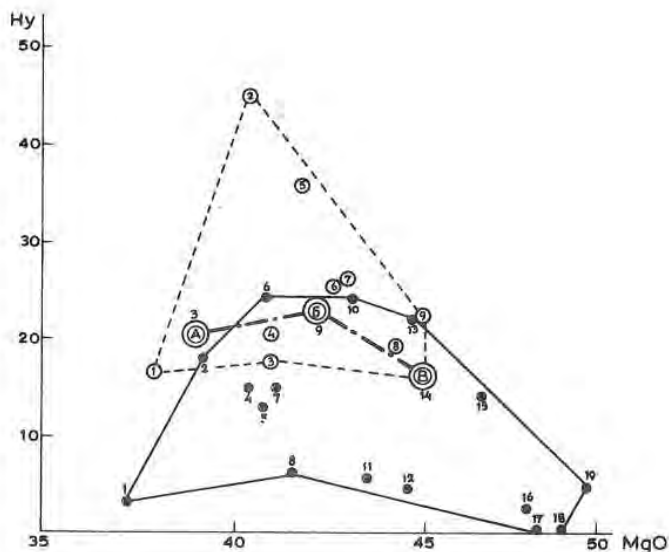


Fig. 5. Correlation between concentration of MgO and modal hyperstene in ultramaphic rocks of some different genetical types.

TABLE I
Contents (in percentages) of ultramaphic rocks of rift zones of Arabian-Indian and West-Indian ridges dredged in 36th cruise of R.V. «Vitjaz» and 2nd cruise of R.V. «Akademik Kurchatov»*

Sample No.***	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element	dunites				harzburgites					
SiO ₂	37.00	38.20	38.26	38.04	38.47	38.21	39.86	39.22	39.20	39.10
TiO ₂	0.20	0.18	0.08	0.08	0.15	0.08	0.10	0.08	0.10	0.15
Al ₂ O ₃	0.92	1.03	1.10	1.21	1.22	2.15	1.36	2.36	2.53	1.86
Fe ₂ O ₃	6.11	5.76	6.50	4.80	5.88	4.86	5.24	4.85	4.85	5.34
FeO	0.70	1.00	1.43	1.82	2.16	1.78	2.29	1.43	1.45	1.87
MnO	0.08	0.10	0.21	0.14	0.08	0.14	0.14	0.21	0.18	0.10
MgO	39.42	38.00	38.64	38.07	38.43	38.11	38.13	37.88	37.81	37.15
CaO	1.80	0.80	0.50	0.98	0.42	0.82	0.77	0.63	0.58	0.35
Na ₂ O	trace	trace	0.22	0.24	0.09	0.20	0.10	0.14	0.14	0.12
K ₂ O	trace	trace	0.04	0.06	0.02	0.08	0.01	0.04	0.04	0.02
H ₂ O ⁻	n.d.**	0.80	1.61	1.99	0.69	1.62	0.79	1.16	1.14	0.74
H ₂ O ⁺	13.59	12.07	11.49	12.12	9.76	11.84	8.01	12.02	12.12	9.25
Lost ign.	1.66	1.53	0.12	n.d.**	2.36	n.d.**	3.68	n.d.**	n.d.**	3.90
P ₂ O ₅	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	0.05	n.d.**	0.02	n.d.**	n.d.**	0.05
F	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	0.02	n.d.**	0.02	n.d.**	n.d.**	0.03
CO ₂	n.d.**	n.d.**	0.30	0.64	n.d.**	0.45	n.d.**	0.34	0.34	n.d.**
Total	100.98	99.42	100.08	100.19	99.79	100.34	100.02	100.36	100.49	100.03

Sample No.***	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Element	harzburgites									
SiO ₂	39.08	37.84	39.26	39.74	38.52	39.54	41.90	39.26	41.70	39.82
TiO ₂	0.03	0.12	0.15	0.20	0.54	0.07	0.15	0.10	0.09	0.58
Al ₂ O ₃	1.47	1.43	1.44	1.86	1.02	1.65	1.18	1.67	1.70	2.62
Fe ₂ O ₃	4.95	6.12	5.40	5.15	5.47	5.23	3.37	5.95	3.59	2.69
FeO	3.00	2.42	2.48	2.55	2.18	2.50	2.85	2.33	5.37	2.62
MnO	0.11	0.13	0.13	0.12	0.16	0.14	0.18	0.13	0.15	0.17
MgO	36.84	36.96	37.40	37.35	86.70	37.58	37.85	36.30	38.12	36.10
CaO	n.d.**	1.50	1.12	0.58	0.60	trace	1.40	0.58	1.46	2.60
Na ₂ O	0.20	0.12	0.13	0.06	0.18	0.40	0.11	0.46	0.19	n.d.**
K ₂ O	0.10	0.04	0.02	0.02	1.00	0.18	0.02	0.20	0.04	n.d.**
H ₂ O ⁻	n.d.**	0.76	0.81	0.81	0.81	n.d.**	0.84	n.d.**	n.d.**	n.d.**
H ₂ O ⁺	12.80	9.08	10.39	10.38	11.07	11.40	8.26	12.00	6.42	11.50
Lost ign.	1.11	3.16	1.00	0.94	1.28	1.53	2.03	1.25	0.34	0.85
P ₂ O ₅	n.d.**	0.02	0.05	0.05	0.05	n.d.**	0.05	n.d.**	n.d.**	n.d.**
F	n.d.**	0.01	0.02	0.03	0.16	n.d.**	0.02	n.d.**	n.d.**	n.d.**
CO ₂	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	—	n.d.**	n.d.**	n.d.**
Total	99.69	99.71	99.80	90.84	99.74	100.22	99.66	100.23	99.17	99.56

Sample No.***	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Element	harzburgites				lherzolites and plagioclase-rich lherzolites					
SiO ₂	39.94	39.77	38.90	39.56	39.65	40.42	40.34	39.62	39.60	40.10
TiO ₂	0.17	0.10	0.11	0.04	0.17	0.17	0.17	0.20	0.19	0.14
Al ₂ O ₃	2.48	3.14	2.83	1.90	2.78	1.80	1.62	2.81	2.87	4.20
Fe ₂ O ₃	4.26	5.84	4.90	7.30	4.68	5.63	5.16	4.67	4.27	4.72
FeO	2.15	1.97	3.05	1.43	2.10	2.51	2.67	2.11	3.32	3.58
MnO	0.27	0.11	0.12	0.73	0.29	0.14	0.11	0.29	0.14	0.15
MgO	36.38	35.54	35.04	35.32	35.08	35.36	35.19	35.06	35.19	35.61
CaO	2.04	0.41	1.20	1.20	2.53	2.33	2.88	2.55	3.26	1.82
Na ₂ O	0.17	trace	0.26	0.23	0.24	0.27	0.13	0.24	0.19	trace
K ₂ O	0.05	0.10	0.08	0.11	0.06	0.05	0.03	0.06	0.03	0.09
H ₂ O ⁻	1.04	n.d.**	n.d.**	n.d.**	2.02	0.95	0.93	2.04	0.94	n.d.**
H ₂ O ⁺	7.62	12.05	12.16	11.45	9.62	7.85	3.51	9.60	9.94	8.90
Lost ign.	3.72	0.84	0.98	1.01	n.d.**	2.46	2.56	n.d.**	0.39	n.d.**
P ₂ O ₅	0.04	n.d.**	n.d.**	n.d.**	0.01	2.04	0.04	n.d.**	0.03	n.d.**
F	0.02	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	0.03	0.01	n.d.**	0.03	n.d.**
CO ₂	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	0.14	n.d.**	n.d.**	0.14	n.d.**	n.d.**
Total	100.35	99.87	99.63	100.28	99.37	100.01	100.35	99.40	100.39	99.31

Sample No.***	31	32	33	34	35	36	37
Element	Iherzolites and plagioclase-rich Iherzolites						
SiO ₂	40.90	40.00	40.22	41.75	40.52	40.00	41.60
TiO ₂	0.17	0.29	0.18	0.18	0.20	0.60	0.06
Al ₂ O ₃	2.48	3.90	3.52	3.58	3.64	5.27	1.33
Fe ₂ O ₃	3.23	2.66	6.62	3.55	6.63	3.00	7.13
FeO	4.32	2.41	1.48	4.12	1.43	2.56	2.33
MnO	0.14	0.18	0.39	0.12	0.48	0.12	0.20
MgO	36.34	34.00	33.75	35.22	33.68	32.95	33.30
CaO	4.42	3.30	0.44	1.83	0.45	3.50	0.82
Na ₂ O	0.12	trace	0.31	0.07	0.38	0.50	0.93
K ₂ O	0.05	trace	0.13	0.14	0.12	0.10	0.31
H ₂ O ⁻	0.61	n.d.**	1.53	n.d.**	1.49	0.40	n.d.**
H ₂ O ⁺	7.15	10.82	11.45	7.80	11.41	10.78	10.71
Lost ign.	n.d.**	2.00	n.d.**	1.78	n.d.**	1.67	1.59
P ₂ O ₅	0.02	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**
F	0.01	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**
CO ₂	n.d.**	n.d.**	0.30	n.d.**	n.d.**	n.d.**	n.d.**
Total	100.20	99.56	100.32	100.14	100.43	100.25	100.31

Notes to Table I (pp. 385-389):

* Analysis performed in G.E.O.K.H.I and in I.G.E.M. of the Academy of Sciences, U.S.S.R.

** n.d. = not determined.

*** Identification of samples: 1-4 dunite: 1 = dunite, St. 5319, dredge 1; 2 = dunite, St. 5319, dredge 1; 3 = dunite, St. 5319, dredge 2; 4 = dunite, St. 5319, dredge 2; 5-24 = harzburgite and diopsidic harzburgite; 5 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 6 - harzburgite, St. 5324, dredge 1; 7 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 8 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 9 = diopsidic harzburgite, St. 5324, dredge 1; 10 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 11 = harzburgite, St. V; 12 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 13 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 14 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 15 = harzburgite, St. 5319, dredge 1; 16 = harzburgite, St. II; 17 = diopsidic harzburgite, St. 5319, dredge 2; 18 = harzburgite, St. II; 19 = diopsidic harzburgite, St. 5319, dredge 2; 20 = diopsidic harzburgite, St. 5324, dredge 1; 21 = diopsidic harzburgite, St. 5324, dredge 1; 22 = harzburgite, St. 5319, dredge 2; 23 = diopsidic harzburgite, St. V; 24 = harzburgite, St. VI; 25-37: Iherzolite and plagioclasic Iherzolite: 25 = Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 26 = Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 27 = Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 28 = Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 29 = plagioclasic Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 30 = Iherzolite, St. 5319, dredge 2; 31 = plagioclasic Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 32 - plagioclasic Iherzolite, St. 5319, dredge 1; 33 = Iherzolite, St. 5319, dredge 3; 34 = plagioclasic Iherzolite, St. 5324, dredge 1; 35 = Iherzolite, St. 4822; 36 = plagioclase Iherzolite, St. 5319, dredge 2; 37 = Iherzolite, St. VIII.

Notes to Table II (pp.385-389):

*Location of samples: 1, 4, 8 = peridotites from Romansh Trough (Bonatti, 1968); 2, 9 = Mid-Atlantic Ridge (Hess, 1964); 3 = Rodrigues Ridge, Indian Ocean (Hekmian, 1968); 5, 7 = peridotites from Puerto-Rico Trough (Bowin et al., 1966); 6 Palmer Ridge (publication by obliging permission of Dr. J. Cann; see Cann and Funnel 1967)

** $(\text{Fe}) = 0,3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$.

***Analysis using the modal minerals of Niggli (1936). Diopside includes jadeite and tshermakite; in sample 2 diopside also includes aegirine.

TABLE II
Chemical composition of some ultramafic rocks of oceanic floor

Sample No.* Element	1		2		3		4		5	
	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)
SiO ₂	42.36	45.3	42.07	48.3	38.49	45.3	38.55	44.1	42.59	48.0
TiO ₂	0.10	0.1	0.03		0.03		0.04		0.005	
Al ₂ O ₃	3.36	3.6	0.06	0.1	1.43	1.7	2.04	2.8	0.41	0.5
Fe ₂ O ₃	5.55	5.9	6.62	7.6	8.37	9.8	7.23	8.3	5.44	6.1
(Fe)**		(8.6)		(9.6)		(9.7)		(9.5)		(7.9)
FeO	3.07	3.3	2.44	2.8	0.73	0.9	1.76	2.0	2.14	2.4
MnO	0.10		0.15	0.2	0.12	0.1	0.41	0.5	0.04	0.1
MgO	35.48	37.9	35.23	40.4	34.89	41.0	35.88	41.0	37.09	41.8
CaO	2.24	2.4	0.00		0.27	0.3	0.37	0.4	0.29	0.3
Na ₂ O	0.62	0.7	0.15	0.2	0.56	0.7	0.42	0.5	0.29	0.3
K ₂ O	0.03	0.1	0.00		0.19	0.2	0.05	0.1	0.005	
H ₂ O ⁺	4.62		11.56		12.39		11.55		10.99	
H ₂ O ⁻	0.50		0.60		2.70		1.01		0.86	
Cr ₂ O ₃	0.39	0.4	0.33	0.4	—		0.46	0.5	0.25	0.3
NiO	0.26	0.3	—		—		0.21	0.3	0.21	0.2
P ₂ O ₅			0.07		—				0.07	
F									0.005	
Cl									0.026	
S	—		—		0.03		—		—	
CO ₂	—		—		—		—		—	
Total	99.68	100.0	99.22	100.0	100.21	100.0	99.98	100.0	100.69	100.0
Ol***	60.3		52.4		70.1		68.8		57.1	
Hy ***	16.5		45.0		17.2		20.2		35.9	
Di***	22.7		2.4		12.7		9.4		6.7	
Sp***							1.3			
Crm***	0.5		0.2				0.3		0.3	

Sample No.* Element	6	7		8		9		
	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)
SiO ₂	38.15	44.9	39.34	45.3	37.62	44.1	37.93	44.5
TiO ₂	—		0.005		0.03		0.02	
Al ₂ O ₃	1.36	1.6	0.61	0.7	1.72	2.0	0.71	0.8
Fe ₂ O ₃	7.34	8.6	7.25	8.4	5.45	6.4	5.68	6.7
(Fe)**		(7.9)		(8.7)		(7.5)		(8.4)
FeO	0.14	0.2	0.34	1.1	1.44	1.7	2.08	2.4
MnO	0.08	0.1	0.04	43.0	0.05		0.15	0.2
MgO	36.42	42.7	37.28	0.2	37.80	44.2	38.31	44.9
CaO	0.43	0.5	0.15	0.3	0.50	0.6	0.00	
Na ₂ O	0.19	0.2	0.24		0.16	0.2	0.13	0.2
K ₂ O	0.01		0.005		0.02		0.00	
H ₂ O ⁺	11.21		11.32		13.02		13.4	
H ₂ O [−]	3.52		2.08		0.96		0.57	
Cr ₂ O ₃	0.43	0.5	0.40	0.5	0.39	0.5	0.25	0.3
NiO	0.46	0.7	0.43	0.5	0.26	0.3	—	
P ₂ O ₅	0.06		0.05		0.04		0.05	
F	—		0.019		—		—	
Cl	—		0.024		—		—	
S	—		—		—		—	
CO ₂	0.15		—		—		—	
Total	99.97	100.00	100.16	100.0	99.46	100.0	99.28	100.0
Ol***	67.5		68.6		72.9		74.8	
Hy ***	25.1		26.0		18.9		21.8	
Di***	6.6		5.1		7.0		2.4	
Sp***	0.4				0.9		0.8	
Crm***	0.4		0.3		0.3		0.2	

Notes to Table III (pp.390-394):

*Identification of samples: 1 = lherzolite after Daly (1933); 2 = peridotite from Cornwall (4 analyses; Green, 1964); 3 lherzolite from the Indo-Oceanic Ridge; 4 = peridotite nodules from New South Wales (3 analyses; Wilshire and Binns, 1961); 5 = peridotite nodules (Hess, 1960); 6 = peridotites from Armenia (Erevan, 1962); 7 peridotites from Saint Paul rocks (Tilley, 1947); 8 = serpentinites from Mayaguez, Puerto-Rico (Hess, 1964); 9 harzburgites from the Indo-Oceanic Ridge (20 analyses); 10 = harzburgite from the Ural (Malakhov, 1966); 11 - harzburgites from the polar Ural (8 analyses; Sirin, 1962); 12 = harzburgite (Daly, 1933); 13 = serpentinites from the Great Caucasian Ridge (15 analyses; Sobolev, 1952); 14 dunite from the Indo-Oceanic Ridge (4 analyses); 15 = peridotites from central Asia (Pinus, 1957); 16 dunite (Daly, 1933); 17 = dunite from the

Ural (Malachov, 1966); 18 = serpentinite from Mayaguez, Puerto-Rico (Hess, 1964); 19 = dunite (Green and Ringwood, 1963).

** $(\text{Fe}) = 0,9 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$.

***Normative mineral composition calculated by method of Niggli (1936). Diopside includes jadeite and tshermakite.

TABLE III
Comparison of chemical composition (in percentages) of some alpine type ultramafic rocks, nodule peridotite and ultramafic rocks of the Indian Ocean

Sample No. *	1		2		3		4		5	6		7	8	9	
	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(weight %)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)
SiO ₂	43.95	44.5	39.9	44.77	40.05	45.5	43.6	44.6	44.35	39.9	45.7	43.97	43.6	39.18	44.8
TiO ₂	0.1	0.1	0.19	0.19	0.2	0.2	0.2	0.2	0.14	0.01		0.17	0.04	0.15	0.2
Al ₂ O ₃	4.82	4.9	3.7	4.16	3.05	3.4	2.7	2.8	2.97	1.6	1.8	2.89	2.4	1.88	2.2
Fe ₂ O ₃	2.2	2.2	4.98		4.7	5.3	1.4	1.4	0.67	6.23	7.1	1.04	1	4.95	5.7
(Fe)**		(8.4)		(8.21)		(7.6)		(8.8)	(8.19)		(9.2)	(7.79)	(8.7)		(7.8)
FeO	6.34	6.4			2.5	2.8	7.4	7.5	7.59	2.45	2.8	6.89	7.8	2.37	
MnO	0.19	0.2	0.09	0.11	0.2	0.2	0.1	0.1	0.13	0.12	0.1	0.13	0.1	0.2	0.2
MgO	36.81	37.2	35.1	39.22	34.4	39	39.6	40.4	40.8	35.7	40.8	41.11	41.5	36.78	42.2
CaO	3.57	3.6	2.15	2.42	2.3	2.6	2.3	2.3	2.55	0.88	1	2.35	2.5	0.88	1
Na ₂ O	0.63	0.7	0.19	0.22	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.28	0.3	0.07	0.32	0.15	0.2
K ₂ O	0.21	0.2	0.04	0.05	0.1	0.1			0.01	0.07	0.1		0.005	0.1	0.1
H ₂ O ⁻			0.51		1.3		0.3			0.21				0.8	
H ₂ O ⁺	1.08		9.88		9.2		1.9			12.81				10.42	
Cr ₂ O ₃			0.85	0.4	0.34	0.4	0.3	0.3	0.41	0.25	0.3	0.5	0.4	0.36	0.4
NiO			0.2	0.24	0.26	0.3	0.2	0.2	0.31			0.21	0.34	0.28	0.3
P ₂ O ₅	0.1		0.01						0.02				0.07		
Lost ign.					1.2									1.5	
Total	100	100	100.13	99.99	100	100	99.5	100	100.15	100.51	100	99.33	100.07	100	100
Ol***	63.9		61.8		58.4		67.4		68	64.3		68.7	74.3	66.7	
Hy***	3.1		18.2		20.2		15.0		13	24.7		15.4	6.2	22.4	
Di***	33		20		21		17.6		19	11		15.9	19.5	10.4	
Sp***															
Mt***															
Crm***					0.3									0.5	

Sample No.* Element	10	11		12		13		14		15		16		17	18	19
	(weight %)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(recalculated to anhydrous rests)	(weight %)	(weight %)	(weight %)
SiO ₂	44.9	40.73	43.1	40.65	42.8	38.10	44.4	37.8	43.9	38.6	42.8	40.49	41.7	40.67	39.80	41.32
TiO ₂	0.05	0.04		0.11	0.1	trace		0.12	0.1	trace		0.02		0.02	0.01	trace
Al ₂ O ₃	1.98	2.04	2.2	1.25	1.3	1.50	1.7	1.06	1.2	1.1	1.2	0.86	0.9	0.97	0.90	0.54
Fe ₂ O ₃	5.28	3.64	3.8	2.53	2.7	5.30	6.2	5.79	6.7	4.2	4.7	2.84	2.9	4.28	1.00	1.21
(Fe)**	(7.96)		(9)		(8.9)		(7.6)		(7.2)		(7.9)		(8.3)	(3.66)	(8.80)	(7.00)
FeO	3.21	5.19	5.6	6.15	6.5	1.70	2.0	1.01	1.2	3.31	3.7	5.54	5.7	4.76	7.90	5.91
MnO	0.11	0.16	0.2	0.18	0.2	0.20	0.2	0.13	0.2	0.12	0.1	0.16	0.2	0.18	0.11	0.11
MgO	43.07	41.05	43.5	42.36	44.6	38.30	44.7	38.53	44.9	41.7	46.4	46.32	47.7	47.94	48.60	49.81
CaO	0.47	1.35	1.4	1.29	1.4	0.40	0.5	0.78	0.9	0.3	0.3	0.70	0.8	0.24	0.37	trace
Na ₂ O	0.13	0.2	0.2	0.29	0.3			0.12	0.2	0.1	0.1	0.10	0.1	0.07	0.37	trace
K ₂ O	0.05	0.03		0.13	0.1			0.02		trace		0.04		0.04	trace	trace
H ₂ O ⁻		0.06				1.40		0.8		0.3						
H ₂ O ⁺		1		5.02		12.60		13.02		9.8		2.88				
Cr ₂ O ₃	0.42					0.30	0.3	0.36	0.4	0.36	0.4			0.52	0.50	0.56
NiO	0.28							0.28	0.3	0.32	0.3			0.30	0.46	0.52
P ₂ O ₅				0.04								0.05			0.08	
Lost ign.		5.78														
Total	100	100.27	100	100	100	99.8	100.0	99.92	100	100.21	100	100.00	100.0	99.99	100.10	99.98
Ol***	68.7	82.4		84.1		71.4		76.2		82.8		93.1		95.9	95.7	94.4
Hy***	24.7	5.9		4.5		22.4		15.6		12.5		0.4				4.8
Di***	5.2	11.7		11.4		6.2		7.7		4		6.5		2.0	1.6	
Sp***	1.4									0.7				1.2	1.3	0.8
Mt***														0.9	0.9	
Crm***								0.5								0.5

Notes to Table IV (pp.390-394):

*Identification of samples: 1 = glassy olivine basalt with inclusions of plagioclase; sample N 142, St. 5327; 2 = brown glass with inclusions of plagioclase and olivine; sample 144a, St. 5327; 3 = brown glass with inclusions of plagioclase and olivine; sample 149, St. 5327; 4 = glassy olivine basalt with inclusions of plagioclase; sample 143, St. 5327; 5 = doleritic porphyrite with inclusions of plagioclase; contents of olivine, sample 145, St. 5327; 6 = wariolitic basalt with inclusion of plagioclase; sample 146, St. 5327; 7 = wariolitic basalt with inclusion of plagioclase; sample 141, St. 5327; 8 = olivine basalt with inclusions of plagioclase; sample 147, St. 5327; 9 = glassy crust of pillow lava; sample 141a, St. 5327; 10 = olivine basalt; sample 144, St. 5327; 11 = olivine basalt; sample 4822, St. 4822; 12 = olivine basalt; sample 142a, St. 5327; 13 = dolerite; sample 161a, St. 5332; 14 = olivine basalt; sample 47, St. 5319; 15 = dolerite; sample 161, St. 5332; 16 = glassy

basalt; sample 5208, St. 5208; 17 = doleritic porphyrite; sample 4892, St. 4892; 18 = glassy basalt; sample 5201, St. 5201; 19 = glassy basalt; sample 23, St. 4868; 20 = glassy basalt; sample 58, St. 4577; 21 = glassy basalt; sample 24, St. 4868, 22 = glassy basalt; sample 4896, St. 4896; 23 = alkalic basalt; sample 399/1, St. Paul Island; 24 = fine-grained gabbro; sample 19/1, Tromelin Island; 25 = glass with olivine, pyroxene and plagioclase; sample 301/1, Amsterdam Island; 26 = olivine basalt; sample 20/1, Tromelin Island; 27 = trachite andesite; sample 313/1, St. Paul Island; 28 = basaltic glass; sample 301a/1, Amsterdam Island; 29 = olivine basalt (particularly alteration); sample 322, St. Paul Island; 30 = olivine basalt; sample 312/1, St. Paul Island; 31 = trachite andesite; sample 307, Amsterdam Island; 32 = tuff of trachite andesite (alteration); sample 320, St. Paul Island; 33 = glass with plagioclase and pyroxene; sample 12/1, Tromelin Island; 34 = pumice; sample 13/1, Tromelin Island; 35 = glass with plagioclase and pyroxene; sample 13a, Tromelin Island; 36 = high alumina basalt (Kuno, 1966); 37 = oceanic tholeite (Engel, 1965); 38 = alkalic basalt (Nocolds, 1954).

¹S = relative quantity of Si ions, a = relative quantity of Na plus K and, associate Al in proportion of silica-alumina minerals; b = relative quantity of metallic ions which composed mafic minerals; C = relative quantity of Ca ions and associate Al in proportion of anorthite.

$S + a + b + c = 100$.

f', m' and c' = relative quantities of Fe, Mg and Ca respectively in mafic minerals.

$f' + m' + c' = 100$.

$n = Na / (Na + K) \cdot 100$, relative quantity of Na ions.

$Q = S - (3a + 2c + b)$.

