Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 1

ГЕОХИМИЯ

Э. А. ОСТРОУМОВ

ЖЕЛЕЗО В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОХОТСКОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 9 II 1955)

Среднее содержание железа в земной коре по данным Кларка (1) составляет примерно 5,06%, из них Fe^{III} 2,17%, а Fe^{II} 2,89. Изверженные породы содержат в среднем 5,10% железа, из которых на Fe^{III} приходится 2,15%, а на Fe^{II} 2,95%. По данным Сахама (2) для гранитов среднее содержание железа равно 2,48% (Fe^{III} 1,10%, Fe^{II} 1,38%). Разрушение изверженных пород ведет к выносу железа и оно мигрирует в виде взвеси, коллоидных растворов, растворов гуматов, а также бикарбоната.

Величина pH выделения гидроокиси Fe^{III} равна примерно 2,0; Fe^{II} 5,5. Поэтому растворимые соединения трехвалентного железа в природных условиях быстро гидролизуются и железо выпадает в виде гидроокиси. Исключение составляют комплексные соединения с органическими веществами, могущие существовать в растворах с более высокой величиной pH. Наиболее же подвижно железо в двухвалентной форме, легко образующее растворимые бикарбонаты. В результате разрушения изверженных пород железо попадает в почвы и осадочные породы. Среднее содержание железа в почвах по А. П. Виноградову (3) равно 3,80%. В осадочных породах содержание железа по данным Кларка следующее: в глинистых сланцах 4,73% (Fe^{III} 2,82%, Fe^{II} 1,91%); в песчаниках 0,98% (Fe^{III} 0,75%, Fe^{II} 0,23%); в известняках примерно 0,4%.

Кроме того, железо образует скопления осадочного происхождения, являющиеся в ряде случаев промышленными месторождениями. В связи с широким распространением железа в осадочных породах представляет большой интерес поведение железа в море и распределение его при современном осадконакоплении. Морская вода по данным А. П. Виноградова (4) содержит в среднем $5 \cdot 10^{-6}$% железа. Относительное накопление железа наблюдается в планктоне, в организмах которого концентрируется ряд соединений различных химических элементов.

В перидинеях по А. П. Виноградову (5) железо содержится в количестве 0,70—1,40%, а в диатомовых от 0,35 до 1,40% в расчете на сухое вещество. А. П. Виноградов указывает, что при стоянии пробы морской воды железо из нее исчезало, нацело захватываясь диатомовыми. Водоросли-макрофиты также содержат железо. По А. П. Виноградову (5) обычное содержание железа в водорослях около $n \cdot 10^{-2}$%, считая на живое вещество ($n \cdot 10^{-1}$% — на золу). Морские животные содержат железо в относительно малых количествах. В моллюсках по А. П. Виноградову (6) порядок содержания Fe составляет $n \cdot 10^{-3}$%, в рыбах $5 \cdot 10^{-4}$%.

Исходя из данных по содержанию железа в морских растениях и животных, можно сделать вывод, что на распределение железа в морских осадках может заметно влиять лишь фитопланктон. В морские донные отложения железо попадает главным образом с терригенным стоком и с продуктами абразии берегов, мигрируя с грубо- и мелкообломочным материалом, а также в виде коллоидных растворов гидроокиси, растворов гуматов и, в некоторой степени, раствором бикарбоната. В донных отло-

жениях морей и океанов железо находится в форме как окисных, так и закисных соединений. Для отложений океана Кларк [1] приводит средние данные из 51 анализа красной глубоководной глины, а также средние величины из анализов глинистых илов: 4 — зеленого ила и 48 — голубого ила. В красной глине по его данным содержится 6,05% Fe^{III} и 0,65% Fe^{II}; в глинистом иле 3,54% Fe^{III} и 1,79% Fe^{II}. Данные по содержанию железа в осадках Атлантического океана имеются у Корренса [7].

