

З. А. ОСТРОУМОВ

МАРГАНЕЦ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОХОТСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 20 IV 1954)

В природе марганец распространен весьма широко. Он входит в состав различных горных пород, а также растительных животных организмов. Среднее содержание марганца в земной коре, по данным Кларка⁽¹⁾, составляет примерно 0,12%. В изверженных породах марганец часто связан с железом и входит в состав сложных силикатов. Сахама⁽²⁾ как среднюю величину содержания марганца в гранитах указывает 0,09%. При разрушении изверженных пород марганец попадает в почвы и осадочные породы. Содержание марганца в почвах Русской равнины, по А. П. Виноградову⁽³⁾, колеблется от 0,01 до 0,4% и в среднем равно 0,1%. В породах осадочного происхождения среднее содержание марганца, по данным Кларка, примерно следующее: глины 0,008—0,13%, известняки 0,04%. В осадочных породах нередко встречаются высокие концентрации марганца. Особенно богаты марганцем минеральные скопления осадочного происхождения типа псиломеланов; в них концентрация MnO_2 , по А. Г. Бетехтину⁽⁴⁾, достигает 60—80% (38—50% Mn).

Легкая миграция марганца в его двувалентной форме и накопление его в осадочных породах с образованием в ряде случаев промышленных месторождений создает особый интерес к поведению этого элемента в море.

Морская вода, по данным А. П. Виноградова⁽⁵⁾, содержит в среднем $4 \cdot 10^{-7}\%$ марганца. Животные и растительные организмы морей и океанов совершают громадную геохимическую работу, извлекая из морской воды ряд соединений различных химических элементов и в известной степени концентрируя их в своих организмах. Содержание марганца в диатомовых, по А. П. Виноградову⁽⁶⁾, в среднем равно 0,005% в расчете на сухое вещество. Однако у *Coscinodiscus* оно достигает 0,024% на сухое вещество, что является наибольшей величиной для планктонных организмов моря⁽⁷⁾. Известны диатомовые из рода *Cosconeis*, концентрирующие марганец, образующий отложения окислов на их панцирях. *Cosconeis* концентрируют марганец также на других видах водорослей, на которых они живут эпифитно.

Водоросли-макрофиты также в ряде случаев содержат марганец в повышенных количествах. *Fucus serratus* (Phaeophyceae) содержит 0,015% марганца, а Phaeophyceae: *Iania rubens* 0,020%; *Halopithys pinastroides* 0,036%, считая на сухое вещество⁽⁶⁾. *Padina pavonia* содержит в золе до 5,37% Mn. Цветковые растения моря, как, например, *Zostera* и *Posidonia*, также концентрируют марганец. Зона *Zostera* содержит до 3,10%, а *Posidonia* содержит: в листьях 0,016% и в корнях 0,003% Mn. *Cerallinaceae* содержат до 0,02% марганца на сухое вещество, примерно половину которого составляет зольный остаток, состоящий, главным образом, из $CaCO_3$; по указанию А. П. Виноградова, это один из основных источников марганца в рифовых известняках.

В моллюсках ⁽⁹⁾ содержание марганца следующее: *Cardium edule* L. 0,0026% марганца в расчете на сухое вещество. Раковины *Cardium edule* ⁽⁸⁾ содержат 0,001% марганца (в золе). Распределен марганец в моллюсках неравномерно и отдельные органы содержат более высокие концентрации его. По указаниям А. П. Виноградова ⁽⁹⁾, в районах массового обитания моллюсков после их гибели местами происходит накопление марганца в отложениях, образующихся из створок их раковин.

Морские позвоночные содержат в своих организмах весьма малые количества марганца.

Из приведенного обзора видно, что заметную роль в распределении марганца в морских донных отложениях может играть только планктон (*Coscinodiscus*) и в какой-то степени кораллы и моллюски; водоросли-макрофиты играют роль только местного характера. Основная масса марганца поступает в море с терригенным стоком и распределяется в процессе седиментации по дну моря, а кроме того, приносится с вулканическим материалом.

По содержанию марганца в донных отложениях океана мы имеем данные различных исследователей. По трем анализам глубоководной глины Гиббинг ⁽¹⁰⁾ указывает: 0,03; 0,4 и 1,0% марганца. Меррей и Ли ⁽¹¹⁾ для красной глины Тихого океана приводят величину, рав-