TABLE IV
Chemical composition of basic rocks of rift zones and their petrochemical characteristics

Element	Sample No.*	High-alumina basalts of rift zones							
		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂		49.58	49.92	49.90	49.52	49.31	49.50	49.48	49.48
TiO ₂		1.05	1.05	1.05	1.04	0.95	1.05	1.05	1.05
Al ₂ O ₃		18.85	17.68	17.68	19.00	18.89	18.98	18.99	18.99
Fe ₂ O ₃		0.52	0.54	0.56	0.49	0.70	0.62	0.49	0.54
FeO		6.07	6.63	6.68	6.12	6.36	5.90	5.86	5.88
MnO		0.12	0.13	0.14	0.12	0.18	0.12	0.12	0.12
MgO		7.74	7.92	7.94	7.72	7.75	7.70	7.73	7.75
CaO		12.82	12.76	12.71	12.77	12.86	12.87	12.99	12.96
Na ₂ O		2.22	2.24	2.23	2.21	2.24	2.21	2.21	2.21
K ₂ O		0.17	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18	0.14
H ₂ O ⁺		0.22	0.21	0.20	0.19	0.23			
H ₂ O ⁻		0.17	0.16	0.16	0.16	0.17	0.40	0.39	0.36
Lost ign.		0.35	0.30	0.30	0.38	0.06	1.08	0.40	0.37
Total		99.88	99.72	99.74	99.20	99.94	99.89	99.89	99.85
s1		59.0	58.6	58.5	59.1	58.4	59.1	58.8	58.8
a		5.2	5.3	5.2	5.2	5.3	5.2	5.2	5.1
c		10.2	9.4	9.5	10.2	10.1	10.2	10.5	10.5
b		25.6	26.7	26.8	25.5	26.2	25.5	25.5	25.6
f'		25.0	26.0	26.0	25.3	26.6	25.1	24.4	24.8
m'		52.7	50.4	50.5	53.0	51.6	52.8	52.8	53.0
c'		22.3	23.6	23.5	21.7	21.8	22.1	22.8	22.2
n		96	95	95	95	95	95	73	96
Q		-2.6	-2.8	-2.9	-2.4	-3.9	-2.4	-3.3	-3.1

Sample No.* Element	Basalts and sub-alkalic basalts of rift zones							
	9	10	11	12	13	14	15	average
SiO ₂	49.92	48.55	49.10	49.58	48.04	48.61	47.52	48.7
TiO ₂	1.05	1.46	1.51	1.02	1.56	2.19	1.27	1.4
Al ₂ O ₃	17.68	17.52	16.80	16.85	15.75	14.08	14.09	16.1
Fe ₂ O ₃	0.54	3.51	2.85	2.55	5.03	2.19	4.41	3.0
FeO	6.63	5.03	6.95	6.07	7.26	8.41	7.46	6.8
MnO	0.13	0.18	0.25	0.12	0.11	0.19	0.20	0.2
MgO	7.92	7.25	7.19	8.84	6.33	6.74	8.13	7.5
CaO	12.76	12.33	11.35	11.82	11.08	10.35	9.55	11.3
Na ₂ O	2.24	2.95	2.63	2.22	2.36	2.59	3.00	2.6
K ₂ O	0.18	0.14	0.20	0.17	0.23	0.49	0.31	0.2
H ₂ O ⁺	0.16	0.20	0.60	0.17	1.18	2.17	3.39	
H ₂ O ⁻	0.21	0.28	0.54	0.22	1.13	1.17	0.73	
Lost ign.					0.11	0.44	0.28	1.7
Total	99.50	99.42	99.97	99.60	100.17	99.63	100.34	99.5
s1	58.5	57.9	58.0	57.5	57.8	58.5	56.0	57.5
a	5.2	6.7	6.2	5.1	5.6	6.6	7.1	6.1
c	9.4	8.5	8.4	8.8	8.0	6.3	6.0	7.9
b	26.9	27.0	27.5	28.6	28.6	28.6	30.9	28.5
f'	25.8	29.7	34.2	28.6	40.6	36.2	36.5	33.3
m'	50.5	45.7	45.2	52.5	38.8	40.8	45.0	45.5
c'	23.7	24.6	20.6	19.5	20.6	23.0	18.5	21.2
n	96	97	96	96	94	89	94	95
Q	-2.8	-6.0	-4.7	-4.0	-3.6	-2.5	-8.2	-5.1

Sample No.* Element	Basalts and sub-alkalic basalts of basins in the Indian Ocean							
	16	17	18	19	20	21	22	average
SiO ₂	49.92	50.36	47.51	48.85	50.82	48.61	48.36	49.2
TiO ₂	1.50	1.52	1.48	1.84	0.35	2.32	2.58	1.7
Al ₂ O ₃	16.78	16.38	14.09	15.23	15.11	12.88	12.97	14.8
Fe ₂ O ₃	2.85	3.54	4.42	2.44	1.15	2.12	2.04	2.3
FeO	6.93	5.32	7.45	7.95	7.59	8.93	9.34	7.6
MnO	0.22	0.24	0.20	0.18	0.18	0.24	0.22	0.2
MgO	7.21	7.09	8.15	6.91	10.39	10.12	10.30	8.6
CaO	11.21	12.21	9.53	11.32	11.82	9.75	8.78	10.6
Na ₂ O	2.53	2.55	2.99	2.53	1.80	2.58	3.09	2.6
K ₂ O	0.19	0.40	0.29	0.42	0.19	1.12	1.32	0.6
H ₂ O ⁺	0.62	0.54	3.35	1.98	0.18	0.99	0.97	
H ₂ O ⁻	0.35	0.35	0.54	0.28	0.07	0.26	0.16	
Lost ign.	0.24		0.28					1.5

Sample No.* Element	Basalts and sub-alkalic basalts of basins in the Indian Ocean							
	16	17	18	19	20	21	22	average
Total	99.98	100.50	100.28	99.93	99.65	99.92	100.13	99.7
sl	58.7	58.7	56.0	57.9	56.5	55.0	54.5	57.0
a	5.9	6.1	7.0	6.2	4.1	7.1	8.3	6.5
c	8.4	7.9	6.0	7.3	7.8	4.7	4.1	6.5
b	27.0	27.3	31.0	29.6	31.6	33.2	23.1	30.0
f'	34.2	30.5	36.3	35.3	26.0	30.2	31.1	31.0
m'	45.8	44.0	45.2	41.5	54.6	49.6	50.4	48.0
c'	20.0	25.5	18.5	23.2	19.4	20.2	18.5	21.0
n	95	91	94	91	93	78	78	88
Q	-2.8	-2.7	-1.0	-4.9	-3.0	-8.9	-11.7	-5.5

Sample No.* Element	Basalts of some islands of the Indian Ocean							
	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	39.00	44.24	48.03	48.35	50.08	48.06	48.00	49.20
TiO ₂	3.22	1.97	1.62	1.19	2.37	1.76	2.76	1.74
Al ₂ O ₃	18.00	16.00	17.63	14.62	17.08	17.52	15.67	19.95
Fe ₂ O ₃	13.70	3.58	8.17	4.66	7.14	2.99	11.00	4.84
FeO	3.80	8.42	2.60	8.04	6.99	6.67	3.25	5.77
MnO	0.25	0.16	0.18	0.20	0.22	0.18	0.18	0.13
MgO	6.60	9.20	7.76	6.42	7.58	8.39	4.72	6.62
CaO	5.40	12.50	11.10	12.20	3.96	11.75	9.25	12.60
Na ₂ O	1.30	2.00	2.00	1.70	3.20	1.75	2.60	2.00
K ₂ O	0.55	0.50	0.65	0.60	1.10	0.62	0.75	0.60
H ₂ O ⁺								
H ₂ O ⁻	0.98	0.68	0.70	1.45	0.70	0.48	1.20	0.75
Lost ign.	8.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.14	0.14
Total	100.82	99.75	100.47	99.51	100.44	100.19	99.52	99.33
sl	46.7	52.4	57.3	57.1	57.4	57.0	59.5	54.0
a	3.6	5.1	5.4	4.6	8.5	4.7	7.1	4.9
c	6.5	8.3	9.5	7.7	4.7	9.6	7.4	10.1
b	43.2	34.2	27.8	30.6	29.4	28.7	26.0	31.0
f'	35.9	33.3	35.5	29.2	42.6	32.4	51.0	30.5
m'	25.7	45.9	48.6	36.2	42.4	50.2	32.0	34.5
c'	38.4	20.8	15.9	24.6	15.0	17.4	17.0	35.0
n	79	86	83	82	81	82	84	84
Q	-20.3	-13.7	-5.7	-2.7	-6.9	-5.0	-2.6	-11.9

Sample No.* Element	Basalts of some islands of the Indian Ocean					Average by different authors		
	31	32	33	34	35	36	37	38
SiO ₂	48.08	49.86	52.39	61.00	54.86	50.19	49.34	45.78
TiO ₂	2.32	2.06	0.58	0.54	0.78	0.75	1.49	2.63
Al ₂ O ₃	19.50	18.60	20.58	14.90	21.10	17.58	17.04	14.64
Fe ₂ O ₃	6.04	11.80	2.68	5.55	2.40	2.84	1.99	3.16
FeO	6.16	0.30	3.07	2.30	3.08	7.19	6.82	8.73
MnO	0.18	0.17	0.16	0.16	0.12	0.25	0.17	0.20
MgO	4.65	5.17	2.51	1.38	1.44	7.39	7.19	9.39
CaO	10.05	7.00	6.73	5.46	6.44	10.50	11.72	10.74
Na ₂ O	2.60	2.70	4.75	5.80	6.00	2.75	2.73	2.63
K ₂ O	0.65	1.15	6.15	2.50	2.50	0.40	0.16	0.95
H ₂ O ⁺							0.69	0.76
H ₂ O ⁻	0.70	0.80	0.80		1.20		0.58	
Lost ign.	0.01	0.02	0.10	0.20	0.01	0.14	0.16	0.39
Total	100.94	99.73	100.40	99.59	99.93	99.98	100.08	100.0
s1	60.0	62.1	61.8	69.4	66.1	58.4	58.4	53.5
a	7.0	8.2	19.9	16.4	17.8	6.6	6.3	7.1
c	10.0	9.1	4.2	1.7	5.9	8.6	8.5	6.0
b	23.0	20.6	14.1	12.5	10.2	26.4	26.8	33.4
f ⁺	52.0	55	39.3	56	52	35.8	31.3	32.7
m'	36.5	45	30.8	5	25.4	47.8	46.2	46.8
c'	11.5		29.9	39	22.6	16.4	22.5	20.5
n	87	78	54	78	78	92	97	80
Q	-4.0	-1.3	-20.4	+4.3	-9.3	-5.0	-4.3	-13.2

We suggest that the high alumina basalts were produced by partial melting of pyrolite and that the high hypersthene peridotites which are found in the rift zones are due to the residue remaining after the melting and the fractionation of the basalt. This suggestion closely corresponds to the experimental observations of Green and Ringwood (1963). According to Green and Ringwood, this partial melting takes place in the upper mantle at a depth no greater than 30 km. This is the reason for suggesting that matter is uplifted from the deep mantle to the lower temperatures of the oceanic crust in the region of the Mid-Oceanic Ridge.

Table V shows that the oceanic peridotites of the Mid-Indian Ridge have a high concentration of some rare elements, especially of lithophilic elements. The concentration of these elements, U, Th, Zr and Be, is even greater than in chondritic matter. We believe this concentration is the result of global differentiation of the earth which took place over a long time.

The physical properties of the rock specimens from the rift zone are in regular conformity with the relative depth at which they were found and the degree of serpentinization of ultrabasic rocks. All the physical parameters are lower than for similar continental rocks, which is connected with the serpentinization. Anisotropy among the physical properties of as much as 20-29% is found. A high magnetic hardness of the rocks is also found, which shows high strain of the grains at the moment of crystallization. Judging from the stability of magnetization, the bulk ferromagnetic minerals involved in

the serpentinization of peridotites were formed at temperatures of 400-450°C. The heat flow data indicate that such temperatures are found at a depth of about 10-12 km beneath the rift zone.

TABLE V.
Rare elements in ultramafic rocks of rift zones of the Indo-Oceanic Ridge¹

Rare element	Dunite (p.p.m.)		Harzburgite (p.p.m.)		Lherzolite (p.p.m.)		Average (p.p.m.)		Ultramafic by VINOGRADOV (1962) (p.p.m.)	Chondrite by VINOGRADOV (1962) (p.p.m.)
Cr*	2,500	(10)	2,500	(60)	2,300	(30)	2,500	(100)	2,000	2,500
V*	25	(10)	39	(60)	53	(30)	40	(100)	40	70
Co*	67	(10)	74	(60)	71	(30)	73	(100)	200	8,000
Ni*	2,200	(10)	2,200	(60)	2,100	(30)	2,200	(100)	2,000	13,500
Cu*	—		—				40	(100)	20	100
U**	1,0	(1)	0,8	(10)	0,9	(5)	0,8	(16)	0,003	0,015
Th***			—		—		0,15	(10)	0,005	0,044
Zr*	—		—		—		100	(50)	30	30
Be*	—		—		—		0,8	(50)	0,2	3,6

¹Analyses produced in the Vernadsky Institute of Geochemistry of the Academy of Sciences of U.S.S.R. The numbers in brackets are the number of analyses.

*Cr, V, Co, Ni, Cu, Zr, Be: by the spectrography method; analysts: M. Farafonov and A. Sharaskin.

**U: by the radioactivation method; analyst: V. Vilensky.

***Th: by the colorimetric method; analyst: N. Udaltsova.

CONCLUSIONS

Various conclusions about the structure of the rift zone can be drawn from the data presented above. The rift zone is characteristically built of blocks, with the ridges and trenches separating them and oriented at an angle to the general extension of the ridge, i.e., arranged en echelon. The blocks can be divided into two categories: «crustal» and «mantle» (Fig.6).

The «crustal» blocks have a comparatively greater thickness of sedimentary cover and are closer to the usual oceanic structure (with typical «second» and «basaltic» layers). Petrographically, the «crustal» blocks are characterized by the presence of basaltic lavas, gabbros and dolerites. The seismic activity of these blocks is lower than the rift gorges and the «mantle» blocks. The heat flow in this region has a normal value for the ocean floor.

The «mantle» blocks are almost free of sediments. A significant part of their deep structure is characterized by rocks whose seismic velocities must be associated with reduced and variable density of serpentinized material within the upper mantle. Petrographically, these rocks are indeed ultrabasic; they are slightly serpentinized, completely serpentinized or almost non-serpentinized peridotites, and it is possible to identify them as raised upper mantle material. The seismic activity of these blocks is two or three times higher than that of the crustal blocks. The heat flow at the surface of this region is three to five times more than on the ocean floor. The significance of differences in the intensity of the remanent magnetization of these ultrabasic and basic rocks is not clear at the present time, but there

are some indications that the magnetic susceptibilities of deep rocks are greater than those of intrusive basaltic lavas. Nevertheless, the polarity of magnetization at the Curie-point may be different at different depths and at different times both for deep and surface rocks. Although the magnetic properties of rocks in both types of blocks may be practically the same, the polarities of magnetization may possibly be different. These differences may be the cause of the stripes of anomalies in the magnetic field, which we can observe over the Mid-Oceanic Ridge.

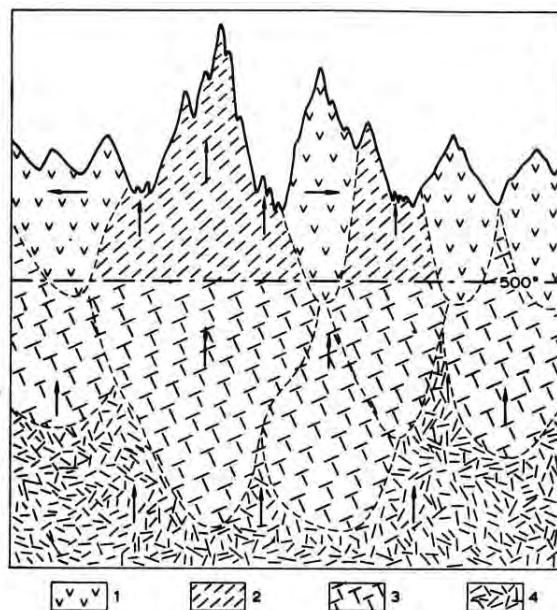


Fig. 6. Scheme of mosaic block structure of rift zone. 1 = basaltic crustal blocks; 2 = elevated, serpentinized and dynamometamorphosed upper mantle rocks; 3 = upper mantle rocks with reduced density; 4 = upper mantle rocks with normal density. Arrows show direction of movement of the blocks.

A significant structure is associated with the bottom of the rift gorge which, as has been noted above, has a high seismic activity. This structure is that of the «mantle» blocks. The rift gorge has a lower mean heat flow and petrologically is characterized either by the accumulation of ultrabasic rocks or by lava-basalt covers, and is sometimes accompanied by accumulations of sedimentary materials. It is possible that the rift gorges must be considered as tectonic cracks between «crustal» and «mantle» blocks or between individual «crustal» blocks.

The process of development of the block structure mentioned above is certainly complicated. The development must include the regular ocean floor process of extremely rapid zonal melting of mantle materials under stationary conditions. Such a process could account for the separation of the silicate phase of meteoritic material into peridotite and dunite, forming the upper mantle, and the gabbro and basalt, forming the oceanic crust. This process would enable the differentiation of the rocks into pyroxenites and troctolites.

A second process which can be suggested is that the upper mantle rocks are raised, accompanied at first by dynamic metamorphism and then later by variable density and serpentinization as a result of the upward movement. Features supporting this intense tectonic development are utterly characteristic and are expressed in the wide development

of mylonites, numerous and varied cataclasmal textures and, in the presence of slip planes, oriented cracks and anisotropy. Judging from the deformed structure of pyroxene crystals and from the structure of magnetic crystals filling the cracks, the dynamic metamorphism of the rock took place at depths greater than the depth of serpentinization, i.e., it preceded serpentinization. The elevation of material is corroborated by the observation of specimens of rock found on the ocean floor which, according to magnetic studies, underwent serpentinization at a depth of 10-12 km, i.e., below the upper boundary of the layer with P-wave velocity 7,0-7,5 km/sec, and near its contact with the underlying 9,0 km/sec rocks. This is also supported by the character of the serpentinization, which took place in the presence of juvenile water liberated by the degassing of the mantle. This water cannot have been free oceanic water, although the content of copper in the serpentinites is comparable to that in sea water; the penetration of sea water to a depth of 10-12 km is improbable.

The notion of rocks rising from depth is also supported by the depth distribution of seismic velocity; the velocities decrease linearly with decrease in pressure. This identifies the 7,0-7,5 km/sec horizon as the Moho. The significant influence of pressure and the chemical influence of the mantle on the rocks of the crust, into which the blocks of mantle material intrude, is clear in this example of the conversion of normal gabbro into metamorphic rocks structurally close to granulite-slate rocks. This influence is also noticed in changes and recrystallization of paleotype dolerites from the crustal parts of the rift mountains, side by side with fresh kainotpytolite basalt.

The two processes described above are closely connected. The process of zonal melting leads to the formation of blocks of normal crust of the oceanic type and of the underlying rocks of the upper mantle. Then the process of raising the rocks of the upper mantle produces dynamometamorphic alteration of these rocks, squeezing of the rocks into fissures between separate blocks of crust and the formation of a mosaic structure of alternating crustal and mantle blocks, in which the mantle blocks consist of serpentinized material of highly variable density. The upper mantle rock is squeezed out, in our view, under very high pressure in the form of a crystalline porridge. This is accompanied: (1) by the removal of significant quantities of heat from the earth's interior; (2) by seismic activity which is especially strong along the cracks which separate blocks of different structure; and (3) by significant perturbations in the formation of the magnetic bodies of different ages, both as a result of the effusion of the basaltic lavas on the crustal blocks and of the serpentinization in the mantle blocks.

Thus, the rift zone is a region of active formation of crust of a special type, developing under the most direct physical and chemical influence of the upper mantle. This crustal formation takes place over a large area and involves a reformation of original crust. Thus, the rift zones are a tectonic region of a special type, playing a role in the development of the outer parts of the earth, which is of no less importance than that of the geosynclinal belts. The geosynclinal belts are, where a «granitic-metamorphic» layer is formed, accompanied by a thickening and increasing of density of the crust, and by fold contacts within structures which increase the area of the continental shields. In contrast, within the rift zone a mosaic mantle-crust peridotite-lherzolite-basalt layer is produced, with thinning of the crust. The sedimentary rocks which accumulate in such large volumes in geosynclinal belts play only an insignificant role in the rift zones. Whereas, under certain conditions, crust is formed in geosynclinal zones as a result of the transport of matter from the surface to depth, crust is formed in rift zones because of the transport of matter from the interior to the surface.

The development of the rift zone is accompanied by density reductions of the rocks of the upper mantle to 2,6-2,7 g/cm³, i.e., to less than the density of the basaltic layer and greater than the density of the graniticmetamorphic layer of the crust. It is possible to think

that the intrusion of rocks of such densities in the continental crust may, in the first stage of the development of the rift zone, produce grabens of the Red Sea and Gulf of Aden type as a result of overloading and disturbing of isostasy. The formation of orogenic belts and the Mid-Oceanic Ridge is possible in the next stage development in the ocean basin because the serpentized rocks of the upper mantle will be lighter than the continental rocks which became heavier in the process of «oceanization».

We may notice that this concept of the formation of the crust of the rift zone does not imply any necessity for considerable continental drift; the growth of the ocean basins may be due both to the growth of the rift zone and to the emergence of the continental margins. Such a concept forces us to treat critically the appraisal of possible periods of growth of the rift zone by observations of the distance between the stripes of magnetic anomalies connected with the reversal in the polarity of the magnetic field of the earth. At the same time, such a concept permits an estimate of the different ages of the oceans from an analysis of the data on the variation of heat flow in the rift zone and also from the observations of differences in uranium and thorium content of the rocks of the upper mantle and under the continents and oceans.

For many reasons, the riftogenical orogenic belts of the Indian and Atlantic oceans may be considered to have originated as the result of the development of a rift zone in a crust of continental type. On the other hand, the riftogenical orogenic belt of the Pacific Ocean may possibly have developed in a crust of oceanic type.

REFERENCES

1. *Anonymous*, 1967. A discussion concerning the floor of the northwest Indian Ocean. In: The World Rift System - Geol. Surv. Can., Papers. 66-14.
2. *Bonatti, E.*, 1968. Ultramafic rocks from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature*, 219: 363-364.
3. *Bowin, C., Nalwalk, A. and Hersey, J.B.*, 1966. Serpentinized peridotite from the north wall of the Puerto Rico Trench. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 77: 257-270.
4. *Cann, J.R. and Funnel, B.M.*, 1967. Palmer Ridge: a section through the upper part of the ocean crust. *Nature*, 213: 661-664.
5. *Engel, A., Engel, C. and Havens, R.*, 1965. Chemical characteristics of oceanic basalts and the upper mantle. *Geol. Soc. Am., Bull.*, 76: 719-754.
6. *Fisher, R.L.*, 1965. Discussion on the Symposium on Continental Drift. *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, 258: 140.
7. *Fisher, R.L., Engel, C. and Hilde, T.W.C.*, 1968. Basalts dredged from the Amirant Ridge, western Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 15: 521-534.
8. *Fox, P.J.* (Editor), 1967. Annotated bibliography on the World Rift System: the Mid- Oceanic Ridge. World Data Center A, U.M.P. Sci. Rept., 14: 1-80.
9. *Francis, T.J.G. and Shor, G.G.*, 1966. Seismic refraction measurements in the northwest Indian Ocean. *J. Geophys. Res.*, 70: 427-449.
10. *Green, D.H.*, 1964. Harzburgite and lherzolite of the Lizard area, Cornwall. *J. Petrol.*, 5: 134-188.
11. *Green, D.H. and Ringwood, A.E.*, 1963. Mineral assemblages in a model mantle composition. *J. Geophys. Res.*, 68: 937-945.
12. *Heezen, B.C. and Tharp, M.*, 1964. Physiographic diagram of the Indian Ocean, the Red Sea, the South China Sea, the Sula Sea and the Celebes Sea. Geological Society of America, Washington, D.C.
13. *Hekinian, R.*, 1968. Rocks from the Mid-Oceanic Ridge in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 15: 195-213.
14. *Hess, H.H.*, 1960. Peridotite nodule - Caribbean Research Project Progress Report. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 71: 235-240.
15. *Hess, H.H.* 1964. The oceanic crust, the upper mantle and the Mayaguez serpentized peridotite. A study of serpentinite. *Natl. Acad. Sci. - Natl. Res. Council, Publ.* 1188: 169-175.
16. *Kuno, H.*, 1960. High alumina basalt. *J. Petrol.*, 1(2): 121-145.

17. *Laughton, A.S.*, 1966. The Gulf of Aden. Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 259: 150-171.
18. *Malachov, I.A.*, 1966. Petrochemistry of the ultrabasic rocks of the Urals. Rept. Inst. Geol. Ural, Acad. Sci., U.S.S.R., 79.
19. *Matthews, D.H.*, 1966. The Owen fracture zone and the northern end of the Carlsberg Ridge. Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 259(1099): 172-186.
20. *Neprochnov, Yu.P., Elnikov, I.N. and Holopov, B.V.*, 1967. Structure of the earth's crust in the Indian Ocean from the results of seismic experiments during the 36th voyage of the expedition ship Vityaz. Rept. Acad. Sci., U.S.S.R., 174: N2.
21. *Niggli, P.*, 1936. Ueber Molecularnormen zur Gesteinsberechnung. Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt., 16(2).
22. *Nockolds, S.R.*, 1954. Average chemical compositions of some igneous rocks. Bull. Geol. Soc. Am., 65: 1007-1032.
23. *Pinus, G.V.*, 1957. Concerning special properties of ultrabasic rock, composing the greater part of folded regions. Rept. Acad. Sci., U.S.S.R., Geophys. Ser., 3: 27-36.
24. *Sirin, N.A.*, 1962. Magmatism of polar and subpolar Urals. Gosgeoltekhizdat, Moscow.
25. *Sobolev, N.D.*, 1952. Ultrabasics of the Greater Caucasus. Gosgeoltekhizdat, Moscow.
26. *Tilley, C.E.*, 1947. The dunite-mylonites of St. Paul's rocks. Am. J. Sci., 245: 483-491.
27. *Vinogradov, A.P.*, 1962. Average content of chemical elements in various types of extrusive rocks in the earth's crust. Geochemistry, 7: 551-571.
28. *Zavaritsky, A.N.*, 1950. Introduction to the petrochemistry of extrusive rocks. Rept. Acad. Sci., U.S.S.R.

ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА ОКЕАНА ^{*,**}

Во всех представлениях о происхождении океана вопрос о происхождении воды океана не находит отражения.

Вода представляет собой жидкость, уникальную по своим свойствам, она обладает кардинальной особенностью – является сильным растворителем горных пород Земли. Деятельность воды как хорошего растворителя влияет на характер образования рельефа.

Земля формировалась в результате агломерации первичного холодного метеоритного вещества. В результате вторичного разогревания под влиянием радиоактивных процессов произошел процесс дифференциации вещества Земли на ряд оболочек. Это разделение вещества планеты – по А.П. Виноградову – описывается механизмом зонного плавления силикатной фазы Земли. Вещество при зонном плавлении разделяется на легкоплавкую фазу, соответствующую земному базальтическому веществу, и тугоплавкую фазу, соответствующую ультраосновным породам – перидотитам, дунитам, мантии. Параллельно с этим процессом выплавления происходит процесс дегазации легко летучих компонентов вода, паров, газов из мантии Земли.

Процесс дегазации происходит при вулканических извержениях, сопровождая излияние базальтов.

* Проблемы Мирового океана: Тр. конф. молодых ученых МГУ, проходившей в февр. 1969 г. - М., 1970. С. 16-18. Ротапринт.

** Здесь приводится краткий конспект доклада академика А.П. Виноградова, просмотренный автором. Подробное изложение вопроса можно найти в книге А.П. Виноградова «Введение в геохимию океана».

Вулканические газы на 90% состоят из воды. Остальное составляют прочие газы, дымы и пары. Расчеты показывают, что количество воды по отношению к твердому излившемуся базальтическому веществу составляет приблизительно 7%, то есть около 20% по объему – к объему излившихся базальтов. Эта вода и заполнила чашу Океана. В свою очередь, и между H_2O и газами CO_2 , NH_3 , SO_2 и т.д. в вулканических эксгаляциях существуют более-менее постоянные отношения.

Особый интерес представляет соотношение между HCl и HBr и др. в газах вулканов. Сера выбрасывалась в свободном виде и лишь потом окислялась при горении в оксисфере.

Все кислые газы, поступающие в атмосферу (в том числе H_2O и CO_2) постепенно растворялись в дождевой воде и увлекались в океан. За их счет образовывались анионы морской воды. Кислые растворы разрушали горные породы и извлекали ту часть вещества, которая стала катионами морской воды. Таким образом, первично океан уже содержал соли в своем водном растворе.

Представляют исключительный интерес те химические равновесия, которые первично возникли на границе океана и атмосферы. Особенно равновесия с углекислотой, которая образуется при реакции углерода, пород мантии с водой этих пород при процессах зонного плавления, в процессе дегазации. Очевидно, первично океан в общем при более восстановительных условиях (в отсутствие свободного кислорода) содержал в воде NH_4 свободную серу и т.д. Мощная современная атмосфера отсутствовала. Благодаря этому космические лучи проникали до поверхности Земли и благодаря этому шел абиогенный синтез аминокислот и др. сложных веществ из продуктов дегазации вулканов. Это было основанием для возникновения жизни.

Как только возникла биосфера, появился свободный кислород — все изменилось в первичном океане и атмосфере. Произошло окисление серы, аммиака до свободного азота и т.д. Возникла мощная вторичная современная азотно-кислородная атмосфера. Абиогенный синтез прекратился. Образовался в атмосфере озоновый экран, предохраняющий жизнь от крайнего ультрафиолета и т.д. Вероятно это произошло на границе 3–3,5 миллиардов лет тому назад.

С тех пор все вещества, которые сбрасываются континентальным стоком в океане, разделяются. Те вещества, которые гидролизуются в морской воде, коагулируют и выпадают в осадок (Fe и пр.) около берега. Концентрация этих веществ в океанической воде ниже, чем в речной воде. Напротив, вещества, которые дают растворимые соли, ионные и вообще хорошо растворимые соединения, растворены в океаническом растворе и содержатся в океанической воде в концентрациях на несколько порядков выше, чем их содержание в речных водах.

Время пребывания первых в океанической воде – короткое. Вторые в воде пребывают долгое время, соизмеримое для некоторых ионов с возрастом Земли. Идет процесс их накопления в океанической воде, к насыщению. Однако в настоящее время только $CaCO_3$ и то в тропических областях, в поверхностях океанических вод достигает насыщения и перенасыщения в морской воде. Параллельно с процессом насыщения солями океанической воды, океан при регрессиях освобождается от части своего солевого груза, оставляя штоки солей на континентах.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАРБОНАТИТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ РИФТОВЫХ ЗОН ВОСТОЧНОЙ АФРИКИ*

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР

1. К настоящему времени нет единого взгляда на генезис карбонатитов. В последние годы к изучению генезиса карбонатитов был привлечен изотопный метод. Изотопия кислорода позволяет в ряде случаев указать источник кислорода карбонатитов, а вариации изотопов кислорода в них — охарактеризовать некоторые процессы их формирования.

2. Исследовался изотопный состав кислорода в карбонатитах рифтовых зон Восточной Африки. Здесь, в ассоциации со щелочными породами, наблюдаются интрузивные и эффузивные карбонатиты.

Изучались интрузивные карбонатиты Северной Танзании, Юго-Восточной Кении и Восточной Уганды, сложенные преимущественно карбонатом кальция. Анализировался изотопный состав кислорода эффузивных карбонатитов Северной Танзании, сложенных карбонатом кальция (вулкан Керимаси) и представляющих собой карбонатитовую натрий-кальциевую лаву (вулкан Олдойнио-Ленгаи), а также Западной Уганды — район Форт-Портал — карбонатитовая лава с цеолитами.

Для сопоставления определялся изотопный состав кислорода типичной осадочно-метаморфической карбонатной породы этого района (Северо-Восточная Уганда) — мрамора. Параллельно определялся также изотопный состав кислорода карбонатных отложений слабо термального источника — травертина и содовых корок на насыщенной рапе озера Магади в Южной Кении.

3. Изотопный состав кислорода интрузивных карбонатитов характеризуется, в среднем, значением $\delta O^{18} + 9,3 \text{ ‰}$ (относительно стандарта SMOW). Изученные интрузивные карбонатиты обладают довольно единообразным изотопным составом кислорода, свидетельствующим об общности их происхождения. Сопоставление величин δO^{18} интрузивных карбонатитов с таковыми щелочных нефелин-содержащих пород, с которыми чаще всего ассоциируют карбонатиты, позволяет говорить об едином для них глубинном источнике кислорода. Сравнительно более высокие значения δO^{18} для карбонатитов объясняются на основе изотопно-кислородных эффектов, сопровождающих кристаллизационную дифференциацию расплавов.

Эффузивные карбонатиты — излившаяся лава — характеризуются значительно более высоким содержанием O^{18} , отвечающим, в среднем, величине $\delta O^{18} + 20,5 \text{ ‰}$ и малым диапазоном разброса значений δO^{18} для них, вне зависимости от места отбора образца. Значительное увеличение содержания O^{18} в карбонатитовых лавах объясняется резким изменением термодинамических условий в процессе излияния лав и изотопным обменом кислорода, сопровождающим этот процесс.

Рассматриваются с изотопной точки зрения процессы отложения травертина слабо термального источника и содовых корок на поверхности озера Магади.

* III Всесоюзный симпозиум по применению стабильных изотопов в геохимии, 16-21 нояб. 1970 г.: Тез. докл. М., 1970. С. 1-2. Соавт.: Донцова Е.И., Герасимовский В.И., Кузнецова Л.Д.

DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN CRYSTALLINE ROCKS OF RIFT ZONES*

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry, U.S.S.R. Academy of Sciences, Moscow
Institute of Oceanology, U.S.S.R. Academy of Sciences, Moscow

More than 1000 precise analyses of trace elements in basic and ultrabasic rocks of the Mid-Indian Ocean Ridge have been used for geochemical comparison with similar data for the continents, islands and chondrites.

We can draw a preliminary conclusion that the transport of trace elements in the oceanic segment of the Earth was controlled by two main processes: (a) degassing of the mantle, and (b) primary formation of the oceanic upper mantle and crust. Results of both processes may jointly occur.

Basic and ultrabasic rocks from rift zones of the Mid-Indian Ocean Ridge, sampled by the thirty-sixth expedition of R.V. Vitiaz four years ago and the second expedition of R.V. Academician Kurchatov two years ago were characterized by more than 1000 exact analyses of some trace elements. We used spectrographic, X-ray spectrographic, chemical and radioactivation methods of analyses for them.

Data of these analyses were compared with similar data for the main types of rocks and chondrites. We utilized most of the published data and the average geochemical compositions of the main rock types given by Vinogradov (1962), and Engel & Engel (1968). This comparison shows that basic rocks from rift zones, represented by basalts and gabbro, contain equal or almost equal amounts of trace elements on the average.

Table 1.
Some trace elements of the ferrous group in ultrabasic rocks
from rift zones of the Mid-Indian ocean ridge (Average)

In brackets is the number of analyses					
	Mn % by mass	V parts/10 ⁶	Cr % by mass	Co parts/10 ⁴	Ni % by mass
chondrites (Vinogradov 1962)	0,20	70	0,25	8	1,3
ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge	0,12 (100)	45 (100)	0,26 (100)	1 (100)	0,2 (100)
ultrabasic rocks (Vinogradov 1962)	0,15	40	0,20	2	0,2
ultrabasic rocks from the Urals (Malakhov 1967)	0,08	0,8	0,27	1	0,2

The distribution of trace elements in ultrabasic rocks from rift zones gives us still more interesting results. We divided these data into three groups accordingly to three main geochemical groups of trace elements. The table, containing all the data, is very large. Therefore we show here only schematic tables, summarizing all data. Table 1 was constructed for the ferrous group of trace elements. It may be seen here that average ultrabasic rocks from rift zones are similar to average ultrabasic rocks from continents and almost similar to average chondrites.

* Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 268. 1971. P. 487-491. Co-authors: LV. Dmitriev and G.B. Udintsev.

Table 2 shows the concentration of the chalcophile group of trace elements in the same rocks as the first table. There it may be seen that our ultrabasic rocks contain equal or greater amounts of these elements in comparison with average ultrabasic rocks and chondrites.

Data on the concentration of the lithophilic group of trace elements in ultrabasic rocks from rift zones are shown in table 3. It is easily seen that our ultrabasic rocks (from rift zones) contain an average concentration of lithophilic trace elements almost similar to that in acid or basic rocks and much greater than that in ultrabasic rocks of the alpine type from continents or in chondrites.

Table 2.
Some trace elements of the chalcophilic group in ultrabasic rocks
from rift zones of the Mid-Indian ocean ridge (Average)

In brackets is the number of analyses			
	Cu % by mass	Hg parts/10 ⁸	Cd parts/10 ⁸
chondrites (Vinogradov 1962)	0,01	3,0	10
ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge	0,005 (100)	2,2 (80)	2 (80)
ultrabasic rocks (Vinogradov 1962)	0,002	1,0	5

Table 3.
Some lithophilic trace elements in rocks from rift zones
of the Mid-Indian ocean ridge and in some other rock types

In brackets is number of analyses						
	U parts/10 ⁹	Th parts/10 ⁹	Zr parts/10 ⁵	Li parts/10 ⁷	Be parts/10 ⁷	K % by mass
chondrites (Vinogradov 1962)	50	40	3	30	35	0,08
ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge	800 (20)	1500 (20)	10 (80)	20 (30)	8 (30)	0,07 (30)
ultrabasic rocks (Vinogradov 1962)	3	5	3	5	2	0,03
basalt (Vinogradov 1962)	500	3000	10	150	4	0,83
oceanic basalt (Engel <i>et al.</i> 1965)	—	—	95	—	10. x	1,3
granite (Vinogradov 1962)	3500	18000	20	400	55	3,34

We should like to say some words about the geochemical relations of basalts and ultrabasic rocks, before we explain these data.

It is known from general experimental data and from thermodynamic calculations of distribution coefficients of trace elements in solid and liquid phases, and from investigations of the melting systems, that trace elements are usually enriched in the liquid phase during crystallization. Therefore basalts are enriched and residual ultrabasic rocks are depleted in lithophilic trace elements relative to the primary pyrolite during the formation of basaltic crust by zone melting of the mantle. It is also possible that a similar

process takes place during melting and separating of basalt during partial melting of the mantle. This is confirmed by data on the distribution of trace elements in continental rock types. In this case peridotites of the alpine type are represented by the residual matter after separation of the common basalts from pyrolites.

It is possible to think that the process of oceanic basalt formation is similar to that of continental basalts, because both have a similar concentration of trace elements. However, oceanic peridotites contain much more lithophilic trace elements than peridotites of the alpine type, more than chondrites, which may represent pyrolites, and as much and sometimes more than basalts. We can see this from table 3.

Table 4 gives the results of analyses of the concentration of the rare-earth group of trace elements, which were carried out in the Vernadsky Institute of the U.S.S.R. Academy of Sciences for different kinds of basalts and peridotites from rift zones.

Table 4.
Lanthanoids in different types of basalts and ultrabasic rocks
from the Mid-Indian ocean ridge and in chondrites

	number of analyses	rare earth parts/10 ⁶	$\Sigma Ce/\Sigma Y$
chondrites (Haskin <i>et al.</i> 1966; Frey <i>et al.</i> 1968)	29	5,1	0,71
ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge	5	15,5	0,97
high alumina basalts and dolerites	10	76,4	0,84
tholeiites and gabbro	16	114,5	0,66
subalkaline basalts	2	94,0	1,44
alkaline basalts	3	219,0	3,37

Data in this table indicate that all these basalts and peridotites could not form during a single comagmatic process, because in this process the Ce subgroup would become enriched in basalts relatively to peridotites. This conclusion was drawn by Balashov (1963), Haskin, Frey, Schmitt & Smith (1966), and others during the investigation of lanthanid distribution in different comagmatic series for most rock types.

Thus, on the whole, we have a complex picture of the distribution of trace elements on comparison of the oceanic and the continental parts of the Earth.

This complexity is illustrated by a schematic picture (see figure 1). The left part of it shows the section across the oceanic segment of the Earth, the right one across the continental segment. (A similar picture was shown by Engel & Engel at the International Oceanographic Congress in Moscow in 1966.) In this picture the density of shading shows the concentration of lithophilic trace elements. In the lower part is the primary concentration as in chondrites. In the upper part is the localized zone of enrichment. Between them lies the zone of depletion in lithophilic trace elements.

Previously, in 1967 at the Upper Mantle Congress in Zurich, Vinogradov & Yaroshevsky demonstrated that for the continental segment this distribution of trace elements may be connected with zone melting of the mantle which preceded the sialic crust formation. They also showed that the thickness of these zones must vary for each trace element, because its reaction is different in the process of zone melting of the mantle.

Now it is necessary to explain the new geochemical peculiarities of the oceanic mantle, if the ultrabasic rocks from rift zones actually represent the upper mantle and this schematic picture is to be close to reality.

We have earlier seen that there is no geochemical connexion between basalts and ultrabasic rocks from rift zones. It is likely that these basalts were melted from greater depths of the upper mantle, where their geochemical composition is similar to common ultrabasic rocks or ultrabasic nodules in basalts and where the conditions were more favourable to melting. According to petrological data this depth must be no less than 50–60 km.

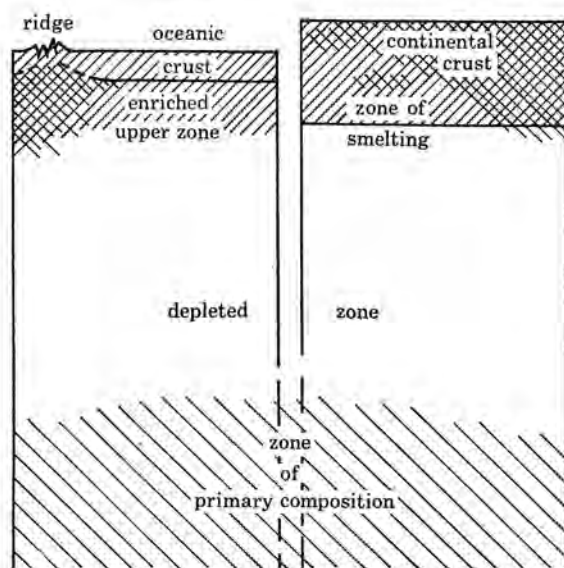


Figure 1. A hypothetical scheme of distribution of the lithophilic trace elements in the upper mantle and in the Earth's crust. The density of shading corresponds to the concentration of these elements

In the upper zone of the mantle which is located under the oceanic crust, the melting process becomes more difficult and in the highest part it is quite impossible.

We think that this upper zone of the mantle may be represented by undifferentiated pyrolite. The high concentration of lithophilic trace elements in this zone of the mantle may be explained by two notions.

First, the process of transportation of trace elements was similar for both segments of the Earth, and preceded the formation of the Earth's crust. Later, after the formation of the continents, the lithophilic trace elements concentrated in the sialic layer and after the formation of the oceanic crust they were preserved in peridotite which represents the less differentiated upper mantle of oceanic type.

Secondly, the enrichment of the lithophilic group of trace elements in ultrabasic rocks under oceanic ridges is possible owing to the hydrothermal process which may be realized by the mantle degassing. This process may be supported by the high permeability of zones characterized by tectonic activity. These zones are commonly used by hydrothermal solutions.

The two ideas are not contradictory and both processes may occur jointly. These ideas are useful for hypotheses about the independent development of the oceanic and the continental parts of the Earth.

It is interesting to note that the last expedition of R.V. *Academician Kurchatov*, which was finished in November 1969, obtained samples from rift zones of the Mid-Atlantic

Ridge, which show the hydrothermal activity of the upper mantle. These samples consist of calcite veins and contain high Cu, Sn, Pb, Zn and Hg concentrations. The surrounding rocks – peridotites – also contain high concentrations of the same elements. This supports the second notion, that mantle degassing is a cause of trace element enrichment of peridotites from rift zones.

As yet we are only beginning to study these processes and our ideas should therefore be regarded as only preliminary.

REFERENCES

1. Balashov, Yu. 1963 *Geochemistry* 2, 99–114.
2. Engel, A., Engel, C. & Havens, R. 1965 *Bull. geol. Soc. Am.* 76, 719–734.
3. Engel, A. & Engel, C. 1958 *Second International Oceanographic Congress*, pp. 183–217. Moscow: Nauka.
4. Frey, F., Haskin, M.A., Poetz, J.A. & Haskin, L.A. 1968 *J. geophys. Res.* 7, 6085.
5. Haskin, L., Frey, F., Schmitt, R. & Smith, R. 1966 *Phys. Chem. Earth.* 7, 167.
6. Malakhov, I. 1966. *Trudy Instituta Geologii. Uralsky Filial Akademii Nauk SSSR*, 79, Sverdlovsk.
7. Vinogradov, A. 1962 *Geochemistry* 7, 555–571.
8. Vinogradov, A. & Yaroshevsky, A. 1967 *Fourteenth General Assembly of I.U.G.G. Abstracts of Papers*, Vol. 2a, p. A2.

THE TECTONICS OF THE MID-INDIAN OCEAN RIDGE AND THE PETROGRAPHY OF THE SOLID ROCKS OF ITS RIFT ZONES*

Institute of Oceanology, Moscow, U.S.S.R.

Introduction

The structure of the Mid-Indian Ridge has been studied by many authors. Especially active investigations relate to the period of activity of the International Indian Ocean Expedition (1960 to 1965), and results of this work are well known from numerous papers cited in bibliographical list edited by Fox (1967), especially those by Matthews (1966), Vine (1966), Cann (1968), Cann & Vine (1966), Laughton (1966), Fisher (1965) and Engel & Fisher (1969). Russian expeditions in the area of the Mid-Indian Ridge (figure 1) paid particular attention to the correlation between different geophysical and geological features of the rift zone. These results are not so well known for language reasons and because there are few publications. In this report we would like to concentrate on the approach to the understanding of the mechanics of the tectonic development of the rift zone on the basis of petrographical studies of solid rocks. This mechanism is very important for the interpretation of the process, which determines the spreading of the oceans' floor and continental drift.

* *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.* 268. P, 653-659. (1971). G.B. Udintsev, L.V. Dmitriev and A.P. Vinogradov, *For. Mem. R.S.*

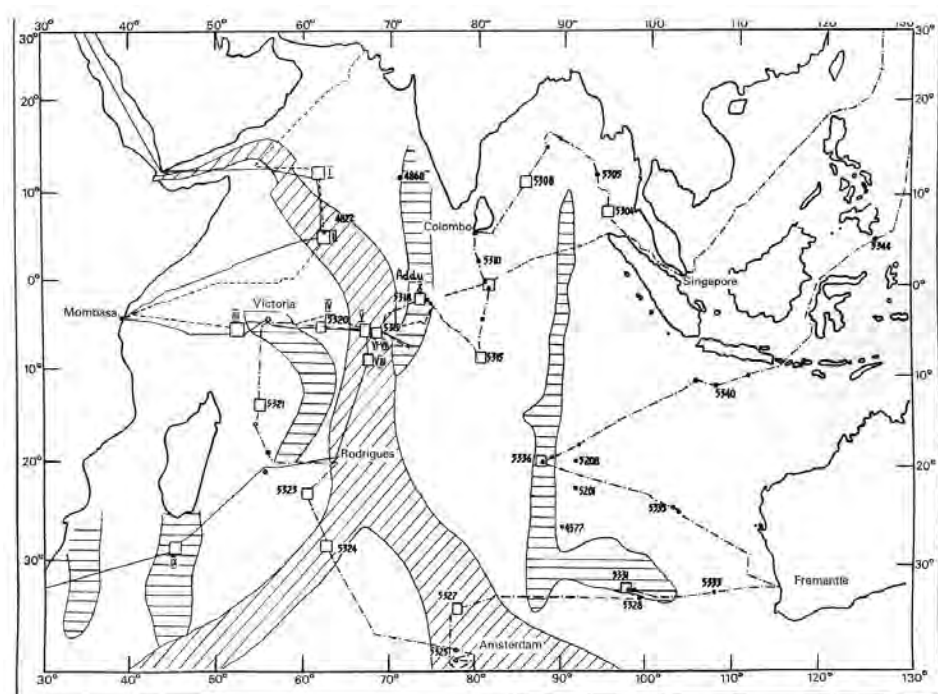
1. Block structure of rift zones

The general scheme of tectonic features of the rift zone of the Mid-Indian Ridge is more complex than that of the Mid-Atlantic Ridge. Very typical is the orientation of rift valleys and ridges at 45° to the main direction of axis of the Ridge. It is often difficult to differentiate rift valleys and transform faults which cross the Ridge. During the first phase of our investigations it seemed to us that the deepest troughs such as the Verna trench, Vityas trench and other deep valleys were typical rift valleys, but now on the basis of comparison with the M.A.R., I must agree with Laughton and Matthews in the interpretation of such deep valleys as transform faults.

The most important tectonic feature of the rift zone of the Mid-Indian Ridge (in our opinion) is the block structure (figure 2). This means that the structure of the crust represents some kind of mosaic of blocks of different origin. This idea is based on the whole complex of geophysical and geological data; it originates from the topographic features, the heterogeneity of deepstructure revealed by seismic refraction, magnetic and gravity anomalies, values of heat flow, seismicity, and heterogeneity of petrography of solid rocks. On the basis of numerous dredge hauls it is clear that we have different petrographical blocks in the rift zone of the Mid-Indian Ridge.

It is very typical that in each dredge haul we usually find only one of the two main types of solid rocks:

(1) The first is a more ancient and more complex series which consists of peridotites, usually lherzolites and more or less serpentinized harzburgites, sometimes very fresh and at other times completely serpentinized, together with intrusions of gabbro and dykes of dolerite.



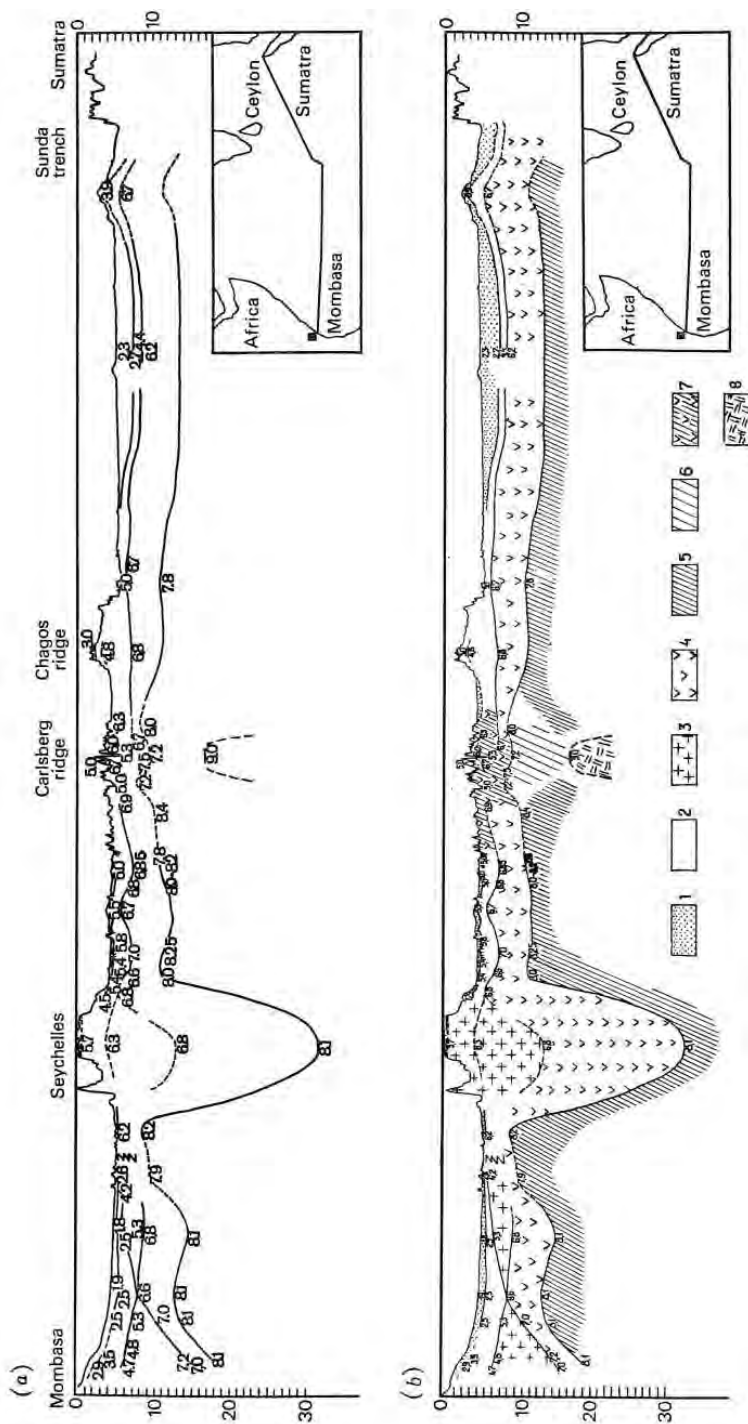


Figure 2. Cross sections of Earth's crust and upper mantle of the Indian Ocean floor along the line from Mombasa, Africa, to Sumatra Island, Sunda arc. Generalized sketch on the basis of published data. (a) on the basis of deep seismic sounding only, (b) on the basis of full complex of data. Numbers on figure correspond to seismic velocities. 1, unconsolidated sediments; 2, «second» layer; 3, «granite-metamorphic» layer; 4, «basalt» layer; 5, upper mantle rocks with normal density; 6, upper mantle rocks with reduced density; 7, mosaic crust of mid-oceanic ridge; 8, uprisen rocks of the lower mantle.

(2) The second is more recent and consists of basalt in the form of pillow lavas, mainly of tholeiitic type, and gabbro.

It is possible to recognize the existence in the rift zone of clearly contoured blocks formed by one of these types of solid rocks. Outcrops of ultramafic rocks are common enough in the central part of the rift zone and they are more rare on the slopes of the ridge; but we have also samples of ultrabasic rock from the slopes of the Mid-Indian Ridge as well as from the slopes of the M.A.R.