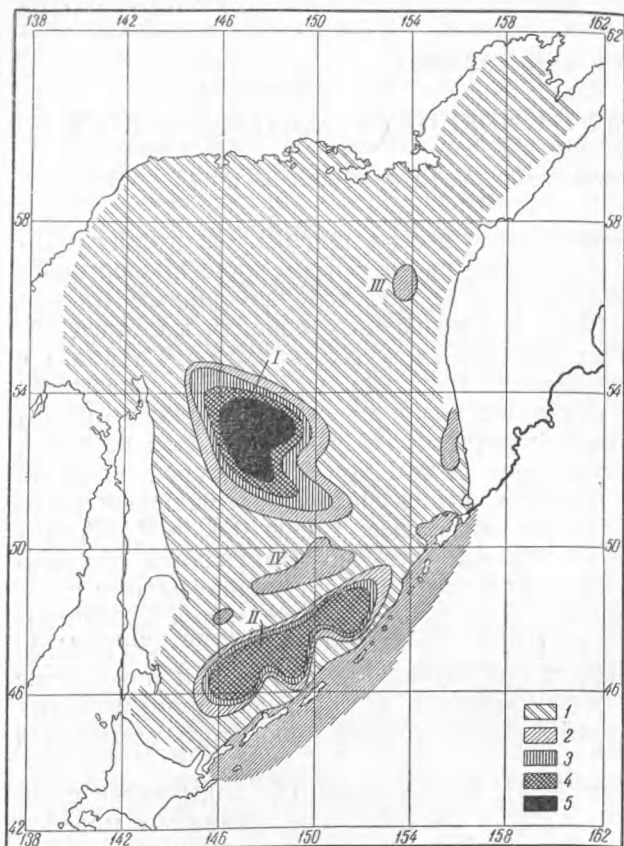


Рис. 1. Содержание марганца в осадках в %: 1—<0,1; 2—0,1—0,5; 3—0,5—1,0; 4—1,0—2,0; 5—>2,0. I—впадина Дерюгина, II—Южная глубоководная впадина, III—впадина ТИНРО, IV—подводная возвышенность Академии наук

ную 4,93% MnO_2 (3,11% Mn). По данным Кларка ⁽¹⁾, среднее содержание марганца для красной глины океана равно 1,21% MnO_2 (0,76% Mn). Геохимии марганца в океанических отложениях посвящена работа Петерсона ⁽¹²⁾. По отдельным морям также имеются исследования различных авторов. Величины содержания марганца в осадках ряда морей приведены в работе А. С. Пахомовой ⁽¹³⁾. Согласно этим данным, отложения Баренцева моря содержат от 0,02 до 0,56% марганца; Карского моря от 0,03 до 1,51%; Гренландского моря от 0,028 до 0,175%; Белого моря от 0,12 до 2,84%; Каспийского моря от 0,01 до 0,35%; Черного моря от 0,042 до 0,161% (в среднем 0,08%); Азовского моря в среднем 0,079%. Для Черного моря Н. М. Страхов ⁽¹⁴⁾ приводит данные по содержанию марганца в осадках различного типа. Так, мидиевый ил содержит в среднем 0,04%; фазеолиновый ил 0,055%; глубоководная серая глина 0,066%; глинистые пески глубоководные 0,12%; песчанистые илы

глубоководные 0,07%; переходный ил 0,06%; известковый ил 0,04%. В своих работах Н. М. Страхов⁽¹⁵⁾ на огромном фактическом материале выяснил закономерности распределения марганца и железа при процессе седиментации и диагенеза осадков. По Н. М. Страхову, в процессе осадконакопления марганец и железо тяготеют к пелитовой фракции осадков, и концентрация их в верхнем окисленном слое осадка происходит вследствие перераспределения при диагенезе. Под влиянием процессов восстановления марганец и железо переходят в двухвалентные растворимые соединения и, диффундируя в верхнюю окисленную зону осадков и окисляясь здесь, вновь выпадают, обогащая окисленный слой. При значительных концентрациях марганца этот процесс в нижней части окисленного слоя, на контакте с восстановительной зоной, приводит к образованию конкреций.

Для дальневосточных морей, в частности для Охотского моря, мы не нашли в литературе данных по содержанию марганца и распределению его в донных отложениях.

В результате многолетней работы Института океанологии АН СССР был собран большой материал по осадкам Охотского моря, который и был подвергнут обработке. Были исследованы высушенные пробы верхнего горизонта осадков, полученные при помощи дночерпателя или прямоточной трубки. Определение марганца проводилось после разложения пробы плавиковой и серной кислотами и сплавления с пиросульфатом калия, в основном колориметрически, а при значительном его содержании — объемным методом. Марганец определен в пробах с 209 станций. На основании полученных данных проведены изолинии содержания марганца в осадках моря (см. рис. 1). При этом выделены следующие зоны: 1) менее 0,1%; 2) от 0,1 до 0,5%; 3) от 0,5 до 1,0%; 4) от 1,0 до 2,0%; 5) более 2,0%. Названия участков рельефа дна Охотского моря приведены согласно карте, составленной П. Л. Безруковым и Г. Б. Удинцевым⁽¹⁶⁾.

Зона максимальной концентрации марганца в осадках (более 2,0%) приурочена к району впадины Дерюгина, зона же содержания марганца от 1,0 до 2,0% занимает большую часть Южной глубоководной впадины. Эти зоны, характерные накоплением тонких глинисто-диатомовых илов, имеют весьма подвижный марганец, который попадает сюда с тончайшей взвесью, в том числе с частицами отмершего планктона, и ассоциирован в осадках с пелитами. Помимо того, что при распределении по дну моря эта коллоидная форма марганца, тяготея к пелитам, обогащает марганцем глинистые осадки, обогащение верхнего слоя идет и за счет перераспределения материала в толще осадка.