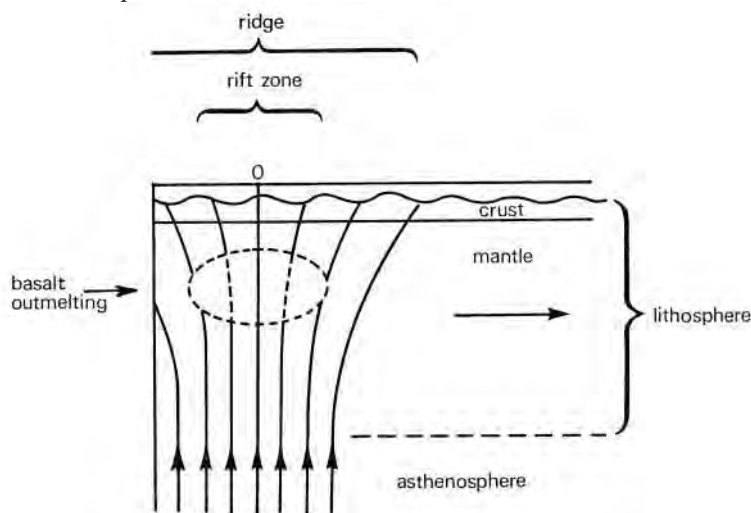


Figure 3. Scheme of development of structure of rift zone as result of uprise of deep material of mantle.

2. Process of formation of block structure

The processes of creation of block structure of the rift zone can be imagined in the following way (figure 3).

(1) The most important process is the uprise of deep material from the Upper Mantle in the form of protrusions of blocks of ultrabasic rocks. This process is complicated by serpentinization of peridotites, and by the outmelting of basalts from them, as well as by the strong cataclasis and mylonitization. The wide distribution of peridotites, serpentinites and gabbro on the surface of the ocean floor in the rift zone, and sometimes on the crest of the rift ridge, can be best explained by the following mechanism. The most convincing evidence of such an uprise is the stability of magnetization determined for samples of serpentinites and corresponding to the depth of serpentinization of the order of 10 to 14 km. It corresponds very well to the position of the isotherm 450 °C. Geochemical investigations of samples of serpentinites have shown the juvenile origin of the water which is involved in the serpentinization of peridotites of the rift zone.

The absence of garnet peridotites in the rift zone can be used as evidence of their uprise from a depth not greater than 60 km, or as evidence of a very slow rise accompanied by a process of slow transformation of garnet peridotites into the spinel type of harzburgites. The second idea seems to us to be the more attractive.

The suggested process of the uprise of peridotites of the rift zone does not offer good conditions for a normal development of the magmatic process or for the long-term existence of the magma chambers which are necessary for normal differentiation of the rocks. The evidence of such unstable conditions is based on the primitive and very

constant composition of basalts of the rift zone which corresponds to the composition of medium mafic magmas. The basalts are mainly tholeiites; high-alumina and subalkali basalts are much more rare, and all versions of their composition do not exceed the limits of the medium mafic magmas, as shown by Kuno (1960) and Nockolds (1954).

It seems to us that under the rift zone, basalts have no time for complete outmelting in the course of the uprise of the ultrabasic rocks and so they have no time for complete differentiation. The primary mantle material not touched by differentiation is in our opinion lherzolite which is more close in composition to the pyrolites of Ringwood & Green (1966).

In contrast to such a situation, there are areas of the ocean floor where volcanic cones with highly differentiated lavas are typical. It is clear that there are conditions for long-term existence of lava chambers in such tectonic areas.

The process of uprise is also accompanied by intensive cataclasis and mylonitization of ultra – basic rocks, by contact metamorphism of the rocks along the boundary of different petrographical blocks, and by regional metamorphism at the base of stable and relatively older basaltic blocks.

It is possible to recognize that there are three types of metamorphism:

(a) Dynamic metamorphism without considerable changes in the contents of trace elements, which is typical of contact zones.

(b) Hydrothermal metamorphism with rather large changes of content of trace elements, which is typical for the zone of degassing of mantle material in blocks of ultrabasic rocks.

(c) Regional metamorphism involving the base of gabbro-basaltic blocks of the crustal mosaic.

(2) The process of uprise of ultrabasic rocks naturally leads to a forcing apart of more ancient blocks of the ocean floor in the rift zone and in the whole area of the mid-oceanic ridge. The lateral displacement of such blocks will be accompanied by a continuous outmelting of basalts and it will determine the smoothing out of tectonic topography by lava flows; the prevalence of basalts in the area of slopes of the mid-oceanic ridges and rarity of outcrops of ultrabasic rocks are typical of slope areas.

(3) It is an interesting question, which process is the most active in creating the structure of the rift zone: protrusions of deep upper mantle material and the resulting displacement of crustal blocks, or the extension of the crust which is accompanied by an isostatic uprise of deep material in the form of protrusion or in the form of dykes of melted basaltic lavas filling the fractures of the extended crust?

After considering the evidence of strong cataclasis and mylonitization of ultrabasic rocks, intensive contact dynametamorphism of basic rocks and the localization of seismic activity in the narrow rift zone, it seems to us that the prevailing role belongs to the protrusion of deep upper mantle material which disjoints more ancient parts of ridge's slopes. As a whole the process of formation of specific structures and formation of the rift-zone rocks is so peculiar that it is possible to give it a special name: the georiftogenal process, that is to say the process which characterizes the development of the georiftogene (Udintsev 1968).

Additional evidence is provided by the extreme depth of the troughs along the transform faults. It is well known that the greatest depths of the rift zone occur along the transform faults (figure 4). It is difficult to explain this by the extension version of this process – in this version the filling of the fracture would have occurred in the same way in rift valleys as in transforming fractures. It is much more easy to explain it by protrusion which takes place irregularly and creates displacements of crustal blocks. Such protrusions create along transforms fault conditions for extensions and for opening.

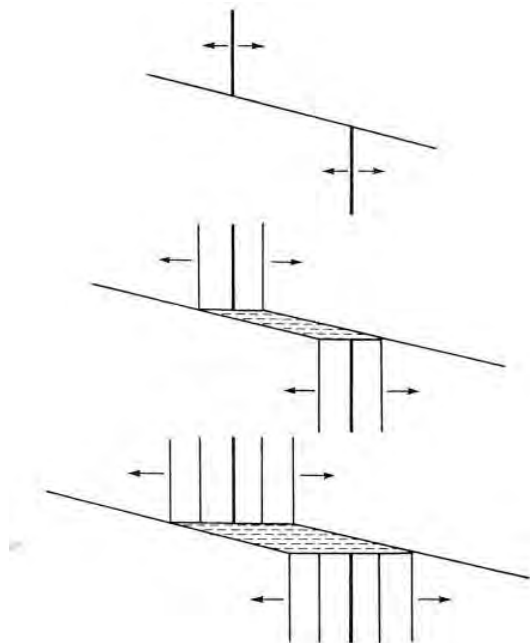


Figure 4. Scheme of development of fractures of rift zone as result of crust's spreading.

The scheme (figure 4) is very similar to Van Andel, Phillips & von Herzen's (1969) scheme explaining the origin of the Verna Fracture Zone in the M.A.R. – but we do not believe in the existence of so many ancient rift zones as would be needed on their hypothesis to justify the origin of so many faults across the ridge.

3. Magnetic anomalies and rate of sea-floor spreading

Closely linked to the petrography of the solid rocks of rift zones is the idea about the nature of linear magnetic anomalies and the rate of sea-floor spreading. The most popular idea was proposed by Vine & Matthews (1963) and is based on the assumption that magnetic anomalies were created by the axial intrusion or effusion of melted basalts which became magnetized with the polarity of the Earth's magnetic field. As it is known that polarization of the Earth had inversions through its history it is possible to believe that whole sequences of magnetic anomalies of mid-oceanic ridges reflect the rate of spreading of axial effusions of basalt lavas.

In the process of investigation of the rift zones of Mid-Indian Ridge and especially of the rift zone of the M.A.R., we obtained some interesting data (analysis by Mizlin & Pechezsky):

(1) On all occasions we were unable to estimate direct correlation between the topography and the anomalous magnetic field; only displacements of linear anomalies have real correlation with transform faults.

(2) Measurements of the intensity of remanent magnetization of basalts give very high values – up to 0,06 (c.g.s. (m) units).

If we use such intensity, 3 to 60×10^{-3} (the modal value for basalts, on average, is 0.01), for the calculation of the magnetic effect of a layer which has as upper boundary the surface topography of the ocean floor, and as lower boundary a certain horizontal surface at the maximum depth of the rift valleys, then the amplitude of anomalies will be from

400 to 700 γ . This means that irregular topography of the rift zone must create a magnetic effect similar to the one observed and it must be in correlation with topography – but such correlation was not clear.

(3) Studies of basalt give an opportunity to determine the polarity of magnetization. We measured the direction of magnetization in relation to glassy surfaces of lava fragments and obtained for 24 large fragments from different depths evidence of direct and reversed polarization: direct polarization for specimens from depths of 0 to 2,5 km, and reversed for specimens from depths of 3 to 5 km.

It is possible to propose that in the same sites we met basalts of different age and that the upper layer of the crust is stratified – and this upper part of the crust has very small effective magnetization.

(4) Magnetization no less intense is typical for serpentinites – from non-magnetic to 0.01; an average for numerous samples is 5 to $7 \cdot 10^{-3}$.

(5) Gabbros in all cases are practically non-magnetic. It is possible to think that in this case the effect of magnetization must be defined by the upper part of the crust.

(6) The investigation of basaltic samples from the rift-zone permitted us to determine that the magnetic intensity decreases with increasing depth of the layers from which the samples were taken. Together with the data for the inversion of polarity of magnetization this fact enables us to reject the supposition about vertical basalt dykes as a cause for the formation of linear magnetic anomalies.

(7) Close study of the magnetic intensity of basalts and serpentinites has shown the genesis of linear magnetic anomalies. It follows from this that the correlation of these anomalies with isochrons associated with the crust formed in the rift-zone is doubtful.

References

1. van Andel, T.H., Phillips, J.D. & von Herzen, R.P. 1969 Rifting origin for the Vema fracture in the North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.* 5, 296–300.
2. Cann, J.R. & Vine, F.J. 1966 An area on the crest of the Carlsberg Ridge: petrology and magnetic survey. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* 259, 133–298.
3. Cann, J.R. 1968 Geological processes at Mid-Ocean Ridge crests. *Geophys. J.R. astr. Soc.* A 15, 331–341.
4. Engel, C. & Fisher, R. 1969 Lherzolite, anorthosite, gabbro and basalt dredged from the Mid-Indian Ocean Ridge. *Science, N.Y.* 166, 1136–1141.
5. Fisher, R.L. 1965 Symposium on Continental Drift. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* 258, 140.
6. Fox, P.J. (ed.) 1967 *Annotated bibliography on the World Rift System. The Mid-Oceanic Ridge.* World Data Centre A, Upper Mantle Project.
7. Kuno, H. 1960 High-alumina basalt. *J. Petrology* 2.
8. Laughton, A.S. 1966 The Gulf of Aden. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* 259, 150–171.
9. Matthews, D.H. 1966 The northern end of the Carlsberg Ridge. *The World Rift System. Geol. Surv. Canada*, pp. 66–114, 124–134.
10. Nockolds, S.R. 1954 Average chemical compositions of some igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.* 65, 1007–1032.
11. Ringwood, A.E. & Green, D.H. 1966 *Petrology of the Upper Mantle.* Australian National University, Publ. no. 444.
12. Udintsev, G.B. 1968 Geomorphologia i tectonika dna okeana. *Osnovnyye problemy okeanologii.* (In Russian.) Moscow: Nauka.
13. Vine, F.J. 1966 Spreading of the ocean floor, new evidence. *Science, N.Y.* 154 (3755), 1405–1415.
14. Vine, F.J. & Matthews, D.H. 1963 Magnetic anomalies over ocean ridges. *Nature, Lond.* 196, 947–950.

PETROLOGY OF ULTRABASIC ROCKS FROM RIFT ZONES OF THE MID-INDIAN OCEAN RIDGE*

*V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry, USSR Academy of Sciences
Institute of Oceanology, USSR Academy of Sciences*

[Plate 2]

Ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge and peridotites of the alpine type have similar petrographic characteristics. A petrochemical comparison of these rocks shows that oceanic peridotites are enriched in SiO_2 and normative hypersthene.

The direction of the development of the composition of ultrabasic rocks after separation of different amounts of basalt from pyrolites of oceanic and alpine type ultrabasic rocks was obtained by calculation. Combination of these data with experimental melting diagrams shows that alpine type ultrabasic rocks melt at higher temperatures than oceanic ultrabasic rocks.

On geological and petrochemical grounds we think that the ultrabasic rocks which outcrop in the rift zones of the Mid-Indian Ocean Ridge are a specific formation. This formation consists of slightly differentiated pyrolites of the oceanic type.

Study of the world's oceans for the last several years shows that the ultrabasic rocks are not so rare on the ocean bottom, especially in the rift zones of the mid-oceanic ridges. We now have data about the disposition and petrographic and chemical composition of these rocks by Shand (1949, see Hess 1964), Cann & Vine (1966), Cann & Funnell (1967), Hekinian (1968), Bonatti (1968), and other scientists.

This paper contains some aspects of the petrology of ultrabasic rocks from the Mid-Indian Ocean Ridge in comparison with peridotites of the alpine type in connexion with the upper mantle.

We have a good collection of crystalline rocks from several regions of the Mid-Indian Ocean Ridge which were sampled by the 3rd expedition of the R.V. *Vitiaz* 4 years ago, and by the second expedition of the R.V. *Academic Kurchatov* 2 years ago (Udintsev 1965; Aksenov & Udintsev 1967).

This collection consists of more than 500 large samples and is more than 1.5 Mg (tonnes) in total mass. Ultrabasic rocks make up about 50 % of this collection.

Geologically these rocks are associated with gabbro, dykes of dolerite and products of its greenstone alterations. This combination of rocks is the first of two main combinations, which outcrop in the oceanic ridges. The second combination consists of fresh basalts and pillow lava which are represented by undifferentiated primary basaltic melts, mainly tholeiitic magmas. The first combination is probably the older.

The latest expedition of R.V. *Academic Kurchatov*, which finished on 1 November 1969, discovered two similar complexes of crystalline rocks in two regions of the Mid-Atlantic Ridge. It is moreover found that ultrabasic rocks associate with gabbro, dolerites and greenstones also in the first complex.

Ultrabasic rocks of the Mid-Indian Ocean and Mid-Atlantic Ridges have petrographical characteristics similar to peridotites of the alpine type on continents. Among them harzburgite and to a lesser extent lherzolite also predominate. Dunites and pyroxenites are almost absent. All rocks have features which show the possibilities of residual melt crystallization and of metasomatism.

* Phil. Trans. R. Soc. Ser. A. 1971. Vol. 268, N 1192. P. 403-408. Dmitriev L.V., A.P. Vinogradov For.Mem.R.S and Udintsev G.B.

Figure 1, plate 2, shows the typical texture of slightly serpentinized peridotite in thin section. The area of this section is about 15 mm². This rock consists of residuals of olivine and pyroxene. It is shown that there are no specific properties in these rocks. Very similar rocks occur in the Urals, and in Cornwall, etc.

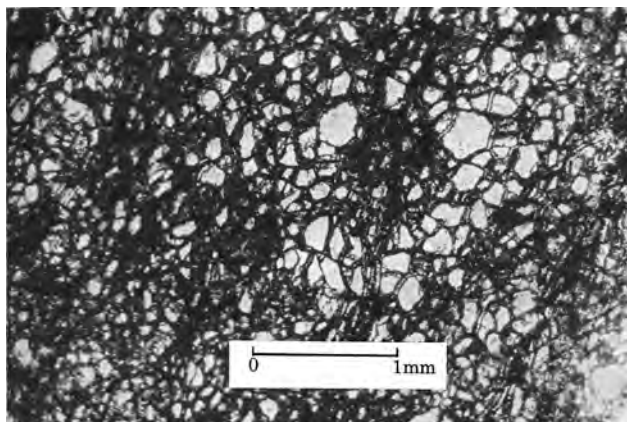


Figure 1. A thin section of slightly serpentinized peridotite. It is possible to see relics of olivine (white). No crossed nicols.

Figure 2, plate 2, shows a totally serpentinized peridotite. It consists of lizardite, which has replaced olivine, and bastite, which has replaced pyroxenes. The second stage of serpentinization is represented by coatings and veins of antigorite, which can be seen in figure 2.

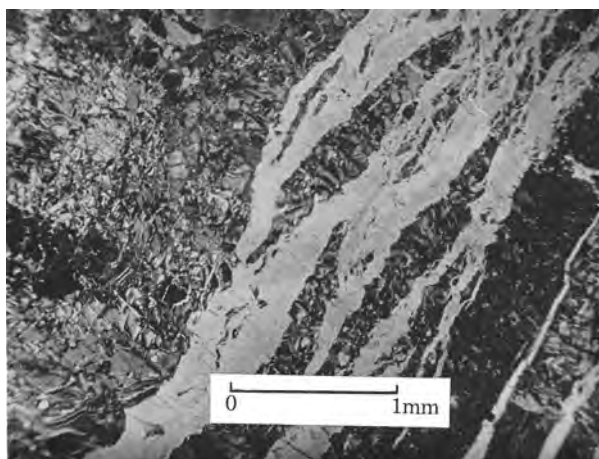


Figure 2. A thin section of the second stage of serpentinization of peridotite. Thin veins of antigorite cut the lizardite. Crossed nicols.

We have made so far 50 petrochemical analyses for peridotites from five sections of the Mid-Indian Ocean Ridge. We used also ten recently published analyses of peridotites from the M.A.R. made by Cann & Funnell (1967), Hess (1964), Hekinian (1968) and Bonatti (1968).

All these data were used for petrochemical comparison of peridotites of oceanic and alpine type and of peridotite nodules in basalts and kimberlites. The comparison was made by plotting the magnesium content against the concentration of each petrochemical component, and magnesium against norms of minerals by Niggli's method.

We give here only two diagrams, which illustrate this comparison and have significance for this article. The tables of all useful analyses were published by Vinogradov, Udintsev, Dmitriev *et al.* (1969) and will shortly appear in the monograph *The Sea*, vol. 4.

Figure 3 shows the correlation between magnesium and silica. The black points mark the average composition of peridotites of alpine type and peridotite nodules from different regions: the Central and Polar Ural, the Caucasus, Central Asia, Cornwall, etc. (see legend for figure 3). About 1000 published analyses were used for it. Here we also have used the average petrochemical composition of ultrabasic rocks given by Daly (in Zavaritsky 1950; Nockolds 1954). The empty circles mark oceanic peridotites; double circles mark the average composition of main peridotite types from the Mid-Indoceanic Ridge. We can see that oceanic peridotites are enriched in silica in comparison with peridotites of the alpine type.

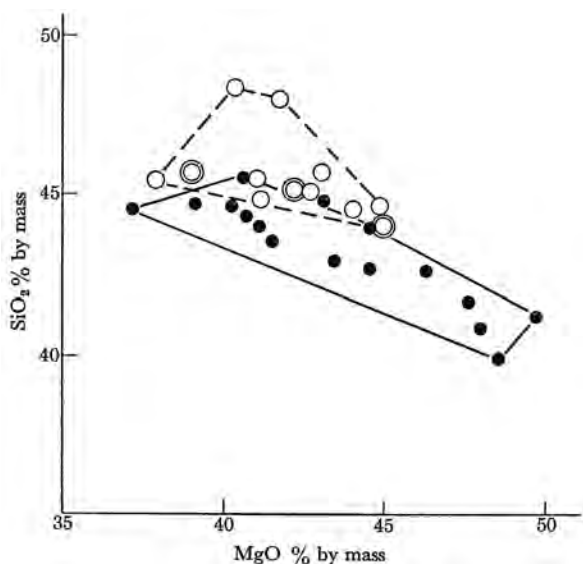


Figure 3. Correlation between MgO and SiO₂ (% by mass) in different types of ultrabasic rocks.

- , peridotites of alpine type from different regions (average); ○, peridotites from M.A.R. (see text); ⊙, main types of peridotites from Mid-Indian Ocean Ridge (average).

Figure 4 shows the correlation between magnesium and the concentration of mineralogical hypersthene norms by Niggli's method for the same rocks. Here we can see that oceanic peridotites are enriched in hypersthene in comparison with peridotites of the alpine type and nodules in basalts and kimberlites. All these data have led us to believe that the Mid-Indian and Mid-Atlantic Ridges have a similar construction, and their ultrabasic rocks were formed by similar processes, which differ from those under continents.

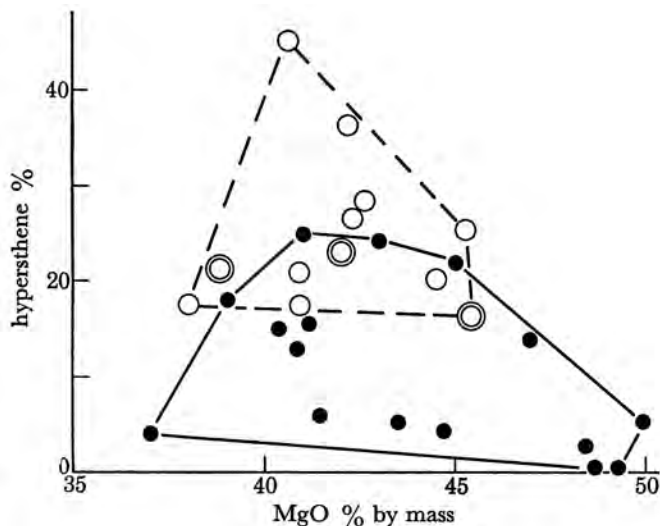


Figure 4. Correlation between MgO and hypersthene (molecular norms by Niggli) in different types of ultrabasic rocks. For explanation of symbols see figure 3.

We obtained an idea about this process, after the study of rocks from mid-oceanic ridges and the utilization of numerous published works devoted to the upper mantle problem. Figure 5 shows part of Bowen's & Schairer's (1935) diagram of the melting system, silica, magnesium and iron. The composition of typical oceanic and alpine peridotites are plotted on this diagram. It is shown that oceanic peridotites have a lower melting temperature than alpine peridotites and that the concentration of iron cannot influence the melting temperature of these kinds of rocks.

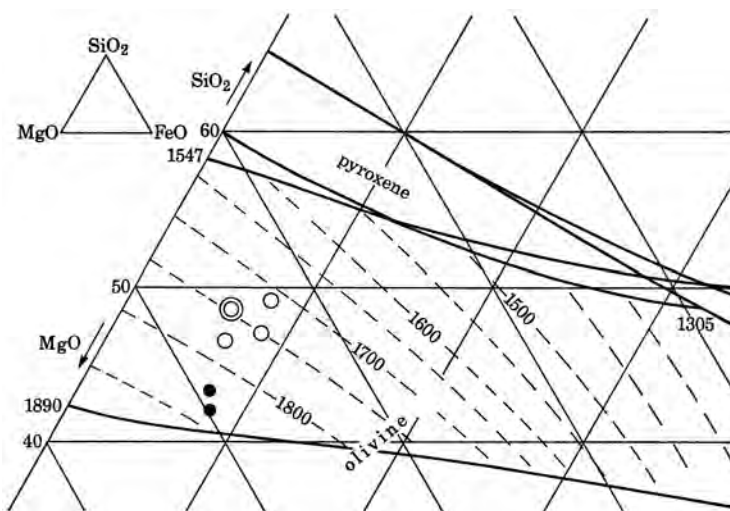


Figure 5. Part of the melting system: $\text{MgO-SiO}_2\text{-FeO}$ by Bowen & Schairer (1935). For explanation of symbols see figure 3.

Figure 6 shows part of the diagram of the melting system: silica, magnesium and calcium oxide by Ferguson & Mervin (1919), for the same composition of rocks. This diagram also shows that oceanic peridotites have a low melting temperature in comparison with peridotites of the alpine type.

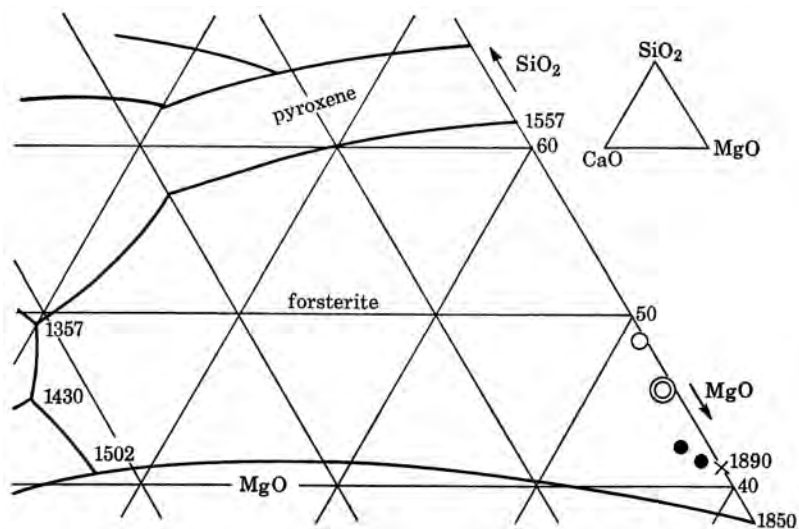


Figure 6. Part of the melting system: $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ by Ferguson & Mervin (1919).
For explanation of symbols, see figure 3.

The development trend of the composition of ultrabasic rocks after separation of different amounts of basaltic melt from the primary pyrolite was determined for oceanic series of ultra- basic rocks and for those of the alpine type by way of calculation. A similar calculation method has been used by many petrologists, for example by Green & Ringwood (1963) for the determination of hypothetical pyrolite composition. But they obtained their pyrolite by addition of dunite and basalt composition.

Our operation includes successive subtraction of different amounts of real basalt from real lherzolite which occur under concrete geological conditions. In this case we believe that lherzolite may serve as initial material for producing different series of residual ultrabasic rocks because the composition of lherzolite is close to the pyrolite of Green & Ringwood. Of course, these series cannot include pyroxenites or troctolites, because these rocks are absent in oceanic formations of ultrabasic rocks and in those of the alpine type. It is known, too, that pyroxenites and troctolites are intermediate rocks, between ultrabasic and basic ones, and were formed by differential crystallization of basaltic melt in Stratymorphic formation. After this operation we obtained several complementary series, which coincide with real series of ultrabasic rocks from different regions. We can see this series in figure 7. This is a part of Bowen's (1915) system: diopside, forsterite and silica, which was modernized by Kushiro & Schairer (1963). Each line shows the development trend of different peridotite types. Here nodules of peridotites in kimberlites are lying in an extreme left position. The average composition of peridotites given by Daly lies near this position. Oceanic peridotites occupy a position at the extreme right lower corner.

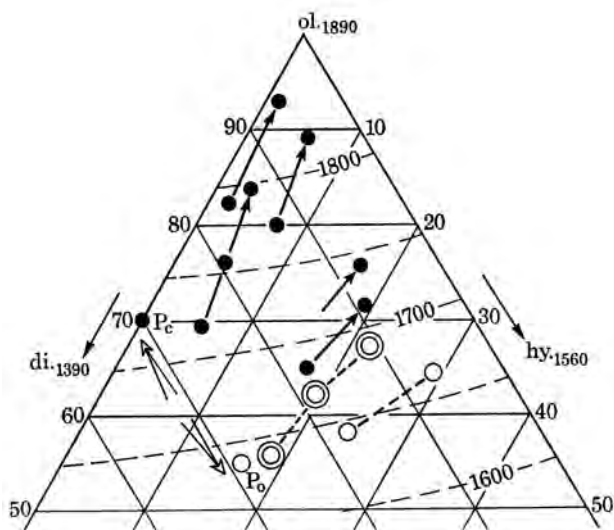


Figure 7. The complementary series of the different types of the ultrabasic rocks in part of the melting system: olivine-diopside-SiO₂ by Bowen (1919). For explanation of symbols see figure 3. P_c, the pyrolite of Green & Ringwood (1963); P_o, the hypothetical pyrolite of oceanic type.

Between them are disposed different series of peridotites of the alpine type. The position of the melting isotherms is only approximately marked, but we can see that the oceanic series lies in the low-temperature region in comparison with the alpine type and especially with peridotite nodules. We can also see that the series of peridotites of the alpine type begins near the pyrolite of Green & Ringwood, but that the series of oceanic peridotites begins from different pyrolite types, which contain more silica and have a lower melting temperature.

Earlier it was supposed that pyrolites under continents have different composition. It is possible that plagioclasic lherzolites from rift zones of mid-oceanic ridges are residuals of oceanic pyrolite.

In development of this idea it may be supposed that the greater the differentiation of the upper mantle and the amounts of fused basalts, the thicker is the Earth's crust.

This assumption is confirmed by the following. If we suppose that the oceanic mantle has an ultrabasic composition there are not very favourable conditions for magmatic differentiation, because the thin oceanic crust cannot serve as a reliable heat protection and cannot create high pressure, which is necessary for the usual magmatic process. It also has been confirmed by the low scale of intrusive and effusive activity under rift zones, where the oceanic crust is very thin or totally lacking.

We know that the magmatic activity increases in the direction of the flanks of the ridges, where the crust thickness gradually increases. We also believe that our idea may coordinate with the supposition about the low scale of the mantle material upwelling under oceanic ridges. This idea is confirmed by the fact that in rift zones only spinel peridotites occur which are formed at depths less than 60 km (Ringwood, Boyd & McGregor 1964; Boyd & McGregor 1964; etc.).

In conclusion we must say, that this is only a preliminary idea, which will be developed in the future.

References (Dmitriev et al.)

1. Aksenov, A.A. & Udintsev, G.B. 1967 Proc. Acad. Sci. USSR (10).
2. Boyd, F. & McGregor, L. 1964 Yb. Carnegie Instn Wash. 63, 152-157.
3. Bonatti, E. 1968 Nature, Lond. 219, 363-364.
4. Bowen, N.L. 1915 Z. anorg. allg. chem. 90.
5. Bowen, N.L. & Schairer, J.F. 1935 Am. J. Sci. 29, 151-217.
6. Gann, J.R. & Vine, F.J. 1966 Phil. Trans. Roy. Soc. Lond: A259, 198-217.
7. Gann, J.R. & Funnell, B. M. 1967 Nature, Lond. 217, 661-664.
8. Ferguson, J. & Mervin, H. 1919 Am. J. Sci. 48, 81-123.
9. Green, D.H. & Ringwood, A.E. 1963 J. geophys. Res. 68, 937-945.
10. Hekinian, R. 1968 Deep Sea Res. 15, 195-213.
11. Hess, H.H. 1964 A Study of serpentinite, publ. 1188, 169-175. Natn Acad. Sci. Washington D.C.
12. Kushiro, I. & Schairer, J. 1963 Yb. Carnegie Instn Wash. 62, 95-96.
13. Nockolds, S.R. 1964 Bull. Geol. Soc. Am. 65, 1007-1032.
14. Ringwood, A.E. 1962 J. geophys. Res. 67, 857-867.
15. Ringwood, A.E., McGregor, I. & Boyd, F. 1964 Yb. Carnegie Instn Wash. 63, 147-152.
16. Udintsev, G.B. 1965 Oceanology, Moscow 5, 993-998.
17. Vinogradov, A.P., Udintsev, G., Dmitriev, L., et al. 1969 Proc. Acad. Sci. USSR (Geol. Series) (10). 3-27.
18. Zavaritski, A.N. 1950 Publ. Acad. Sci. USSR, pp. 347-349.

ОКЕАН И ЧЕЛОВЕЧЕСТВО*

Выступление во Всесоюзном обществе «Знание», где 15 февраля 1972 г. состоялась беседа на тему «Освоение Мирового океана».

В тексте публикуемого выступления Александра Павловича Виноградова читатели найдут ответы на волнующие их вопросы об основных направлениях исследования Мирового океана.

Сейчас мы находимся в очень сложных отношениях с океаном. Океан связан со всей жизнью континентов. В геологическом аспекте это значит, что все продукты выветривания горных пород континентов в конце концов сносятся на дно океана, образуя новые донные слои. Но теперь интерес к океану резко повысился и приобрёл всесторонний характер. Во-первых, важна проблема использования его ресурсов — биологических, минеральных, химических; во-вторых, существенно значение океана как средства защиты государств от агрессии. Большим шагом в понимании задач будущего в этом направлении является тот факт, что СССР и США договорились, что дно океана не будет использовано для испытания ядерного вооружения.

В настоящее время создано много международных организаций, которые комплексно изучают океан. В этом содержатся известные возможности для широкого обмена мнениями среди учёных при решении крупных глобальных океанологических научных проблем.

Государства стали признавать, что в области знаний об океане наука отставала: не все современные научно-технические средства достаточно использовались. Исследования развивались преимущественно в верхних слоях океана. Теперь для изучения глубин стали применяться батискафы и другие аналогичные устройства, которые начинают проникать глубоко в воды океана. Вместе с тем ЮНЕСКО

* «Земля и Вселенная». М., 1972. № 5. С. 20-21.

и другие международные организации стали разрабатывать различные интернациональные научные программы совместных исследований, например, исследований обмена теплом между атмосферой и морем. Здесь складываются усилия многих государств.

Огромны и разнообразны ресурсы океана. Если вспомнить, что к 2000 г. на земном шаре будут жить 6 млрд. человек, то интерес к минеральным и биологическим ресурсам совершенно естествен и, несомненно, будет расти в ближайшие годы.

Исключительно большое внимание уделяется проблеме биологических ресурсов океана. Сейчас из океана добывается около 60 млн т рыбных продуктов в год. Что это? — предел, и уже нужно строить морские фермы? Конечно, нужно изучать области скопления рыбных косяков, но пора подумать о способах восстановления биологических ресурсов в океане. Ведь не только рыба несёт необходимые людям запасы белков. Много их и в разнообразных морских низших организмах — рачках, моллюсках и прочих. Они содержат не только белок, но и многие другие физиологически активные вещества, в которых заинтересована медицина. Таким образом, вместо химического производства многих гормонов, ферментов и подобных веществ, возникает возможность их получения из океанского биологического сырья.

Огромна территория мелкоморья океана и запасов нефти здесь, — как теперь выяснилось, не меньше, чем на континентах. На шельфе сейчас добывается до 20% всей нефти на Земле. Процесс добычи нефти на шельфах морей, а также россыпей различных минералов будет быстро расти. Ведь океан хранит на дне около триллиона тонн марганцевых конкреций, а марганец — важный легирующий элемент в сталелитейной промышленности. Многие государства лишены достаточных запасов марганца на своих территориях. И в будущем предстоит выбирать и поднимать со дна океана марганцевые конкреции, тонким слоем покрывающие дно океана. В связи с этим возникает проблема права государств на морские глубины. Так вопросы международного права распространились и на Мировой океан.

На морском дне недавно открыты срединно-океанические хребты, в рифтовых зонах которых были обнаружены выходы мантийных пород, то есть пород, лежащих под корой Земли. Теперь исследователи смогут ближе познакомиться с характером строения вещества мантии Земли. Американские учёные пробурили осадочные породы дна океана и установили, что стратиграфия (последовательность) их слоёв такая же, как и стратиграфия осадочных пород на континентах. Абсолютный геологический возраст этих пород достигает всего лишь 150 млн. лет. В действительности же известно, что жизнь в океане существует по крайней мере 2-2,5 млрд. лет. Где же искать слои морских осадков этого древнего возраста? Возможно, они превратились в какие-то кристаллические породы и покрывают глубоко лежащие базальты океанического дна. Это все предстоит выяснить науке.

Из морской воды добывают соли магния, брома и другие. Но в океанической воде (правда, в незначительных количествах) содержатся уран, золото, дейтерий и много-много других элементов. И все это можно добыть.

Океан — не только кладовая биологических и минеральных ресурсов. Он стал кладбищем всевозможных отходов промышленности, сельского хозяйства и жизнедеятельности человека. Океан загрязняется, и это вызывает огромную тревогу.

Сейчас возникают международные организации, которые обсуждают вопросы загрязнения океанических вод. Внимание к среде вообще, к загрязнению биосферы усиливается в связи с отравлением рек промышленными стоками, с накоплением углекислого газа и пыли в атмосфере. За последние 50 лет количество углекислого газа в атмосфере возросло на 15-20%. Он поглощает солнечную радиацию и не пропускает тепло. Это грозит изменением климата, таянием океанических льдов и тому подобное. В океане содержится углекислого газа в 60 раз больше, чем се-

годня в атмосфере. Морские воды поглощают углекислый газ, растворяя его зимой в холодных областях, а летом возвращают в атмосферу. В этом процессе кроется потенциальная опасность для человека, так как с изменением температуры воздуха нарушается и равновесие углекислого газа в системе атмосфера — океан.

Сейчас уже все поняли, что недостаточно заниматься только континентами, надо пристально изучать и океан, привлекая все средства, имеющиеся в распоряжении учёных различных специальностей*.

РИФТОВЫЕ ЗОНЫ СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТОВ**

Значительное накопление материалов, свидетельствующих о тесной связи развития земной коры с более глубокими частями земной оболочки, явилось в последние годы причиной резко возросшего интереса к изучению верхней мантии Земли. Одним из выражений этого интереса явилось выдвижение в 1960 г. на 12-й ассамблее Международного геодезического и геофизического союза международного проекта исследований верхней мантии Земли. Комплексные геологические, геофизические и геохимические исследования по этому исследовательскому проекту развернулись весьма широко и проводятся учеными 48 стран. Советский Союз наряду с США, Англией, Канадой, Японией, Австралией и другими странами играет активную роль в осуществлении «Проекта верхней мантии».

В мае 1964 г. Комитет верхней мантии, организующий работы по этому проекту, рассматривая на заседании в Москве наиболее актуальные проблемы предстоящих работ, выдвинул в качестве одной из них проблемы Мировой системы рифтов. Мировая система рифтов, включающая известные рифты материков – Восточно-Африканский, Байкальский, Калифорнийский – и выявленные лишь недавно рифтовые зоны срединноокеанических хребтов, по ряду свойственных ей геологических и геофизических феноменов справедливо рассматривается в качестве зоны исключительно интенсивного воздействия верхней мантии на земную кору. Мировая система рифтов представляется в связи с этим той областью Земли, где процессы глубинного развития мантии оказываются доступными непосредственному изучению. Срединно-океанические хребты занимают почти четверть поверхности нашей планеты и играют большую роль в развитии ее оболочек, поэтому их следует рассматривать, наряду с материковыми платформами, геосинклинальными системами и океаническими плитами, как одну из важнейших тектонических областей Земли. Располагающиеся же в их осевой части рифты являются наиболее активной частью этой области, где тектонические процессы развиваются у нас на глазах.

Несмотря на свою огромную протяженность, достигающую 60 000 км, и значительную ширину – порядка 2000 – 3000 км, система срединноокеанических хребтов и рифтов была выявлена в своих масштабах и единстве характерных геологических признаков сравнительно недавно, примерно 10 – 15 лет назад. Внимание к срединно-океаническим хребтам было привлечено работами М. Юинга и Б. Хейзена (Ewing, Heezen, 1956) и позднее Г. Менарда (Menard, 1958), указавших на един-

* В следующих номерах журнала будут опубликованы статьи по различным проблемам освоения Мирового океана.

** Исследования по проблеме рифтовых зон Мирового океана. М., 1972. Т. 1. С. 3-6.

ство планетарной системы этих хребтов. Было отмечено, что известные и ранее отдельные звенья этой системы связаны друг с другом. Были обнаружены некоторые неизвестные до этого звенья (Ewing, Heezen, 1960) и установлены закономерные для всей системы в целом черты морфологии, а также связь их с некоторыми геологическими явлениями, прежде всего с сейсмической активностью. М. Юингом и Дж. Юингом (Ewing M., Ewing J., 1959) для Срединно-Атлантического хребта и Р. Райттом (Raitt, 1956) для Восточно-Тихоокеанского хребта был обнаружен особый, свойственный этим хребтам тип земной коры: с пониженными мощностями так называемого «базальтового» слоя и с аномальными по своим упругим свойствам подстилающими его породами – со скоростям продольных волн менее 8 км/сек. В идентификации этих пород точки зрения исследователей оказались различными: Р. Райтт рассматривал их как разуплотненные породы верхней мантии, а М. и Дж. Юинги – как породы промежуточного слоя, образовавшегося в результате смешения пород коры и мантии. Э. Буллард, А. Максвелл и Р. Ревелл (Bullard e. a., 1956) обнаружили, что рифтовая зона срединно-океанических хребтов характеризуется повышенными значениями теплового потока из недр Земли. Позднее Р. Герценом (Herzen, 1959), Герценом и Уеда (Herzen, Ueda, 1963), Герценом и Вакье (Herzen, Vacquier, 1964) и другими авторами были получены многочисленные данные о структуре теплового поля срединно-океанических хребтов. На этом основании многие исследователи, прежде всего Э. Буллард, А. Максвелл и Р. Ревелл, а затем Хесс (Hess, 1962) и другие связывают образование срединно-океанических хребтов с поднятием глубинного вещества мантии и объясняют этот процесс конвективными движениями в мантии. Г. Хессом при этом высказана идея о серпентинизации, как о вероятной причине разуплотнения вещества мантии и формирования за счет поднятия срединно-океанических хребтов. Исследования аномального магнитного поля привели Вайна и Мэттьюза (Vine, Mattwes, 1963) к выводу, что ритмичное расположение аномалий склонов хребта относительно наибольшей аномалии, приуроченной к рифтовой зоне, свидетельствует о растяжении коры в условиях инверсий магнитного поля Земли. На основе гравиметрических наблюдений М. Талвани, Б. Хейзен и Дж. Ворзел (Talwani e. a., 1961) построили наиболее вероятные модели коровой структуры срединно-океанических хребтов, выдвинув предположение о вероятном разуплотнении верхней мантии под рифтовой зоной. Тектоническая схема Мирового океана, отражающая положение и масштабы срединно-океанических хребтов и рифтовых зон, была построена Б. Хейзен (Heezen, 1962). Наконец, надо заметить, что глубокое и всестороннее изучение срединно-океанических хребтов и рифтов может оказаться ключом к решению проблемы континентального дрейфа, поставленной в свое время Вегенером.

Следует заметить, что вклад советских ученых в исследования срединно-океанических хребтов и рифтовых зон в первые годы истекших пятнадцати лет исследований был ограниченным из-за того, что в комплексных океанографических экспедициях рекогносцировочного типа, какими были по большей части советские экспедиции тех лет, удельный вес специализированных исследований срединно-океанических хребтов был не очень велик. Наши публикации содержали преимущественно отрывочные данные по геологии срединно-океанических хребтов, рассеянные в массе других материалов, а серьезные обобщения отсутствовали. Тем не менее много интересных сведений о геологии срединно-океанических хребтов содержат опубликованные материалы по рельефу дна, собранные исследовательскими судами «Михаил Ломоносов», «Обь», работы А.В. Ильина (1959, 1960), В.М. Литвина (1964), в особенности – материалы по рельефу дна, собранные в 31, 33 и 35 м рейсах и/с «Витязь» в 1960–1964 гг. в период работ Международной Индоокеанской экспедиции, а также работы

И.М. Белоусова (1965; Белоусов и др., 1964), П.Л. Безрукова (1964), В.Ф. Канаева и Н.А. Маровой (Канаев, 1964; Канаев, Марова, 1965; Марова, 1966), основанные на этих материалах. Большой интерес представляют исследования геофизических данных, выполненные Р.М. Деменицкой для Северного Ледовитого океана и устанавливающие продолжение там срединно-океанического хребта (Деменицкая и др., 1964). Исключительный интерес представляют исследования ориентировки напряжений в эпицентрах землетрясений рифтовой зоны срединноокеанических хребтов, выполненные Л.А. Мишариной (1964). Место срединно-океанических хребтов по отношению к тектоническим областям значительных пространств Земли было отражено на «Тектонической карте Евразии» (1966) и на тектонической карте Мира «Физико-географического Атласа Мира» (1964). И все же определенным недостатком экспедиционных исследований тех лет было отсутствие целеустремленности в изучении геологической природы срединно-океанических хребтов и рифтовых зон, в силу чего советские ученые не располагали достаточным количеством оригинальных данных для разработки новых концепций, невольно уступая инициативу в этом вопросе.

В 1961 г. в связи с реорганизацией Отделения геолого-географических наук Академии наук СССР в Отделении наук о Земле в тематике вновь созданного отделения и его институтов более четко определились направления исследования по основной проблеме Отделения – строение земной коры и верхней мантии Земли. Весьма положительную роль сыграло в этом принятие Международного проекта верхней мантии, наметившего перспективу исследований и стимулировавшего сосредоточение усилий на разрешении проблемы земной коры и верхней мантии. Все это не могло не сказаться и на направлении развития океанологических исследований. Институтом океанологии АН СССР в этот период был осуществлен переход от традиционных рекогносцировочных комплексных океанографических работ к специализированным исследованиям.

Одной из первых специализированных экспедиций Института явилась комплексная геолого-геофизическая экспедиция по изучению тектоники дна Индийского океана и прежде всего – срединно-океанических хребтов этого океана.

Это был 36-й рейс исследовательского судна «Витязь», проходивший в период с 5 октября 1964 г. по 6 марта 1965 г. Рейс был четвертым по счету плаванием по программе Международной Индоокеанской экспедиции, но вместе с тем программа рейса соответствовала направлению работ, предусматривавшихся Международным проектом верхней мантии.

Для экспедиции наиболее интересным объектом исследований по Международному проекту верхней мантии представлялись рифтовые зоны срединно-океанических хребтов, однако, задачи экспедиции были шире. Ее целью были комплексные геолого-геофизические исследования различных тектонических зон Индийского океана, развитие которых взаимосвязано и не может быть понято без сопоставления. Сопряженное развитие тектонических областей Индийского океана представляет тем больший интерес, что геология окружающей его материковой суши обладает признаками распада древнего материка Гондваны и новообразования океанической области. Взаимосвязь таких геологических явлений, как развитие срединно-океанических хребтов и распад древних материков, представляется чрезвычайно интересной для исследований.

Методы геолого-геофизических исследований в океане за последние годы значительно усовершенствовались, и стало возможным говорить о выполнении целого комплекса таких исследований. Однако осуществить их с целью изучения важнейших тектонических зон Индийского океана, общее число которых более десяти, а размеры достаточно велики, в течение обычного по своей продолжительности,

хотя и специализированного, экспедиционного плавания (5 – 6 месяцев) довольно трудно. Поэтому для решения задачи была выбрана методика полигонных исследований. Эта методика предусматривала комплексные геолого-геофизические исследования лишь ограниченных площадей, выбранных в районах, наиболее представительных для каждой из тектонических зон. Возможность радиолокационных и визуальных определений места корабля на полигоне относительно заякоренного буя с высокой точностью открывала при этом перспективу детальных исследований, что было бы невозможно при обычных навигационных астрономических определениях места корабля. Расположение полигонов было определено с учетом результатов, полученных в Индийском океане экспедициями предшествующих лет. Это, прежде всего, советские экспедиции «Витязя» – его 31, 33 и 35-й рейсы, плавания «Оби», английские экспедиции на «Дискавери», «Далримпл», «Оуэн», а также экспедиции на судах США – «Вима», – «Конрад», «Атлантис», «Атлантис-2», «Арго», «Хорайзн», «Чэйн», «Пайонир» и «Пасфайндер». Очень важным для определения схемы работы 36-го рейса «Витязя» было наличие к тому времени новых батиметрических карт Индийского океана: советской карты в масштабе 1:15 млн (1964), английских карт в масштабе 1:1 млн (Laughton, 1966), физиографической карты в масштабе 1 : 10 млн (Heezen, Tharp, 1964).

По окончании экспедиции, когда стал ясен большой объем собранных материалов, Отделением наук о Земле были проведены обсуждения возможных направлений их разработки, намечены участники и программа комплексной Обработки материалов 36-го рейса. В это время стало уже ясным, что наибольший интерес представляют данные, полученные по проблеме рифтовой зоны Индийского океана, вокруг которой и концентрировались основные задачи обработки. Исключительный интерес представляет подъем из рифтовых ущелий Срединно-Индоокеанского хребта и других мест с глубины порядка 5000 м большого количества обломков ультраосновных пород – главным образом гарцбургитов и лерцолитов. Эти породы представляют верхнюю мантию. Их петрохимическое и геохимическое изучение дало возможность судить о степени фракционирования исходного материала мантии Земли (близкого по составу к веществу метеоритов).

Таким образом, в руках исследователей в обширном количестве оказались глубинные породы Земли. Это положило основание для полного изучения механизма выплавления и внедрения этих ультраосновных пород в океаническую земную кору.

Была разработана программа обработки материалов экспедиции, согласованная с ее участниками. Ими явились примерно в равной степени Институт океанологии АН СССР, Институт геохимии и аналитической химии АН СССР, Институт физики Земли АН СССР, а также, в несколько меньшей степени, Московский Государственный Университет. Общее научное руководство этой программой принял на себя автор настоящей заметки, конкретное руководство, координацию и организацию согласования полученных результатов осуществлял начальник 36-го рейса Г.Б. Удинцев. Результаты обработки на разных стадиях послужили предметом обсуждения ряда институтских и межинститутских совещаний, а также были доложены в ряде докладов на конференции по Проекту верхней мантии в Оттаве (Канада) в сентябре 1965 г., затем на 2-м Международном океанографическом конгрессе в Москве в мае – июне 1966 г. на 11-м Тихоокеанском конгрессе в Токио (Япония) в августе – сентябре 1966 г., на Совещании по проблемам связей тектоники и магматизма в Москве в январе 1967 г. и, наконец, на Второй всесоюзной конференции по международному проекту «Верхняя мантия Земли и ее влияние на развитие земной коры» в Москве в январе – феврале 1967 г.

Настоящая монография представляет собой обобщение результатов исследований по проблеме рифтовой зоны Индийского океана в 36-м рейсе «Витязя» и последовавшей затем обработки собранных материалов по межинститутской программе, осуществлявшейся в течение примерно двух лет. Понятно, что завершение этой программы не означает окончание обработки в целом, различные разделы которой отличаются по своей трудоемкости и будут еще продолжаться. Однако основной объем обработки уже выполнен, и полученные результаты могут послужить предметом размышлений и обсуждений широкого круга ученых, интересующихся проблемой рифтовой зоны.

ПРЕДИСЛОВИЕ*

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

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

Автор систематически излагает поведение всех компонентов морских вод в процессах осадкообразования и диагенеза как в морях, так и в океанах. Рассматриваются история в этом процессе Cl, Br, J, F, SO₄ и др., процессы диффузии ионов хлора и т. д.

Из огромного количества фактов, установленных автором в большинстве случаев впервые, он сумел выделить главные и связать их в стройную схему закономерностей метаморфизации иловых вод в глобальном масштабе. В работе убедительно показана движущая сила всех процессов, заключенная в содержащемся в осадках органическом веществе — основном источнике энергии процессов диагенеза. Таким образом, преобразование иловых вод и появление глубоко метаморфизированных вод в толще осадков приурочено к участкам дна гидросферы, где воды имеют максимальную или высокую продуктивность. Это указывает на глубокую взаимосвязь всех явлений в океане, начиная от развития жизни в поверхностных водах до преобразования вод и осадков на огромных глубинах океана и в самой толще осадков.

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

Академик А.П. Виноградов

* Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., 1972. С. 5-6.

ОКЕАН*, Мировой океан (от греч. Oceanós — Океан, великая река, обтекающая Землю).

Содержание:

I Общие сведения	328
II Геологическое строение и рельеф дна	328
III Геохимия вод	329
IV Минеральные и энергетические ресурсы	330
V Гидрологический режим	331
VI Растительный и животный мир ..	333
VII Биологические ресурсы	334
VIII История развития знаний об океане	334
IX Международно-правовой режим	335

I. Общие сведения

О.— непрерывная водная оболочка Земли, окружающая материки и острова и обладающая общностью солевого состава. Составляет большую часть гидросферы (94 %) и занимает ок. 70,8 % земной поверхности. В понятие «О.» часто включают подстилающие массу его вод земную кору и мантию. По физич. и химич. свойствам и качественному химич. составу воды (см. *Морская вода*) О. представляет собой единое целое, но по количеств. показателям гидрологич. и гидрохимич. режима отличается большим разнообразием. Как часть гидросферы О. находится в непрерывном взаимодействии с атмосферой и земной корой, определяющими многие существ. его особенности.

О. представляет собой огромный аккумулятор солнечного тепла и влаги. Благодаря ему на Земле сглаживаются резкие колебания темп-ры и увлажня-

ются отдалённые р-ны суши, что создаёт благоприятные условия для развития жизни. О.— богатейший источник продуктов питания, содержащих белковые вещества. Он служит также источником энергетич., химич. и минеральных ресурсов, к-рые частично уже используются человеком (энергия приливов, нек-рые химич. элементы, нефть, газ и др.).

С древнейших времён О. и его моря использовались для установления связей между народами. Это создало предпосылки для *Великих географических открытий*, а также для освоения отдалённых от центров культуры территорий, чему способствовал технич. прогресс в трансп. средствах. По океанским путям осуществляется ок. $\frac{4}{5}$ мирового грузооборота (см. *Морской транспорт*).

Роль О. в жизни человечества быстро возрастает. Проблема использования О. в различных отраслях экономики стран мира (судоходство, рыболовство, рациональная эксплуатация ресурсов О., освоение шельфа, прокладка межконтинентальных кабелей, *опреснение воды*, а также охрана и предотвращение загрязнения мор. среды и др.) носит глобальный характер и связана с разрешением важных экономич., политич. и правовых вопросов.

По физико-географич. особенностям, находящим своё выражение в гидрологич. режиме, в Мировом ок. выделяются отдельные океаны, моря, заливы, бухты и проливы. В основе наиболее распространённого совр. подразделения О. лежит представление о морфологич., гидрологич. и гидрохимич. особенностях его акваторий, в большей или меньшей степени изолированных материками и островами. Границы О. отчётливо выражены лишь береговыми линиями суши, омываемой им; внутренние границы между отдельными океанами, морями и их частями носят до нек-рой степени условный характер.