Верхний бурый окисленный слой в районе впадины Дерюгина достигает мощности 12—15 см. Три пробы, проанализированные нами, дали следующие величины содержания марганца: 2,87; 2,92; 3,07%. Прямое определение в тех же пробах MnO_2 дало следующие цифры: 4,40; 4,53; 4,72%. В пересчете на марганец это дает: 2,78; 2,86; 2,98%.

Таким образом, из сопоставления цифр общего содержания марганца и марганца четырехвалентного видно, что в окисленном слое основная часть марганца находится в четырехвалентной форме. Данные по распределению марганца по вертикали показывают, что основная его масса приурочена к верхнему окисленному слою, что видно из приводимых ниже цифр.

При диагенетическом перераспределении марганца содержание его в восстановительной зоне осадка постепенно уменьшается и он концентри-

Впадина Дерюгина		Южная глубоководная впадина	
горизонт, см	содерж. марганца в %	горизонт, см	содерж. марганца в %
0—10	3,07	0—15	1,12
25—30	0,18	16—18	0,14
67—71	0,09	20—22	0,06

руется в верхнем окисленном слое. Следует отметить, что несмотря на высокие концентрации марганца в этом слое, железо-марганцевые конкреции в Охотском море не найдены.

В районе впадины ТИНРО, имеющей также весьма тонкие осадки, максимальные концентрации марганца лежат в пределах 0,1—0,5%, что, очевидно, зависит от сильного разбавления осадков кремнистым материалом (остатки диатомовых) при сравнительно большой скорости осадконакопления. Кроме того, зоны содержания марганца от 0,1 до 0,5% расположены у западного побережья Камчатки и в районе Курильской островной дуги и ее проливов. Песчаные и песчано-алевритовые осадки этих районов обогащены марганцем, поступающим из изверженных пород и продуктов вулканической деятельности. В значительной степени марганец в этом случае ассоциирован с железом. Так, пески, обогащенные магнетитом, содержат до 0,5% марганца. Содержание марганца от 0,1 до 0,5% наблюдается также в районе возвышенности Академии наук в алевритовых илах, содержащих вулканогенный материал. В остальной части моря концентрация марганца в осадках менее 0,1%. Наиболее низкие концентрации (0,003%) встречаются в песках у восточного побережья о. Сахалина, сложенного осадочными породами.

По сравнению с отложениями других наших морей отложения Охотского моря имеют в отдельных местах повышенное содержание марганца. Наибольшие величины для марганца наблюдались в отложениях Белого моря: 2,84%. Из найденных нами количеств максимальная величина для Охотского моря составляет 3,07%.

Таким образом, распределение марганца в отложениях Охотского моря несколько своеобразно и подчинено следующим закономерностям. Основная масса марганца поступает в море с терригенным стоком и с продуктами вулканической деятельности. Часть марганца в коллоидальной форме, связанная с тончайшей взвесью, концентрируется в глинистых осадках. Так, в районах впадин: Южной глубоководной, Дерюгина и ТИНРО концентрация марганца ассоциирована, в основном с глинисто-диатомовыми илами и распределение его полностью подчиняется закономерности механической дифференциации, указанной Н. М. Страховым. Наряду с этим часть марганца, связанная с продуктами вулканической деятельности, сконцентрирована в песчаных и песчано-алевритовых осадках районов Курильской островной дуги и западного побережья Камчатки.

Из числа биологических факторов на распределение марганца по площади дна моря может оказывать заметное влияние только фитопланктон, но роль его незначительна.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Clarke, U. S. Geol. Surv. Bull., 770 (1924). ² Ф. Г. Сахама, Сборн. Редкие элементы в изверженных породах и минералах, 1952. ³ А. П. Виноградов, Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1950. ⁴ А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. ⁵ А. П. Виноградов, Усп. хим., 13, № 1 (1944). ⁶ А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лаб. АН СССР, 3, 219 (1935). ⁷ А. П. Виноградов, там же, 5, 47 (1939). ⁸ А. П. Виноградов, там же, 6 (1944). ⁹ А. П. Виноградов, там же, 4 (1937). ¹⁰ I. Gebbing, Chem. Untersuch. v. Meersboden, Meerswasser und Luftproben d. Deutschen Südpolar Expedition 1901—1903, Berlin, 1909, S. 87. ¹¹ I. Murray, G. Lee, Memoirs of the Mus. of Comparat. Zoology at Harvard College, 38, No. 1 (1909). ¹² H. Pettersson, Iron and Manganese on the Ocean Floor. A Contribution to Submarine Geology, Göteborg, 1945. ¹³ А. С. Пахомова, Тр. Гос. океаногр. инст., в. 5 (17), 9 (1948). ¹⁴ Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 49 (1947). ¹⁵ Н. М. Страхов, там же, № 4, 3 (1948); № 4, 103 (1950); № 5, 12 (1953). ¹⁶ П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев, ДАН, 91, № 2 (1953).