* (БСЭ) третье издание Москва. Издательство «Советская энциклопедия». 1974. Авторы: А.П. Виноградов, Г.М. Беляев, О.К. Леонтьев, А.П. Лисицын, А.М. Муромцев, С.Д. Осокин, А.Б. Ронов, В.Н. Степанов.

Руководствуясь спецификой физико-географич. условий, нек-рые исследователи выделяют также в качестве отдельного Южный ок. с границей по линии субтропич. или субантарктич. конвергенции (см. *Конвергенции зоны*) или по широтным отрезкам срединно-океанических хребтов. Осн. морфометрич. показатели отдельных океанов с входящими в них морями и Мирового ок. в целом даны в табл. 1.

в строении и истории развития отдельных участков земной коры. Части дна О., прилегающие к материкам, характеризуются материковым типом коры и составляют *подводную окраину материков*, в к-рой по особенностям рельефа выделяют *шельф, материковый склон и материковое подножие*. Последнее граничит с ложем океана или с ложем котловин краевых морей (если подводная окраина материка обрамляется зо-

Табл. 1.—Основные морфометрические показатели океанов

Океаны	Поверхность		Объем, млн. км ³	Средняя глубина. м	Наибольшая глубина, м
	млн. км ²	%			
Тихий	179,68	50	724	3984	11022
Атлантический	93,36 ¹	25 ¹	337 ¹	3926 ¹	8428
Индийский	74,92	21	292	3897	7130
Северный Ледовитый	13,10 ²	4 ²	17 ²	1205 ²	5449
Мировой океан	361,06	100	1370	3795	11022

¹ По другим данным — 91, 14, 338, 3332 соответственно. ² По другим данным — 14, 7, 16,7, 1130 соответственно.

В Сев. полушарии вода занимает 61 % поверхности земного шара, в Южном — 81 %. Севернее 81° с. ш. в Сев. Ледовитом ок. и приблизительно между 56° и 63° ю. ш. воды О. покрывают земной шар непрерывным слоем. По особенностям распределения воды и суши земной шар делится на океанич. и материковое полушария. Полюс первого расположен в Тихом ок., к Ю.-В. от Н. Зеландии, второго — на С.-З. Франции. В океанич. полушарии воды О. занимают 91 % площади, в материковом — 53 %.

II. Геологическое строение и рельеф дна

Рельеф дна и строение земной коры. Общее представление о распределении глубин О. даёт *гипсографическая кривая*, согласно к-рой большая часть площади дна (73,8 %) располагается на глуб. от 3000 до 6000 м. Планетарные морфоструктуры дна О. выделяются на основе различий

ной островных дуг). Ложу свойственна сравнительно тонкая кора океанич. типа, состоящая из трёх слоёв: верхнего слоя рыхлых осадков (или «первого» сейсмического), «второго» («надбазальтового») и нижнего — «базальтового». Рельеф ложа О. представлен плоскими аккумулятивными (абиссальными) равнинами и сложнорасчленёнными холмистыми поверхностями, на к-рых сохранился вулканич. рельеф. Развита также отдельные вулканич. горы и цепи гор, а также широкие сводовые (валы) и блоковые (асейсмич. хребты) поднятия. Относит. глубины в пределах ложа О. колеблются от 2000-4000 до 11 000 м. Из числа отрицат. форм на ложе О. выделяются узкие желоба, приуроченные к гигантским разломам и прогибам земной коры (глуб. до 7000 м и более).

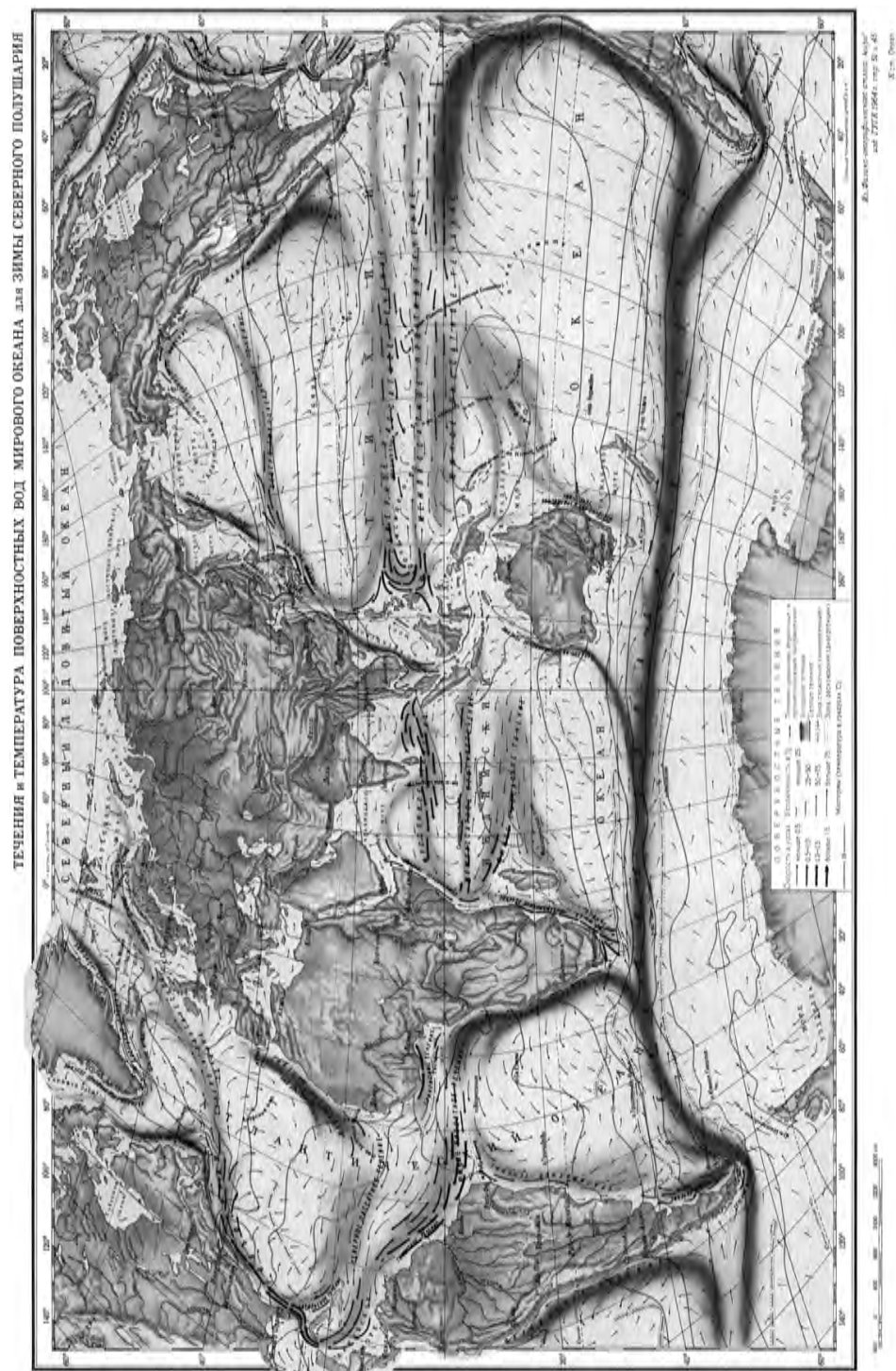
На большей части периферии Тихого ок., в сев.-вост. части Индийского ок., а также в р-нах морей Карибского и Скоша (Скотия) между подводной окраиной ма-

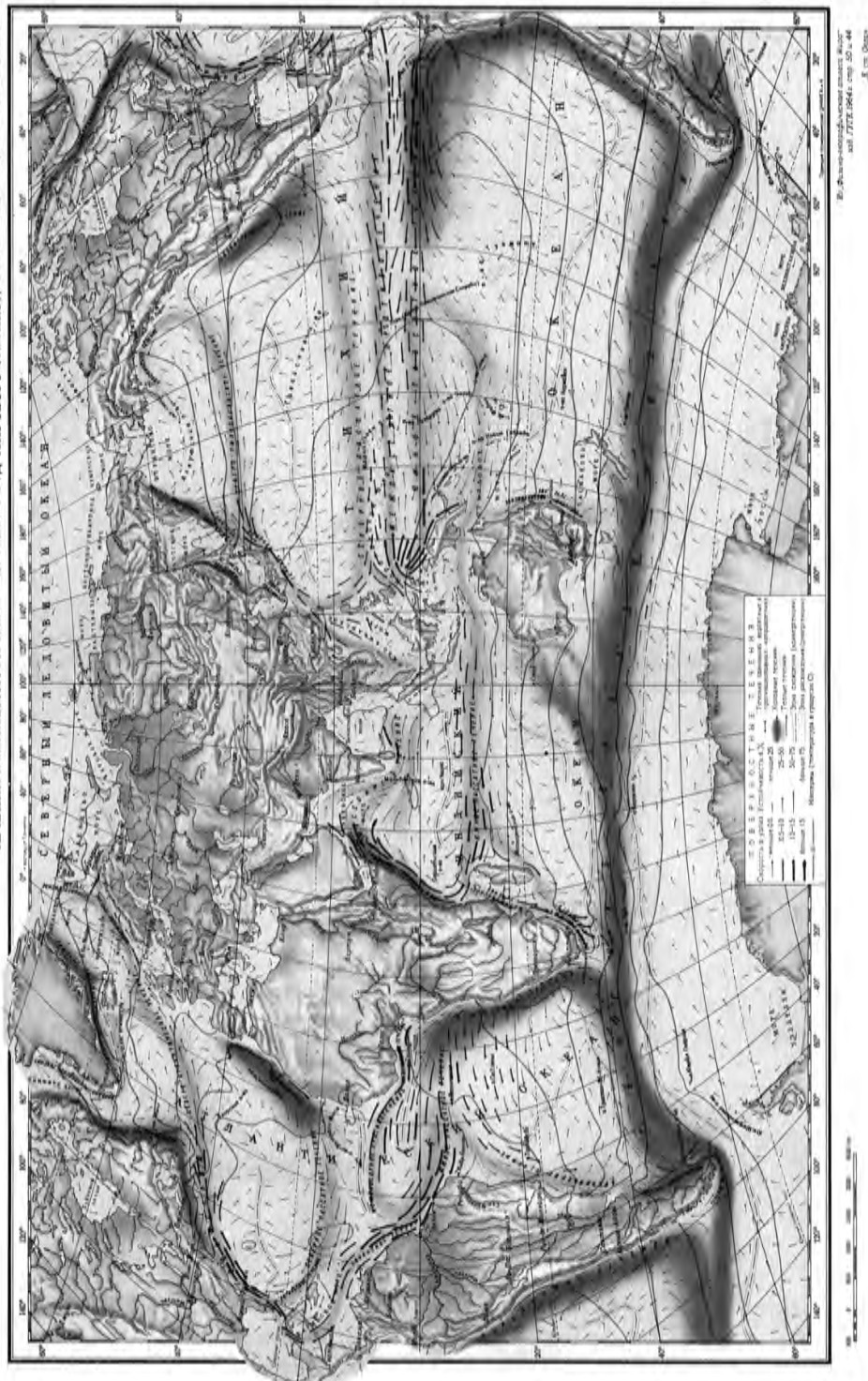
терика и ложе океана располагается *переходная зона*. Осн. элементы рельефа здесь — котловины окраинных морей (глуб. до 4000—5000 м), островные дуги (подводные хребты с цепочкой островов вдоль гребней) и глубоководные желоба, к к-рым приурочены наибольшие глубины О. (напр., Марианский жёлоб глуб. 11 022 м). В пределах зоны островных дуг сложно сочетаются участки материковой, субматериковой, субокеанич. и океанич. земной коры, к-рой свойственна высокая сейсмичность и проявление совр. вулканизма. Четвёртой планетарной морфоструктурой дна О. являются *срединноокеанические хребты* — система крупнейших сильно расчленённых подводных поднятий, пересекающих все океаны и отличающихся особым типом земной коры. Характерные черты рельефа срединно-океанич. хребтов — рифтовые долины, обрамляющие их рифтовые хребты, поперечные разломы, а также крупные вулканич. массивы, напр. Азорский.

Выделенные планетарные морфоструктуры соответствуют крупнейшим структурно-тектонич. категориям земной коры. Подводные окраины материков в тектонич. отношении представляют собой затопленные части материковых платформ и характеризуются относительно спокойным тектонич. режимом с преобладанием медленных отрицательных движений земной коры, с изометрическими очертаниями геофизич. полей и слабыми положительными аномалиями силы тяжести. У внешнего края шельфа и материкового склона часто отмечаются линейные положительные магнитные и гравитационные аномалии. Переходная зона — совр. геосинклинальная область с резкой дифференциацией и высокими скоростями вертикальных движений земной коры, сложным рисунком геофизич. полей, причём глубоководным желобам обычно

свойственны резко выраженные отрицательные, а котловинам окраинных морей — значительные положительные аномалии силы тяжести. Срединноокеанич. хребты в геотектонич. отношении соответствуют георифтогеналям и являются, как и переходная зона, областями высокой сейсмичности, вулканизма и горообразования. Для срединных хребтов характерно чередование линейно-вытянутых положительных и отрицательных магнитных аномалий. Ложе О., соответствующее в структурно-тектонич. отношении понятию *талассократон*, отличается довольно широким распространением особого типа вулканизма, разломной тектоники, слабой сейсмичностью и медленными регионального характера отрицательными движениями земной коры. Геофизич. поля в пределах ложа О. большей частью имеют изометрич. очертания, преобладают положительные аномалии силы тяжести. Многие р-ны обладают полосчатым распределением магнитного поля.

Донные осадки. До недавнего времени знания о геол. возрасте, вещественном составе и истории формирования осадочного чехла О. ограничивались данными о самых верхних горизонтах слоя рыхлых осадков («первого» сейсмического слоя). Начиная с 1968 в результате систематич. глубоководного бурения, проводимого с корабля «Гломар Челленджер» (см. *Морская геология*), в ряде р-нов были достигнуты вулканич. породы «второго» («надбазальтового») слоя коры. На основе геол. исследований и сейсмич. зондирования установлено, что мощность уплотнённых осадков меняется от 2000-3000 и более м в при-материковых зонах О. до первых десятков м и даже до нуля на гребнях срединных океанич. хребтов, крутых склонах поднятий и уступах материкового склона.





В центр., удалённых от суши (пелагических) частях О. выявлено три широтных пояса макс. мощностей осадочного чехла (более 2000 м) — вдоль экватора, к С. от 40° с. ш. и к Ю. от 40° ю. ш. Стратиграфич. объем осадочной толщи увеличивается от срединных хребтов (плейстоцен — плиоцен) к краевым частям О. (до верхней юры). Более древние океанич. осадки бурением не обнаружены, но не исключена вероятность их нахождения в породах «второго» слоя (напр., в Тихом океане).

Среди донных осадков О. выделяются терригенные, биогенные (известковые, кремнистые), вулканогенные и осадки смешанного происхождения (полигенные), к к-рым относятся глубоководные красные глины (см. карту к стр. 304—305). Терригенные осадки тяготеют к подводным окраинам материков, периферии ложа О. и глубоководным желобам. Среди них распространены отложения мутьевых потоков — турбидиты. Характерна относит. обогащённость органич. веществом, разложение к-рого создаёт восстановительную обстановку и обуславливает серую окраску осадков. Известковые осадки наиболее распространены в тёплых и умеренных зонах О. (от 50° с. ш. до 50° ю. ш.); в пределах океанич. ложа они представлены фораминиферовыми и кокколито-фораминиферовыми отложениями, а на мелководьях — ракушечными и коралловыми отложениями. На глуб. более 4500-5000 м вследствие растворения CaCO_3 известковые осадки отсутствуют. Кремнистые осадки (радиоляриевые и диатомовые) образуют 3 пояса, соответствующих зонам высокой продуктивности фитопланктона, — два субполярных и один экваториальный. Красная глубоководная глина характерна для котловин с глуб. 4500 — 5000 и более м в зонах низкой биологич. продуктивности. В областях О., примы-

кающих к зонам активного субэвраль-ного вулканизма, формируются вулканич. осадки. Наибольшие площади дна совр. О. занимают карбонатные осадки (ок. 150 млн. км²), глубоководные красные глины (св. 110 млн. км²) и кремнистые илы (ок. 60 млн. км²). Совр. зональность распределения различных типов осадков, наблюдаемая в поверхностном слое, далеко не всегда выдерживается в более глубоких (древних) горизонтах. Материалы бурения свидетельствуют об изменении условий океанич. осадконакопления в прошлые геол. периоды.

Поступление эндогенного вещества на дно О. не ограничиваясь р-нами надводных вулканов. Оно отмечается близ срединных хребтов и крупных разломов. К ним приурочено образование металлоносных, а в нек-рых случаях — рудоносных (Красное м.) пластов с высокой концентрацией Fe (до 20-40 %), Mn, Co, Ni, Pb, Zn, Ag, Se, Hg и др. элементов. Другой тип океанич. рудообразования связан с осадочными процессами, ведущими к накоплению железомарганцевых конкреций. Они приурочены к поверхностному слою осадков, но иногда обнаруживаются и в глубоких горизонтах осадочной толщи.

Для океанич. осадков, в отличие от мор. отложений, характерна малая скорость накопления. Она не превышает 1 мм в 1000 лет для красных глубоководных глин, а для известковых и диатомовых осадков колеблется от 1 до 30 мм в 1000 лет. Макс. скорость отмечается у основания материкового склона в зоне накопления терригенных осадков (часто более 100 мм в 1000 лет).

Осн. масса материала океанич. осадков поступает с материков в виде взвесей и в растворённой форме. Количеств. распределение осадочного материала и типы осадков связаны с климатич., вертикальной, горизонтальной и циркумконтинент. зональностью, а также

с тектонич. режимом. Климатич. зональность и тектонич. режим определяют массу и состав терригенного и биогенного материала; вертикальная зональность — растворение карбонатов с глубиной и погребение материала на поднятиях; циркумконтинентальная зональность — образование ареалов терригенных осадков близ материков.

Отложения, близкие к океанич. осадкам, предполагаются в составе геосинклинальных толщ древних складчатых систем материков. Их образование вероятно в геол. формациях ранних стадий развития краевых геосинклиналей (напр., францисканская формация на Тихоокеанском побережье США), а также на океанич. островах (Тимор, Барбадос и др.).

Происхождение и геологическая история. Согласно совр. представлениям, воды О. — продукт дифференциации вещества мантии Земли. Имеются различные гипотезы о происхождении впадин О. и направленности их эволюции. По одной из них, впадины О. — более древние образования, чем материка; развитие земной коры и рельефа Земли идёт по пути постепенного сокращения О. и наращивания материков, переработки океанич. коры в материковую в пределах геосинклинальных поясов (гипотеза «континентализации»). Согласно противоположной точке зрения, впадины О. — сравнительно молодые образования, возникшие благодаря процессам преобразования материковой коры в океаническую (гипотеза «океанизации»). В 60-х гг. 20 в. приобрела большое число сторонников третья гипотеза — разрастания океанич. дна, или гипотеза «тектоники плит». Согласно этой гипотезе, вся земная кора состоит из ограниченного числа подвижных плит, границами к-рых служат срединные хребты и глубоководные желоба. В рифтовых зонах срединных хребтов про-

исходит подъём глубинного вещества, к-рое затем растекается в обе стороны и, постепенно остывая и уплотняясь, снова погружается в зонах глубоководных желобов. Предполагается, что этот процесс протекает с середины мезозоя и постепенно ведёт ко всё большему раздвижению противоположных бортов О. Ряд фактов подтверждает эту гипотезу, однако она ещё мало увязывается с огромным материалом, накопленным в ходе изучения геологии суши.

О. в виде совр. глубоководных бассейнов существуют, по крайней мере, с юрского периода, т. к. более древние породы на дне О. пока не обнаружены. В течение мела и кайнозоя происходило дальнейшее их углубление и развитие абиссального осадкообразования. Несомненным является недавнее наращивание окраин материков за счёт замыкания окраинных геосинклинальных бассейнов. Огромные мощности осадков в котловинах геосинклинальных морей свидетельствуют о древности О. При образовании крупных форм рельефа дна О. существ. роль играли вертикальные и горизонтальные движения земной коры (см. *Земля*).

III. Геохимия вод

Океанич. вода представляет собой раствор солей со средней концентрацией ок. 35 г./л. Всего в О. содержится $5 \cdot 10^{22}$ г растворённых солей. В их составе преобладают ионы Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl и SO_4^{2-} , составляющие 99 % от суммы солей. Мн. другие элементы содержатся в миллионных и миллиардных долях (табл. 2).

Состав солевой массы О. регулируется растворимостью, сносом осадков с материков, процессами обмена с атмосферой и осадками дна (в основном карбонатными и силикатными равновесиями), а также жизнедеятельностью морских организмов. Одна группа ионов (Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) не

образует в существенных кол-вах нерастворимых соединений и накапливается в океанских водах в значительно более высокой степени, чем в речных. Вторая группа ионов сравнительно быстро осаждается в виде труднорастворимых соединений. Так, в тропич. морях сильно нагретые поверхностные слои воды оказываются пересыщенными CaCO_3 , к-рый осаждается на дно как химич., так и биогенным путём. Также может осаждаться Ва в виде труднорастворимой соли BaSO_4 . Ионы нек-рых металлов — Ti, Mn, Zr и др. в результате гидролиза коагулируют и осаждаются в форме гидроокислов. Целый ряд микроэлементов мор. воды — Cu, Pb, Mo, Hg, Zn, U, Ag, редкие земли и др. осаждается путём адсорбции различными природными сорбентами — органич. веществом, гидроокислами железа и марганца, фосфатами кальция, силикатами.

Табл. 2. — Среднее содержание химических элементов в морской воде*

Элемент	%	Элемент	%
H	10,7	Y	$3 \cdot 10^{-8}$
He	$5 \cdot 10^{-10}$	Zr	$5 \cdot 10^{-9}$
Li	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Nb	$1 \cdot 10^{-9}$
Be	$6 \cdot 10^{-11}$	Mo	$1 \cdot 10^{-6}$
B	$4,6 \cdot 10^{-4}$	Ag	$3 \cdot 10^{-3}$
C	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Cd	$1 \cdot 10^{-8}$
N	$5 \cdot 10^{-5}$	In	$1 \cdot 10^{-9}$
O	85,8	Sn	$3 \cdot 10^{-7}$
F	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Sb	$5 \cdot 10^{-8}$
Ne	$1 \cdot 10^{-8}$	I	$6 \cdot 10^{-6}$
Na	1,035	Cs	$3,7 \cdot 10^{-8}$
Mg	0,1297	Ba	$2 \cdot 10^{-6}$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$	La	$2,9 \cdot 10^{-10}$
Si	$3 \cdot 10^{-4}$	Ce	$1,3 \cdot 10^{-10}$
P	$7 \cdot 10^{-6}$	Pr	$6 \cdot 10^{-11}$
S	0,089	Nd	$2,3 \cdot 10^{-11}$
Cl	1,93	Sm	$4,2 \cdot 10^{-11}$
K	0,038	Eu	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Ca	0,04	Gd	$6 \cdot 10^{-11}$
Sc	$4 \cdot 10^{-9}$	Dy	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Ti	$1 \cdot 10^{-7}$	Ho	$2,2 \cdot 10^{-11}$
V	$3 \cdot 10^{-7}$	Er	$6 \cdot 10^{-11}$

Элемент	%	Элемент	%
Cr	$2 \cdot 10^{-9}$	Fm	$1 \cdot 10^{-11}$
Mn	$2 \cdot 10^{-7}$	Yb	$5 \cdot 10^{-11}$
Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	Lu	$1 \cdot 10^{-11}$
Co	$5 \cdot 10^{-8}$	W	$1 \cdot 10^{-8}$
Ni	$2 \cdot 10^{-7}$	Au	$4 \cdot 10^{-10}$
Cu	$3 \cdot 10^{-7}$	Hg	$3 \cdot 10^{-9}$
Zn	$1 \cdot 10^{-6}$	Tl	$1 \cdot 10^{-9}$
Ga	$3 \cdot 10^{-9}$	Pb	$3 \cdot 10^{-9}$
Ge	$6 \cdot 10^{-9}$	Bi	$2 \cdot 10^{-8}$
As	$1 \cdot 10^{-7}$	Ra	$1 \cdot 10^{-14}$
Se	$1 \cdot 10^{-8}$	Ac	$2 \cdot 10^{-20}$
Br	$6,6 \cdot 10^{-3}$	Th	$1 \cdot 10^{-9}$
Kr	$3 \cdot 10^{-8}$	Pa	$5 \cdot 10^{-15}$
Rb	$2 \cdot 10^{-5}$	U	$3 \cdot 10^{-7}$
Sr	$8 \cdot 10^{-4}$		

* Солёность $S=35,00$ ‰ (г/кг), хлорность $Cl=19,375$ ‰.

Вследствие этого концентрации тяжёлых металлов в воде О. значительно ниже, чем это следует из растворимости их соединений. В целом О. — динамическая система, в к-рой кол-во поступающих веществ (речной сток, атм. пыль, продукты вулканизма) приблизительно равно кол-ву убывающих из неё (осаждение, вынос в атмосферу). Стационарное состояние О. определяется отношением массы каждого компонента, находящегося в данный момент в О., к его массе, прошедшей через О. Величина этого отношения зависит от среднего времени пребывания элемента в О. Для большинства элементов (кроме Na и Cl) оно мало по сравнению с длительностью существования О.

В воде О. растворены также различные газы, поступающие из атмосферы и формирующиеся в самой водной толще. Наибольшее значение имеет O_2 и CO_2 , определяющие жизнедеятельность в О. Содержится также ряд инертных (не принимающих участие в химич. реакциях) газов — N_2 , Ar, Kr, Xe; их растворимость находится в обратной зависимости от атомной массы. Содержание O_2 достигает максимума

(7-8 мл/л) в поверхностных слоях воды (до глуб. 100-150 м) и падает до 3,0-0,5 мл/л с увеличением глубины (слой кислородного минимума), а в некоторых — до нуля. Макс. содержание CO_2 напротив, приурочено к глубинным слоям воды. Растворимость углекислоты возрастает в холодных водах и уменьшается при нагревании. В связи с этим в зимние месяцы часть CO_2 переходит из атмосферы в океанич. воду, а летом — обратно. CO_2 принимает участие в химич. реакциях, в частности регулирует карбонатное равновесие. Воды, обогащенные CO_2 , агрессивны по отношению к CaCO_3 ; удаление CO_2 из воды при её нагревании способствует осаждению карбонатов. Велика роль CO_2 в фотосинтезе, в процессе которого образуется органич. вещество. В результате фотосинтеза в О. ежегодно образуется ок. 10^{17} г биомассы фитопланктона.

Фотосинтетич. деятельность фитопланктона определяет содержание газов, растворённых в поверхностных слоях воды (до глуб. 100-150 м), насыщая их кислородом и поглощая CO_2 . Помимо углерода, организмы извлекают такие элементы, как Si, Ca, Mg, K, Br, I, P, Na, а также ряд тяжёлых металлов, имеющих физиологич. значение, — V, Zn, Cu, Co, Ni и др. При отмирании организмов эти элементы частично поступают в осадок, где в соответств. условиях могут концентрироваться. В железомарганцевых конкрециях накапливаются также Cu, Zn, Ni, Co, Mo, Ag, Tl, Pb и др. элементы. Суммарное кол-во железомарганцевых конкреций оценивается в 10^{13} .

В геохимич. истории О. многие исследователи различают три стадии развития: начальную, переходную и современную. С начальной — гипотетической стадией, охватывающей догеологич. этап (приблизительно до 3,5 млрд. лет назад), связан вынос из недр Земли осн. массы воды и кислых продуктов дега-

зации (Cl, F, Br, I, S и др.), к-рые затем нейтрализовались, взаимодействуя с породами ложа О. Переходная стадия, охватывающая, вероятно, ок. 2 млрд. лет (3,5-1,7 млрд. лет назад), ознаменовалась возникновением и развитием жизни, появлением и постепенным ростом содержания фотосинтетического кислорода в атмосфере, окислением восстановленной серы и др. поливалентных элементов. Совр. стадия, начавшаяся, по-видимому, на рубеже раннего и позднего протерозоя (ок. 1,7 млрд. лет назад) и продолжающаяся до сих пор, характеризуется составом вод О. и газов атмосферы, близким к современному, стационарным режимом с кратковременными и ограниченными колебаниями солёности мор. воды в эпохи соленакопления (кембрий, девон, пермь). Под влиянием процессов, идущих в океанич. воде, формируются осадки дна. Океанич. вода проникает в эти осадки на заметную глубину. Захороненная вода океанич. осадков дна, её состав подвергаются изменению; см. также ст. *Геохимия*.

IV. Минеральные и энергетические ресурсы

О. служит источником богатых минеральных ресурсов. Они подразделяются на химич. элементы, растворённые в мор. воде: полезные ископаемые, содержащиеся под мор. дном, как в континентальных шельфах, так и за их пределами; полезные ископаемые на поверхности дна.

До 70-х гг. 20 в. из мор. воды извлекались преим. значит. кол-ва поваренной соли (ок. 8 млн. т в год), сернокислого натрия, хлористого магния, хлористого калия, брома. В условиях научно-технич. революции открываются перспективы существ, расширения состава извлекаемых химич. элементов.

Более 90 % общей стоимости минерального сырья, получаемого из О., дают нефть и газ. Общая нефтегазонос-

ная площадь в пределах шельфа оценивается в 13 млн. км² (ок. $\frac{1}{2}$ его площади). По ориентировочным оценкам, геол. запасы нефти в О. (до глуб. 305 м) определяются в 280 млрд. т, газа в 140 триллионов м³; потенц. запасы их в переводе на нефть оцениваются в 1410 млрд. т. До нач. 70-х гг. добыча нефти и газа ограничивалась глуб. 100-110 м и расстоянием от берега ок. 150 км. В ближайшей перспективе возможно расширение работ на более глубоких и удаленных от берега участках О. В 1970 добыча нефти в пределах шельфа составила 19,2 % общемировой. Отмечается тенденция к существ. расширению доли мор. промыслов в мировой добыче нефти. В 1973 добыча нефти и газа на мор. месторождениях велась в 25 странах, а поисково-разведочные работы в шельфовых зонах морей и О. — почти в 100 странах. Наиболее крупные р-ны добычи нефти и газа с мор. дна — Персидский и Мексиканский заливы. Начата пром. добыча нефти и газа со дна Северного м.

Шельф богат и поверхностными залежами, представленными многочисл. россыпями на дне, содержащими металлич. руды, а также неметаллич. ископаемыми. Важное значение среди них имеют титановые минералы — ильменит и рутил, а также циркон и монацит; наиболее крупные месторождения разрабатываются в Австралии (вост. побережье), где добывается св. 1 млн. т титановых минералов в год (1245 тыс. т в 1970, в т. ч. 877 тыс. т ильменита). Подобные россыпи распространены также вблизи побережий Индии, Шри-Ланка, Малайзии и др. Большое значение приобретает добыча олова (на шельфе, прилегающем к Малайзии, Индонезии, Таиланду, Вьетнаму и др. странам Азии), жел. руды (Япония, Ньюфаундленд в Канаде), самородной серы (Мексика), угля (Канада) и др.; в ряде мест обнаружены золото и платина (напр., у берегов Аляски

и Калифорнии в США), танталониобаты, магнетит, титано-магнетит, хромиты, алмазы. Последние разрабатываются у юго-зап. побережья Африки в Намибии. Широко распространены залежи фосфоритовых конкреций (вблизи берегов Мексики, Перу, Чили, ЮАР и др.).

На обширных площадях дна О. обнаружены богатые залежи железомарганцевых конкреций — своеобразных многокомпонентных руд, содержащих также никель, кобальт, медь; их потенциальные запасы оцениваются в неск. триллионов т; запасы марганца, никеля, кобальта в этих рудах, по оценкам, во много раз превышают разведанные запасы их на суше. В нек-рых странах предпринимаются эксперименты по пром. добыче конкреций с глубин до 4 тыс. м. В то же время исследования позволяют рассчитывать на обнаружение крупных залежей различных металлов в коренных породах, залегающих под дном О.

Кроме нефти и газа, важное потенциальное значение имеют др. виды энергетич. ресурсов. Для получения энергии из О. можно использовать силу волн, разность уровней, обусловленную приливами и отливами, или разницу темп-р на водной поверхности и на глубине. Мощность энергии приливов оценивается в 1 млрд. квт. Использование этой энергии находится в самой начальной стадии. Первая приливная электростанция (ПЭС) построена во Франции (1967) на берегу Ла Манша, в устье р. Ранс. В СССР сооружена опытная Кислогубская ПЭС (1968) на С. Кольского п-ова; проектируется стр-во более мощных ПЭС. Разрабатывают проекты ПЭС в Канаде, США, Великобритании. Попытки использования энергии волн не выходили за пределы экспериментов. Разрешение труднейшей задачи концентрации рассеянной энергии волн дало бы человечеству новый крупный источник

энергии. В отношении освоения термич. энергии О. наиболее благоприятны тропич. р-ны, где темп-ра воды на поверхности береговой зоны достигает 30 °С, а на глуб. 400-500 м — 8-10 °С. Строительство первой гидротермальной электростанции предпринято (1969) близ Абиджана (Берег Слоновой Кости).

О. — осн. хранитель тяжёлого водорода (*дейтерия*), к-рый при условии успешного разрешения проблемы управления термоядерной реакцией может стать неисчерпаемым источником энергии.

В. Гидрологический режим

Тепловой баланс О. Его главные составляющие: радиационный баланс (суммарная солнечная радиация минус обратное излучение О.); потеря тепла на испарение: турбулентный теплообмен между поверхностью О. и атмосферой и внутренний теплообмен (между поверхностью О. и нижележащими слоями). Кроме того, в общий тепловой баланс О. входят передача О. внутреннего тепла Земли, нагревание и охлаждение О. происходящими в нём химич. процессами, переход кинетич. энергии в тепловую и выделение тепла при конденсации водяных паров на поверхности О. Величина их крайне незначительная (каждая из них менее одной тысячной доли солнечной радиации). Поэтому при рассмотрении общего теплового баланса О. они обычно не учитываются. В табл. 3 приведены ср. значения осн. составляющих теплового баланса О. в $\text{ккал}/\text{см}^2/\text{год}$ по широтным поясам.

Суммарная радиация увеличивается от высоких широт к низким, имея максимум ок. 20° с. ш. и 20° ю. ш., что объясняется малой облачностью в этих областях, характеризующихся высоким давлением атмосферы. Наибольшая затрата тепла на испарение отмечается также в р-нах высокого атм. давления. Турбулентный теплообмен в тропич. и умеренных ши-

ротах меньше др. осн. составляющих теплового баланса.

Табл. 3. — Средние значения основных составляющих теплового баланса

(по М.И. Будыко)

Широта	Суммарная радиация	Радиационный баланс	Потеря тепла на испарение	Турбулентный теплообмен	Внутренний теплообмен
70-60° с. ш.	69	23	33	16	-26
60-50	68	29	39	16	-26
50-40	90	51	53	14	-16
40-30	126	83	86	13	-16
30-20	156	113	105	9	-1
20-10	164	119	99	6	14
10-0	157	115	80	4	31
0-10° ю. ш.	160	115	84	4	27
10-20	160	113	104	5	4
20-30	149	101	100	7	-5
30—40	128	82	80	9	-7
40-50	93	57	55	9	-7
50-60	67	28	31	8	-11
70° с. ш.—	127	82	74	8	0
60° ю. ш.					

Наращение его с широтой связано с увеличением разности температур воды и воздуха. О. поглощает тепло в поясе 30° с. ш.— 30° ю. ш. и постепенно отдаёт его атмосфере в более высоких широтах. Это важный фактор смягчения климата умеренных и полярных широт в холодную половину года. В результате испарения и турбулентного теплообмена с поверхности О. атмосфере передаётся $82 \text{ ккал}/\text{см}^2/\text{год}$, в то время как с поверхности суши—только $49 \text{ ккал}/\text{см}^2/\text{год}$. Отсюда следует, что О. служит главным фактором в формировании климата и погоды на Земле (см. также *Морской климат*). Неравномерное поступление солнечного тепла на поверхность О. и изменчивость атм. процессов оказывают непосредственное влияние на темп-ру, солёность и др. характеристики О.

Водный баланс О. складывается из расхода воды при испарении с его поверхности и поступления её за счёт осадков и речного стока (табл. 4).

Табл. 4. — Водный баланс
(по М.И. Львовичу)

Элементы баланса	Годовой объем, км ³	Годовой слой, мм
Осадки	411000	1140
Приток речных вод	41000	111
Испарение	452000	1251

Соотношение составляющих водного баланса определяет режим и изменения солёности вод О. Годовые суммы составляющих водного баланса (в см слоя воды) для различных широт даны в табл. 5.

Табл. 5. — Годовые суммы
составляющих водного баланса
(по Л.И. Зубенку)

Широта	Испарение	Осадки	Материковый сток
60-50° с. ш.	105,0	57,4	47,6
50-40	114,0	86,3	27,7
40-30	96,2	121,2	25,0
30-20	81,5	141,1	59,6
20-10	124,7	148,8	24,1
10-0	193,0	127,0	66,0
0—10° ю. ш.	119,3	134,2	14,9
10-20	98,6	162,1	63,5
20-30	83,5	144,2	60,7
30-40	87,5	128,4	40,9
40-50	105,6	95,1	10,5
50-60	91,5	62,2	29,3
60° с. ш. —	112,7	102,4	10,3
60° ю. ш.			

Материковая составляющая баланса имеет значение лишь в прибрежных р-нах О. В открытом О. определяющим является соотношение осадков и испарения. В Сев. полушарии испарение равно 111,9 см/год, осадки—116,7 см/год, в Южном — 113,0 см/год и 91,6 см/год соответственно. В умеренных и полярных широтах, кроме того, большое значение в водном балансе имеют приход

и расход пресной воды при таянии и образовании льдов.

Температура. Верхним тонким слоем воды толщиной в 1 см поглощается 94 % поступающей на поверхность О. солнечной энергии. Вследствие перемешивания происходит передача тепла всей толще воды О. Различия теплового баланса определяют региональные и зональные особенности распределения темп-ры. что можно проследить по данным табл. 6.

Среднегодовая темп-ра поверхностных вод О. равна 17,5 °С, в то время как темп-ра воздуха над О. равна 14,4 °С.

При этом в Сев. полушарии темп-ра воды выше, чем в Южном (за счёт влияния материков). Термич. экватор (линия наибольших темп-р) располагается к С. от экватора. Здесь среднегодовая темп-ра достигает 28 °С, в замкнутых тропич. морях 32 °С. По мере удаления от экватора к полюсам она постепенно понижается до —1,5 —1,9 °С в полярных р-нах. Распределение темп-ры на поверхности и в верхнем слое О. происходит, в общем, зонально, однако в умеренных широтах под влиянием тёплых и холодных течений темп-ра воды в вост. части О. на 5-8 °С выше, чем в зап., а в субтропич. широтах, наоборот, на В. на 5-10 °С ниже, чем на З. Сезонные колебания темп-ры наблюдаются до глуб. 100-150 м. На поверхности О. их величина изменяется от 1 °С и менее у экватора до 10 °С и более в умеренных и субтропич. широтах. На больших глубинах О. распределение темп-ры определяется глубинной циркуляцией, переносимой воды, погружившиеся с поверхности. Чем в более высоких широтах происходит погружение воды, тем большие глубины они занимают (вследствие большей плотности) и тем более низкие темп-ры они имеют. В соответствии с этим темп-ра с глубиной понижается и в придонном слое составляет

Табл. 6. — Средняя температура воды на поверхности океана

Широта	70°-60° с. ш.	60-50	50-40	40-30	30-20	20-10	10-0	0°-10° ю. ш.	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	70° с. ш. — 60° ю. ш.
Температура, °C	2,9	6,1	11,2	19,1	23,6	26,4	27,3	26,7	25,2	22,1	17,1	9,8	3,1	19,32

1,4-1,8 °C, а в полярных областях ниже 0 °C. Однако понижение темп-ры с глубиной не везде происходит равномерно. Существенные изменения темп-ры наблюдаются только до глуб. 1000 м (в разных р-нах от 200 до 2000 м). В открытых р-нах О., кроме полярных областей, темп-ра заметно изменяется от поверхности до глуб. 300-400 м, а затем до 1500 м изменения весьма незначительны (на глуб. 400-450 м — 10-12 °C, на 1000 м — 3-7 °C, на 2000 м — 2,5-3 °C), с 1500 м темп-ра почти не изменяется. В умеренных и полярных широтах понижение темп-ры нарушается в нек-рых случаях проникновением тёплых или холодных вод в глубинных течениях. Во впадинах, глубина к-рых более 7 тыс. м, темп-ра не понижается, а, наоборот, повышается ко дну на неск. десятых долей градуса под влиянием адиабатических процессов.

Солёность. В зависимости от соотношения составляющих водного баланса солёность в отд. р-нах меняется почти от 0 (близ устьев крупных рек) до 39-42 ‰ (в тропич. морях — Красное м., Персидский зал., Средиземное м.). Широтная зональность в распределении солёности на поверхности О. нарушается также под влиянием течений, образования и таяния льда. В табл. 7 приведены

ср. величины солёности на поверхности О. для различных широт. В Сев. полушарии солёность ниже, чем в Южном. Наибольшие величины её в открытом океане отмечаются в тропич. широтах Атлант. ок., где она достигает 37,25 ‰. В полярных областях солёность падает до 31,4 ‰ на С. и 33,93 ‰ на Ю., у экватора — до 32-34 ‰. Сезонные колебания её наблюдаются до глуб. 100-150 м, наиболее резко — в слое 10-25 м (превышают 2-3 ‰). Ниже глуб. 150 м распределение солёности, так же как темп-ры, определяется глубинной циркуляцией и меняется слабо (от 34,6 до 34,9 ‰); между 40° с. ш. — 40° ю. ш. на глуб. 400-800 м отмечается слой минимума (34,0-34,5 ‰), связанный с распространением погружившихся с поверхности субполярных вод.

Циркуляция вод О. обуславливается целым рядом факторов (см. *Морские течения*). Под влиянием атмосферной циркуляции поверхностные течения до глуб. 150-200 м образуют антициклональные круговороты в субтропич. и тропич. широтах и циклональные — в умеренных и высоких широтах. Первые из них образуются в тропич. широтах мощными потоками пассатных течений, развивающихся под влиянием сев.-вост. и юго-вост. пассатов. Эти течения пере-

Табл. 7. — Средняя величина солёности на поверхности океана

Широта	80°-60° с. ш.	60-50	50-40	40-30	30-20	20-10	10-0	0°-10° ю. ш.	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	70° с. ш. — 60° ю. ш.
Солёность, ‰	32,87	33,03	33,91	35,30	35,71	34,95	34,58	35,16	35,52	35,71	35,25	34,34	33,95	34,89

секают О. с В. на З. У вост. берегов материков они отклоняются к С. и Ю. соответственно в Сев. и Юж. полушариях и движутся вдоль материков приблизительно до широт 40–45°. Здесь под влиянием зап. ветров поверхностные течения отклоняются на В. и вновь пересекают О., образуя в Юж. полушарии непрерывный поток поверхностных вод — течение Западных Ветров, а в Сев. полушарии — мощные Северо-Атлантическое и Северо-Тихоокеанское течения. У зап. берегов материков от вост. поверхностных течений отклоняются ветви в сторону экватора, где они сливаются с пассатными течениями и замыкают субтропич. антициклональные круговороты (см. карты на стр. 328—329). В Сев. полушарии восточные поверхностные течения отклоняются в более высокие широты, отделяя ветви в зап. направлении. Эти ветви соединяются с поверхностными течениями, следующими из высоких широт в умеренные вдоль вост. берегов материков и замыкающими циклональные круговороты. В высоких юж. широтах близ Антарктиды существует течение, направленное с В. на З., между ним и вост. течением умеренных широт также образуются циклональные круговороты, обусловленные общей циклональной циркуляцией атмосферы в этих широтах. Системы течений Сев. и Юж. полушарий у экватора разделяются зоной межпассатных (экваториальных) противотечений (см. *Межпассатные противотечения*), движущихся с З. на В. Межпассатные противотечения имеют сезонный характер и только в Тихом ок. существуют круглый год. В муссонных областях О. течения меняются по сезонам (сев. часть Индийского ок. и сев.-зап. часть Тихого ок.). Перенос в указанных системах циркуляций вод из низких широт в высокие и из высоких в низкие определяет наличие в О. тёплых и холодных течений, отличающихся по своим

температурам от окружающих вод. Особенно ярко выражены системы тёплых течений *Гольфстрим* и *Курисио* в сев. частях Атлант. и Тихого оканов и холодные течения Лабрадорское, Бенгельское, Курильское, Перуанское и др. На глуб. более 150–200 м циркуляция вод определяется гл. обр. разностями плотностей воды в толще О. Последние создаются тем, что погружающиеся с поверхности О. в зонах сходимости течений (конвергенции зона) и в результате зимнего охлаждения и сползания по материковому склону воды обладают различными температурными и солёностными характеристиками, соответствующими географич. широте места их погружения. На глуб. до 1000–1500 м погружившиеся воды совершают, по-видимому, циркуляцию, подобную поверхностной. Но в ряде р-нов на эту циркуляцию накладываются мощные противотечения (напр., подповерхностные течения Ломоносова и Кромвелла, к-рые развиваются в экваториальных широтах Атлант. и Тихого океанов). На больших глубинах в направлении течений преобладает меридиональная составляющая, что обуславливает водообмен между сев. и юж. частями О. Глубинные воды возвращаются на поверхность О. в зонах расхождения поверхностных течений (см. *Дивергенция морских вод*) и в областях сгона поверхностных вод, таких как циклональные круговороты. Т. о. происходит постоянное обновление вод на всех глубинах О. и перенос их гидрологич. и гидрохимич. характеристик от поверхности ко дну и обратно.

Волны. Помимо горизонтального и вертикального движений масс воды, для динамич. состояния О. характерны волновые движения, вызываемые ветром, приливами и землетрясениями (см. *Волны морские*). Ветровые волны наблюдаются только в верхнем слое О. до глуб. в среднем 50–60 м, их выс.

12-13 м и более. Преобладающая выс. океанских волн в умеренных широтах ок. 4 м, в тропич. — 1,5 м. Приливные и сейсмич., т. н. *цунами*, волны охватывают всю толщу воды О. Приливные волны существуют в О. постоянно. В О. наблюдаются также внутр. волны, возникающие на поверхности раздела слоёв воды с различной плотностью. Высота внутр. волн достигает неск. десятков м. Если верхний слой тонок и разница плотностей этого слоя и нижележащего слоя велика, то создаётся явление «мёртвой воды», затрудняющей плавание, особенно парусных судов.

Приливы. Исключит. роль в режиме О. играют приливные явления (см. *Приливы*) в виде регулярных, почти периодич. колебаний уровня воды, а также в виде приливных течений. Преобладают приливы полусуточного периода. Величина их в открытом О. не более 1 м, но у берегов достигает 3-6 м. Большие величины приливов характерны для побережий океанских заливов и окраинных морей: в зал. Фанди (Атлантич. побережье Канады) до 18 м. В нек-рых р-нах (зап. часть Мексиканского зал., Яванское м. и др.) приливы суточные, величина их до 5,9 м (Охотское м.). В др. р-нах наблюдаются смешанные приливы (неправильные полусуточные или суточные) выс. до 12,9 м (Пенжинский зал. Охотского м.). Приливные течения имеют особенно большое значение в узкостях, где могут достигать больших скоростей (св. 7 м/сек).

Перемешивание. Воды О. подвергаются перемешиванию, посредством к-рого происходит передача от слоя к слою гидрологич. и гидрохимич. характеристик и их выравнивание. Процессы эти действуют как в вертикальном, так и в горизонтальном (боковое перемешивание) направлениях. Перемешивание делится на типы: молекулярное и турбулентное, в к-ром вы-

деляются разновидности — фрикционное (вызванное силой трения слоёв при их движении относительно друг друга) и конвективное. Фрикционное перемешивание проявляется гл. обр. в форме ветрового и приливного. Ветровое перемешивание проникает на глубину распространения ветровых волн, приливное охватывает всю толщу воды до дна О. В отличие от ветрового перемешивания, развивающегося эпизодически, приливное перемешивание осуществляется с более или менее правильной периодичностью. Конвективное, или плотностное, перемешивание связано с нарушением плотностной стратификации слоёв воды при увеличении плотности вышележащего или уменьшении плотности нижележащего слоя, что обусловливается понижением темп-ры и повышением солёности в первом случае или повышением темп-ры во втором случае. Наиболее важное значение имеет конвекция, развивающаяся при зимнем охлаждении поверхности О. (зимняя вертикальная циркуляция), когда она охватывает мощный слой воды и в отдельных замкнутых морях с большой солёностью воды распространяется до дна (Красное м., Средиземное м.). При перемешивании вод различных темп-р и солёностей происходит увеличение плотности смеси, что весьма важно для режима О. При этом осн. значение имеют разности темп-р и их абс. значения. Чем ниже темп-ра вод и чем больше их температурные различия, тем больше уплотнение и тем большие глубины охватываются перемешиванием. В результате уплотнения при перемешивании в зонах сходимости поверхности течений с различными температурными и солёностными характеристиками происходит погружение поверхностных вод на глубины О.

Значение перемешивания в жизни О. огромно. Благодаря ему солнечное теп-

ло, поглощаемое тонким поверхностным слоем, распространяется в глубину, выравнивается солёность мор. вод, глубинные и придонные воды получают кислород, а поверхностные обогащаются питательными (биогенными) веществами, накапливающимися в глубинных водах. Р-ны О. с небольшими глубинами и интенсивным перемешиванием наиболее богаты в промысловом отношении (моря Баренцево, Северное, Азовское, р-н о. Ньюфаундленд и др.).

Уровень О., особенно у берегов, непрерывно колеблется под влиянием приливов, изменений атм. давления, берегового стока, плотности мор. воды и сгонно-нагонных ветров. Соответственно колебания уровня имеют периодич. и непериодич. характер. Периодич. колебания, связанные с приливами, имеют полусуточный или суточный период и достигают большой величины. Изменения уровня, вызванные изменениями атм. давления и др. длительно действующими факторами, носят сезонный характер. В нек-рых замкнутых морях (Чёрное, Азовское, Балтийское) эти колебания превышают приливные. Непериодич. изменения уровня вызываются сгонно-нагонными ветрами и имеют величину 1-3 м. В сочетании с приливным поднятием уровня нагонный уровень может достигать большой высоты и иногда приводит к катастрофич. наводнениям на берегах О. (напр., наводнения на берегах Северного м.). Существуют также вековые колебания уровня О., связанные с колебательными движениями земной коры и колебаниями объема Мирового ок.

Лёд в О. образуется в высоких и умеренных широтах (см. также *Морской лёд*). В высоких широтах, вследствие малого кол-ва солнечного тепла, льды сохраняются по неск. лет. Эти многолетние льды (*нак*) выносятся течениями и ветрами в умеренные ши-

роты, где тают. Наибольшей толщины (3-5 м) пак достигает в Арктике. В умеренных широтах образуется однолетний лёд, гл. обр. в морях с суровыми зимними условиями. Кроме мор. льдов, в О. встречаются огромные массы материковых льдов — айсберги, отрывающиеся гл. обр. от ледников Антарктиды, Гренландии, Шпицбергена и нек-рых др. полярных островов. Наиболее распространены они в Антарктике и сев.-зап. части Атлантич. ок.

Цвет и прозрачность воды О. определяются её избирательной способностью поглощать и рассеивать световые лучи и зависят от условий освещения поверхности О., изменения спектрального состава и ослабления светового потока. При большой прозрачности вода приобретает интенсивный синий цвет, к-рый характерен для открытого О. При наличии значит. кол-ва взвешенных частиц, сильно рассеивающих свет, вода имеет сине-зелёный или зелёный цвет, характерный для прибрежных р-нов и нек-рых замкнутых морей. В местах впадения крупных рек, несущих большое кол-во взвешенных частиц, цвет воды принимает жёлтые и коричневые оттенки. Макс. величина относит. прозрачности (66 м), определяемая по глубине исчезновения белого диска диаметром 30 см, отмечена в Саргассовом м. (Атлантич. ок.); в Индийском ок. она составляет 40-50 м, в Тихом ок. 59 м. В общем, в открытой части О. прозрачность уменьшается от экватора к полюсам, но и в полярных р-нах она может быть значительной. Особое явление, распространённое по всему О., представляет собой *свечение моря*.

Зональность. Распределение энергии Солнца в О. неоднородно и подчиняется закону зональности.

Широтная зональность охватывает слой воды толщиной 150-200 м. В соответствии с этим в О., как и на суше,

выделяются полярные, субполярные, умеренные, субтропич., тропич. и экваториальные пояса (см. *Пояса физико-географические*). Границы между ними во многих случаях отчётливо выражены в виде фронтов (зон конвергенции), на к-рых резко меняются свойства и динамика вод, напр. фронт Куроиси в Тихом ок. и фронт Гольфстрима в Атлант. ок., Антарктич. фронт, юж. субтропич. фронт.

Вертикальная зональность проявляется в последовательной смене поверхностных, подповерхностных, промежуточных, глубинных и придонных водных масс. Поверхностные водные массы отличаются наиболее интенсивным развитием процессов, обусловленных активным обменом энергии и вещества с атмосферой. Толщина их в среднем 150-200 м. Подповерхностные водные массы располагаются на глуб. 200-500 м и в низких и умеренных широтах характеризуются повышенной солёностью, а в низких широтах — повышенной темп-рой. Промежуточные водные массы довольно сильно отличаются от выше- и нижележащих вод: в полярных широтах — своей повышенной темп-рой, а в умеренных и тропич. — пониженной солёностью и минимальным содержанием кислорода. Нижняя граница их располагается в разных частях О. на глуб. от 1000 до 1500 м.

Глубинные водные массы получили наибольшее развитие по вертикали. Нижняя их граница прослеживается на глуб. 3000-3500 м. При большой однородности свойств глубинных вод в О. выделяются 4-5 различных типов вод, отличающихся друг от друга особенностями формирования и гл. обр. солёностными и кислородными характеристиками.

Придонные водные массы занимают наиболее глубокие части О., перемещаясь от р-нов полюсов по котловинам и соединяющим их подводным пони-

жениям. В среднем толщина придонных вод 1000-1500 м, в глубоководных желобах (впадинах) — более 6000 м. Наибольшее распространение в О. имеют придонные антарктич. воды, обладающие низкой темп-рой и относительно богатые кислородом. В Атлант. ок. они распространяются вплоть до 40° с. ш., в Тихом ок. вплоть до экватора, а местами до 10-20° с. ш.

VI. Растительный и животный мир

Живые организмы населяют О. от поверхности до наибольших глубин (см. *Морская растительность, Морская фауна*). По типам местообитаний различают пелагические организмы, населяющие толщу воды (пассивно плавающие — *планктон* и активно плавающие — *нектон*), и организмы, населяющие дно О. (*бентос*). Из растительных организмов только бактерии и некоторые низшие грибы встречаются в О. повсеместно. Бактерии играют большую роль в биологич., химич. и геологич. процессах в О. Они участвуют в круговороте веществ, обуславливают окислительно-восстановительные процессы, усваивают содержащиеся в воде и донных осадках органич. вещества, к-рые т. о. становятся пригодными для использования животными, и т. д. Остальные растит. организмы населяют только верхний освещённый слой О. (гл. обр. до глуб. ок. 50-100 м), в к-ром может осуществляться фотосинтез. Фотосинтезирующие растения создают в О. первичную продукцию, за счёт к-рой существует всё остальное население О. (см. *Биологическая продуктивность*). В О. обитает ок. 10 тыс. видов растений. В фитопланктоне преобладают диатомовые водоросли, перидинии и кокколитофорида из жгутиковых. Донные растения (фитобентос) включают гл. обр. диатомовые, зелёные, бурые и красные водоросли, а также неск. видов травянистых цветковых растений (напр., зостера).

Животный мир О. ещё более разнообразен. В О. обитают представители почти всех классов совр. свободнотживущих животных, а мн. классы известны только из О. Фауна О. включает более 160 тыс. видов: ок. 15 тыс. простейших (гл. обр. радиолярии, фораминиферы, инфузории), 5 тыс. губок, ок. 9 тыс. кишечнополостных, более 7 тыс. различных червей, 80 тыс. моллюсков, более 20 тыс. ракообразных, 6 тыс. иглокожих и менее многочисл. представителей ряда др. групп беспозвоночных (мшанок, брахиопод, погонофор, оболочниковых и нек-рых др.), ок. 16 тыс. рыб. Из позвоночных животных в О., кроме рыб, обитают нек-рые черепахи и змеи (ок. 50 видов) и более 100 видов млекопитающих, гл. обр. китообразных и ластоногих. Постоянно связана с О. жизнь нек-рых птиц (пингинов, альбатросов, чаек и др. — ок. 240 видов).

Наибольшее видовое разнообразие животных характерно для тропич. р-нов. Донная фауна особенно разнообразна на мелководных коралловых рифах. По мере увеличения глубины разнообразие жизни в О. убывает. На самых больших глубинах (более 9000-10000 м) обитают лишь бактерии и неск. десятков видов беспозвоночных животных.

Количественное развитие жизни очень различно в разных р-нах О. Кол-во фитопланктона зависит от обилия в поверхностных слоях биогенных элементов, гл. обр. соединений азота, фосфора, кремния. Поскольку этими веществами богаты глубинные воды О., для развития фитопланктона особенно благоприятны р-ны интенсивной вертикальной циркуляции и подъёма глубинных вод. К таким р-нам относятся зоны фронтов, т. е. соприкосновения холодных и теплых течений (напр., Гольфстрима и Лабрадорского, Куроиси и Ояиси), зоны дивергенций (напр., экваториальная), р-ны постоянных сгонных ветров

вблизи берегов и др. В р-нах, богатых фитопланктоном, наиболее велико и кол-во питающегося им зоопланктона и нектонных животных, к-рые поедают зоопланктон.

Наибольшее количеств. развитие донного населения свойственно прибрежным мелководным р-нам умеренных областей О. (до неск. десятков кг фито- и зообентоса на 1 м² дна). Донное население больших глубин существует за счёт органич. остатков, оседающих из поверхностных слоёв и сносимых с прибрежных мелководий. Поэтому более богаты жизнью глубины вблизи материков и в р-нах наиболее обильного развития жизни в поверхностных слоях. Обширные пространства удалённых от берегов тропич. р-нов О. (олиготрофные области) бедны жизнью как в пелагиали, так и на дне.

Условия существования в О. неоднородны на разных глубинах. С глубиной быстро уменьшается освещённость, понижается темп-ра, возрастает гидростатич. давление, уменьшается кол-во пищи и т. д. Всё это обуславливает существование в О. вертикальной биол. зональности (см. рис.).



По распределению жизни на дне О. выделяют след. зоны: литораль (приливо-отливная зона), сублитораль (до 200 м), нижнюю её часть иногда выделяют в качестве особой зоны — элиторали, батталь (до 2500-3000 м), абиссаль (до 6000 м), ультраабиссаль, или хадаль (глубже 6000 м). Пограничные между

этими зонами глубины выделяют как переходные горизонты. Вертикальная зональность населения толщи воды О. выражена менее чётко вследствие способности мн. пелагических животных совершать значит. вертикальные миграции. Обычно различают: поверхностную зону, или эпипелагиаль (до 150-200 м), переходную, или мезопелагиаль (до 750-1000 м), и глубоководную. Последняя подразделяется на батипелагиаль (до 2500-3000 м), абиссопелагиаль (до 6000 м) и ультраабиссаль (глубже 6000 м). О географич. распределении жизни в О. см. *Зоогеографическое районирование*.

Известковые и кремнёвые скелеты организмов — важнейший компонент донных осадков О. Мн. морские организмы служат объектом промысла и используются в качестве пищи или технич. сырья.

VII. Биологические ресурсы

О.—источник крупных биологич. ресурсов. Он даёт 12-15 % белков животного происхождения и 3-4 % животных жиров общемирового потребления. Мировой улов рыбы и др. морепродуктов (кроме млекопитающих) в 1971 составил 59,9 млн. *т* (в 1965—45,6, в 1970—60,6 млн. *т*). На моря и океаны приходится св. $\frac{4}{5}$ общего мирового улова. Активное рыболовство охватывает всё новые р-ны О. До 1939 св. 33 % мирового улова падало на зону к С. от 20° с. ш., в 1970 она дала только 40 %. В 1971 на Тихий ок. приходилось 56 % улова, на Атлант. ок. — 39 % и на Индийский ок. — 5 %. Наибольший уд. вес в промысле мор. продуктов имеет рыба — ок. 90 %, на различных моллюсков приходится ок. 5 %, на ракообразных ок. 3 %, на водные растения ок. 1,5 %. Предметом промысла служат также мор. млекопитающие (киты, тюлени и др.), вылов к-рых в 1970 превысил 540 тыс. *т*. Мировой морской промысел охватывает около

25 % акватории О., осн. промысловые районы расположены в пределах шельфа. В 1971 наибольшие уловы имели (в млн. *т*): Перу 10,6 (в 1972-73 добыча упала); Япония 9,9; СССР 7,3; Норвегия 3,1; США 2,8; Индия 1,8; Таиланд 1,6; Испания 1,5; Дания 1,4; Канада 1,3; Индонезия 1,25; ЮАР 1,1; Исландия 0,7. В связи с быстрым ростом освоения биологич. ресурсов О. и применением мощной техники возникла опасность, что нерегулируемое и нерациональное использование биологических ресурсов О. приведёт к уменьшению их запасов или к невосстановимым потерям. В связи с необходимостью наиболее рационального освоения ресурсов животного и растит. мира О. встал вопрос о междунар. сотрудничестве в этой области, в частности об охране тех или иных обитателей О. Всё большую роль призвано играть осуществление искусств. воспроизводства наиболее ценных пород мор. животных и растений.

VIII. История развития знаний об океане

Первые сведения об О. накапливались параллельно с расширением геогр. познаний о Земле. Уже в глубокой древности финикийцы, египтяне, греки, китайцы и др. народы, населяющие берега О., имели правильное представление о нек-рых наблюдаемых в нём явлениях. Аристотель высказал мысль о единстве Мирового ок., указывал на существование течений в проливах Керченском, Босфоре, Дарданеллах. Дальнейшее развитие знаний об О. связано с крупными геогр. открытиями кон. 15 — нач. 16 вв., в первую очередь с именами Васко да Гама, Колумба, Магеллана. После эпохи Великих географич. открытий началось быстрое развитие изучения О. В 1650 голл. географ Б. Варениус впервые предложил выделить пять океанов: Тихий, Атлантический, Индийский, Северный Ледовитый и Южный Ледовитый. В 1845

Лондонское геогр. общество подтвердило то же деление. В последующем некоторые учёные (О. Крюммель, Германия, 1878; Ю.М. Шокальский, Россия, 1917) предложили выделить только 3 океана: Тихий, Атлантический и Индийский, считая Сев. Ледовитый морем Атлант. ок. Комплексное изучение Арктич. бассейна привело к тому, что в 1935 в Сов. Союзе было узаконено выделение Сев. Ледовитого ок. как самостоятельного.

В 1664 А. Кирхер (Германия) составил первую карту мор. течений, основанную на результатах наблюдений мореплавателей. В 1725 Л. Марсильи (Италия) дал первое описание грунтов дна как осадочных пород, выполнил ряд измерений темп-ры воды на различных глубинах в Средиземном м. В 1749 капитан Эллис впервые измерил темп-ру на больших глубинах (до 1630 м) у сев.-зап. берегов Африки. В 1770 Б. Франклин (Великобритания) составил первую карту Гольфстрима, обосновал главную причину образования морских течений (ветер). Огромное значение имело создание в 1687 И. Ньютоном (Великобритания) теории приливов в О., развитой в 1740 Д. Бернулли (Швейцария) и в 1799–1825 П.С. Лапласом (Франция). В это же время начала разрабатываться теория волн (Ньютон, 1726; Лаплас, 1776; Лагранж, 1786; Герстнер, 1802, и др.).

В нач. 19 в. важное значение имели: изобретение рус. учёными Э. Ленцем и Е. Парротом батометра и глубомера, а также их опыты (1832), показывающие влияние давления на темп-ру воды: изобретение в 1854 Дж. М. Бруком (США) *лота* с отделяющимся грузом и *драги* для сбора образцов грунта и донных животных.

Огромную роль сыграла первая рус. кругосветная экспедиция И.Ф. Крузенштерна и Ю.Ф. Лисянского на корветах «Надежда» и «Нева» (1803–06), во время к-рой проводились измере-

ния темп-ры воды на больших глубинах О., наблюдения над уд. весом, течениями, цветом воды, биологич. исследования и измерения глубин. Не меньшее значение имели плавания на корвете «Предприятие» (1823–26) с участием Э. Ленца, положившего начало точным измерениям в О., и на «Бигле» с участием Ч. Дарвина (Великобритания), к-рым были выполнены широкие биологич. исследования. Особо следует упомянуть об экспедиции Ф.Ф. Беллинсгаузена и М.П. Лазарева в 1819–21 на корветах «Восток» и «Мирный», открывшей берега Антарктиды и внёсшей большой вклад в изучение антарктич. льдов (их классификация и физико-химич. свойства). К этому же периоду относится организация первых береговых пунктов наблюдений: большое значение имело изобретение в 1839 рус. мореплавателем Ф.П. Литке приливомера для измерения уровня моря и установка его на берегах Сев. Ледовитого и Тихого океанов. В 1819 Марсе (Франция) установил темп-ру воды наибольшей плотности, а в 1837 С. Дёпре (Бельгия) определил также точку замерзания и показал, что обе темп-ры зависят от солёности воды. В 1842 Дж. Эри (Великобритания) разработал теорию приливов. В 1862 У. Фруд (Великобритания) провёл многочисл. исследования морских волн с помощью предложенной им вехи (веха Фруда). В 1840–50 М.Ф. Мори (США) составил несколько карт течений для издаваемых им лоций. В 1845 Э. Ленц предложил первую схему вертикальной циркуляции вод океана. В 50-х гг. 19 в. М.Ф. Мори построил первую карту рельефа дна сев. части Атлант. ок., в 1872 Дж. Приствич (Великобритания) дал первую характеристику температурной стратификации океанов. В 1865 Г. Форххаммер (Дания) установил постоянство химич. состава мор. воды. В 1868–70 У.Б. Карпентер и У. Томсон (Великобритания) прове-

ли опыты по химич. анализу вод океана и анализу содержащихся в них газов. В этот период началось науч. изучение населяющих О. живых организмов, было установлено, что они обитают не только в поверхностном слое воды, но и в её толще. В 1851 Д.В. Бaley (США) установил, что органич. часть грунта состоит из остатков отмерших организмов (диатомовых, радиолярий и др.).

В 1872-76 состоялась первая океанографич. экспедиция на судне «Челленджер», положившая начало специальным океанографич. экспедициям, созданию новых технич. средств и методов наблюдений. В 1872-82 Дитмар (Великобритания) по данным экспедиции на «Челленджере» подтвердил постоянство химич. состава вод О. и преобладание в нём хлоридов. В 1902 М. Кнудсен (Дания) разработал метод определения солёности воды по содержанию в ней хлора, а также таблицы солёности и плотности воды. В кон. 19 — нач. 20 вв. организуются междунар. и нац. океанографич. учреждения и сети береговых станций. Созданный в 1902 Междунар. совет по изучению моря ввёл унификацию методик океанографич. измерений, стандартные горизонты и разрезы для повторных наблюдений в О.

После экспедиций «Челленджера» в О. были выполнены многие науч. плавания, в т. ч. С.О. Макарова на «Витязе» (Россия, 1886-89), А. Агассиса на «Альбатросе» (США, 1888-1905), на «Метеоре» (Германия, 1925-27), «Мансю» (Япония, 1925-28), «Дисковери II» (Великобритания, 1929-39) и др. Начались систематич. работы в отдельных р-нах О. (Гольфстрим, Куроисио, Антарктида, Сев. Ледовитый ок. и др.). В СССР осн. внимание уделялось изучению прилегающих морей. К кон. 30-х гг. 20 в. они стали наиболее изученными р-нами Мирового ок.

В 1905 В. Экман (Швеция) разработал теорию дрейфовых течений. В 1903 И.В. Сандстрём и Б. Гелланд-Хансен (Норвегия) разработали на основе теории В. Бьеркнеса (Норвегия) динамич. метод расчета течений, к-рый в 1935 был развит Н.Н. Зубовым (СССР). В 1912-16 Б. Гелланд-Хансен предложил метод анализа температурно-солёностных кривых в целях изучения структуры О. и процессов перемешивания вод; позже этими вопросами занимался сов. учёный В.Б. Штокман. В 1907 Дж. Дарвин (Великобритания) предложил упрощённый метод гармонического анализа приливов; в 1922 Штернек составил первую карту котидальных линий для Мирового ок. В теорию приливов и в развитие методов их предвычисления большой вклад внесли А. Дефант (Австрия, 1923), Д. Праудмен (Великобритания, 1924), А.Т. Дудсон (Великобритания, 1924, 1928), сов. учёные Н.Е. Кочин (1938), Л.Н. Сретенский (1936), В.В. Шулейкин (1938) и др.

В СССР океанографич. исследования начались после создания в 1921 по декрету, подписанному В.И. Лениным, Плавучего мор. ин-та и введения в строй н.-и. судна «Персей». На базе ин-та в 1929 был создан Океанографич. ин-т, преобразованный в 1933 во Всесоюзный ин-т рыбного х-ва и океанографии. В 1925 организован Ин-т по изучению Севера (ныне *Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт*). В 1929 в Крыму под руководством В.В. Шулейкина создана первая мор. гидрофизич. станция (впоследствии Мор. гидрофизич. ин-т АН СССР). В 1943 организован *Океанографический институт* государственный. В 1946 П.П. Ширшов основал *Океанологии институт* АН СССР.

До 40-х гг. 20 в. океанографич. экспедиции занимались гл. обр. описанием конкретных океанич. и мор. бассей-

нов и распределением в них важнейших физич. и химич. характеристик вод, течений, приливов, волнения, ледовитости и др. мор. явлений; исследования носили преим. региональный и режимный характер, широко использовались методы климатологии, картирование и др. географич. методы. Большой вклад в науку об О. внесли Ю.М. Шокальский, Н.М. Книпович, К.М. Дерюгин, Вс.А. Берёзкин, В.Ю. Визе и др. (СССР), Х. Свердруп, Ф. Нансен (Норвегия), О. Крюммель, Г. Вюст, Г. Шотт (Германия), И. Суда (Япония), О. Петерсон (Швеция), Р. Айселин (США) и др.

Со 2-й пол. 40-х гг. началось быстрое и плодотворное развитие всех направлений в изучении О. Мировой экспедиционный флот к 70-м гг. 20 в. насчитывал св. 120 судов водоизмещением 500 т и более, оснащённых новейшими технич. средствами и аппаратурой (см. *Суда научно - исследовательские*). С 1955 проводились крупные междунар. экспедиции: по изучению сев. части Тихого ок. (Норпак, 1955), по программе Междунар. геофизич. года (1957-58), изучению экваториальной зоны Атлантики (Эквалант, 1963-64), исследованию Куро시오 (Сик, с 1965), изучению тропич. зоны Атлантики (Тропекс, 1974) и др.

В проблематике науч. исследований важное место заняли вопросы охраны среды океанов и морей и их биологич. ресурсов, а также изучение энергетич. и минеральных ресурсов. Дальнейшее развитие экспериментальных и теоретич. исследований направлено гл. обр. на разработку численных методов изучения физич. среды О., методов расчёта и прогноза её различных характеристик (волнения, уровня, темп-ры воды и др.). В 50-60-х гг. разработаны теоретич. обобщения данных наблюдений по всем океанам и морям и выявлены закономерности формирования и изменчивости их

термохалинной и динамич. структуры. Установлены закономерности горизонтального и вертикального обмена химич. веществами, гл. обр. питательными солями, в зависимости от состояния физич. среды О. Разрабатываются проблемы химич. загрязнения вод океанов и морей и охраны их среды.

Биологич. исследованиями значительно расширены знания морфологии мор. организмов, их экологии, выявлена биология, структура О., ведётся оценка биомассы и разработка вопросов регулирования биологич. продуктивности, прогноза и регулирования промыслов.

В результате исследований рельефа дна О. выявлены отд. формы рельефа, их распределение, установлены рельефообразующие факторы, изучается взаимодействие физич. среды О. со сложным рельефом дна, определены общие особенности геологич. структуры дна, выявлены в отд. р-нах залежи полезных ископаемых.

Большой вклад в исследование О. в этот период внесли сов. и зарубежные учёные: в изучение физич. среды океана — В.В. Шулейкин, Н.Н. Зубов, В.В. Тимонов и др. (СССР). Г.М. Стоммел, Р. Р. Ревелл (США). Н.Г. Кэмпбелл, Р.В. Стюарт (Канада), Г.Е. Дикон, Г.К. Сваллоу, Х. Чарнок (Великобритания), А. Лакомб (Франция), И. Мацудзава, М. Уда, К. Хидака (Япония); химии океана — О.А. Алехин. Л.К. Блинов, С.В. Бруевич и др. (СССР), Д.Э. Фишер, Р.Х. Флеминг (США), М. Вальдичук, В.Л. Форд (Канада), И. Имаи, К. Сугавара (Япония); биологии океана — В.Г. Богоров, Л.А. Зенкевич и др. (СССР), Дж.Д. Айзекс, В.М. Чапмен (США), К.Э. Лукас (Великобритания), Р. Марумо, И. Мацуи (Япония).

Лит.: Морской атлас, т. 1—2, Л., 1950—1953; Шокальский Ю.М., Океанография, 2 изд. Л. 1959; Фролов Ю.С., Новые фундаментальные данные по морфометрии

- Мирового океана, «Вестник ЛГУ», 1971, № 6; Кэррингтон Р., Биография моря, пер. с англ., Л., 1966; Истошин Ю.В., Океанология, Л., 1969; Дитрих Г., Общая океанография, пер. с нем., М., 1962; Океан. [Сб. ст.] пер. с англ., М., 1971; Шепард Ф.П., Морская геология, пер. с англ., 2 изд., Л., 1969; Леонтьев О.К., Дно океана, М., 1968; Белоусов В.В., Земная кора и верхняя мантия океанов, М., 1968; Геология и геофизика морского дна, пер. с англ., М., 1969; Исследования по проблеме рифтовых зон Мирового океана, т. 1—2, М., 1972; Система рифтов Земли, пер. с англ., М., 1970; Фурмарье П., Проблемы дрейфа континентов, пер. с франц., М., 1971; Виноградов А.П., Введение в геохимию океана, М., 1967; Лисицын А.П., Осадкообразование в океанах, М., 1974; Современные осадки морей и океанов, М., 1961; Мери Д.Л., Минеральные богатства океана, пер. с англ., М., 1969; Калинко М.К., Нефтегазоносность акваторий мира, М., 1969; Initial reports of the deep-sea drilling project, v. 1 — 20, Wash., 1969—73. Зубов Н.Н., Динамическая океанология, М.-Л., 1947; Ерлов Н.Г., Оптическая океанография, пер. с англ., М., 1970; Шулейкин В.В., Физика моря, 4 изд., М., 1968; Алехин О.А., Химия океана, Л., 1966; Лакомб А., Энергия моря, пер. с франц., М., 1972; его же. Физическая океанография, пер. с франц., М., 1974; Defant A., Physical oceanography, v. 1-2, Oxf. — [а. о.], 1961; Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H., The Oceans, their physics, chemistry and general biology, Englewood Cliffs (N.Y.), 1957; Зенкевич Л.А., Фауна и биологическая продуктивность моря, т. 1-2, М., 1947—1951; Моисеев П.А., Биологические ресурсы Мирового океана, М., 1969; Богоров В.Г., Планктон Мирового океана, М., 1974; Хела И., Левасту Т., Промысловая океанография, пер. с англ., М., 1970; Океан и человечество, М., 1968; Михайлов С.В., Мировой океан и человечество, М., 1969; Осокин С.Д., Мировой океан (Очерки о природе и экономике), М., 1972.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ К ВОСЬМОМУ ТОМУ	7
О СТАТЬЕ С.В. БРУЕВИЧА «ГИДРОХИМИЯ СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ ПО РАБОТАМ 1934 г.»	9
ГЕОХИМИЯ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОРСКОЙ ВОДЫ	12
О ПРОИСХОЖДЕНИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА	48
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА (Тезисы)	64
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА	64
КАК ОБРАЗОВАЛСЯ ОКЕАН	69
ОБРАЗОВАНИЕ ОКЕАНА	74
ВВЕДЕНИЕ В ГЕОХИМИЮ ОКЕАНА	81
ВВЕДЕНИЕ.....	81
ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ	82
ТЕПЛО ЗЕМЛИ.....	85
ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК.....	86
ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКЕАНОВ.....	93
ФОРМИРОВАНИЕ СОЛЕВОЙ МАССЫ ОКЕАНА	100
ОБРАЗОВАНИЕ БИОСФЕРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ В ОКЕАНЕ	106
РАДИОАКТИВНЫЕ И СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ	109
ГЛАВНЫЕ ИОНЫ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ	113
РАВНОВЕСИЯ ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ И ГАЗОВ АТМОСФЕРЫ.....	139
ВЗВЕСИ И КОЛЛОИДЫ В ВОДЕ ОКЕАНОВ	155
ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ОКЕАНОВ И МОРЕЙ	158
ГЛАВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ БИОГЕННОГО ЦИКЛА В ОКЕАНЕ	168
ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, НАХОДЯЩИЕСЯ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ В ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЕ.....	174
ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ОКЕАНА.....	226
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕЛАГИЧЕСКИХ ИЛОВ	233

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ИХ ВОЗРАСТ И КОЛИЧЕСТВО ОСАДКОВ	257
СОВРЕМЕННЫЙ ОКЕАН	261
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	268
ВВЕДЕНИЕ. Основные проблемы океанологии. II-ой Межд. океанографический конгресс.	280
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ЭВОЛЮЦИИ ОКЕАНА	281
GEOCHEMICAL PROBLEMS IN THE EVOLUTION OF THE OCEAN	288
INTRODUCTION. OCEAN RESEARCH FOR THE BENEFIT OF MANKIND	295
GEOCHEMICAL PROBLEMS IN THE EVOLUTION OF THE OCEAN	297
СТРОЕНИЕ РИФТОВОЙ ЗОНЫ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА И ЕЁ МЕСТО В МИРОВОЙ СИСТЕМЕ РИФТОВ	303
THE STRUCTURE OF THE MID-OCEANIC RIFT ZONE OF THE INDIAN OCEAN AND ITS PLACE IN THE WORLD RIFT SYSTEM	333
ПРОБЛЕМА ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА ОКЕАНА	354
ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КАРБОНАТИТОВ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ РИФТОВЫХ ЗОН ВОСТОЧНОЙ АФРИКИ ...	356
DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN CRYSTALLINE ROCKS OF RIFT ZONES	357
THE TECTONICS OF THE MID-INDIAN OCEAN RIDGE AND THE PETROGRAPHY OF THE SOLID ROCKS OF ITS RIFT ZONES	361
PETROLOGY OF ULTRABASIC ROCKS FROM RIFT ZONES OF THE MID-INDIAN OCEAN RIDGE	368
ОКЕАН И ЧЕЛОВЕЧЕСТВО	374
РИФТОВЫЕ ЗОНЫ СРЕДИННО-ОКЕАНИЧЕСКИХ ХРЕБТОВ	376
ПРЕДИСЛОВИЕ (Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод).....	380
ОКЕАН. (БСЭ)	381

Научное издание

ВИНОГРАДОВ
Александр Павлович

СОБРАНИЕ ТРУДОВ
в восемнадцати томах

Том восьмой

ГЕОХИМИЯ ОКЕАНА

Утверждено к печати
Ученым советом
Института геохимии
и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

Издатель
Российская академия наук

Зав. редакцией Р.С. Головина

Подписано в печать 19.06.2025 г.

Формат 70х100/16. Гарнитура Times New Roman. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 32,9. Уч. изд. л. 40,9. Тираж 300 экз. Заказ 000.

Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука» (Типография «Наука»)
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр.1

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 13.02.2025 № 19
и распространяется бесплатно