Величины содержания железа в отложениях некоторых наших морей можно найти у ряда авторов. Я. В. Самойлов и Т. И. Горшкова [8] для пробы ила из западной части Карского моря приводят величину 7,30% Fe. Т. И. Горшкова [9] приводит результаты анализов глинистого ила Белого моря, указывая для Fe 3,80%; Fe^{I} 2,07%. М. В. Кленова [10] для отложений Баренцова моря приводит следующие величины содержания железа: песок 0,92%; илистый песок 1,51%; песчанистый ил 2,68%; глинистый ил 3,48%.

Н. М. Страхов [11] приводит для различных типов осадков Черного моря следующие средние величины содержания железа в процентах: мидиевый ил 4,76; фазеолиновый ил 5,25; глубоководная серая глина 4,83; глинистые пески глубоководные 6,00; песчанистые илы глубоководные 5,64; переходный ил 4,74; известковый ил 3,54.

В своих последующих работах Н. М. Страхов [12–14] на большом материале выяснил закономерности распределения железа в процессе морской седиментации и объяснил перераспределение его при диагенезе осадков. По Н. М. Страхову гидроокись железа в процессе седиментации в основном сопутствует пелитовой фракции осадков, а наблюдающееся в ряде случаев накопление железа в верхнем окисленном слое происходит вследствие перераспределения его в процессе диагенеза.

Для дальневосточных морей, в частности для Охотского моря, данных по содержанию и распределению железа в донных отложениях до последнего времени не было. В результате многолетних работ экспедиций Института океанологии был собран большой материал по осадкам Охотского моря, который был нами исследован в отношении содержания железа. Были проанализированы высушенные пробы верхнего горизонта осадков, полученные при помощи дночерпателя или грунтовых трубок. Железо определялось колориметрически с сульфосалициловой кислотой в аммиачном растворе. При значительном содержании железа определение проводилось объемным путем.

Определение общего железа (закисного и окисного) произведено в пробах с 209 станций. На основании полученных данных составлена карта, на которой проведены изолинии содержания железа в донных отложениях моря (см. рис. 1). При этом выделены следующие зоны: 1) менее 1,0%; 2) от 1,0 до 2,0%; 3) от 2,0 до 2,5%; 4) от 2,5 до 3,0%; 5) от 3,0 до 5,0%; 6) от 5,0 до 7,0%; 7) более 7,0%. Названия участков рельефа дна Охотского моря приведены согласно карте, помещенной в статье П. Л. Безрукова и Г. Б. Удинцева [15]. Зоны наибольшей концентрации железа в осадках (более 7,0%) приурочены к районам, примыкающим к некоторым островам Курильской гряды, а также к южной оконечности Камчатки. Максимальное содержание железа в осадках достигает здесь 11,11%. Зона концентраций железа в осадках от 5,0 до 7,0% приурочена к району, примыкающему к Курильской островной дуге и ее проливам, а кроме того, несколько протянута вдоль западного побережья Камчатки. Отложения обоих этих районов представлены галечниками и песками, обогащенными железом за счет продуктов разрушения изверженных пород и продуктов вулканической деятельности. Железо здесь в значительной части связано в виде магнетита, а кроме того, входит в состав ряда силикатов.

Зона концентрации железа от 3,0 до 5,0% протягивается вдоль Курильских островов и далее вдоль всего западного побережья Камчатки

(включая залив Шелихова). Осадки этой зоны представлены в основном песками и алевритами. Здесь железо также в значительной части ассоциировано с магнетитом. В южной глубоководной впадине существуют два пятна, где концентрация железа в осадках также лежит в пределах от 3,0 до 5,0%. Эта область характеризуется накоплением тонких глинисто-диатомовых илов, которые содержат в основном весьма подвижную коллоидную форму гидроокиси железа, попадающую сюда в виде тончайшей взвеси вместе с остатками отмершего планктона.

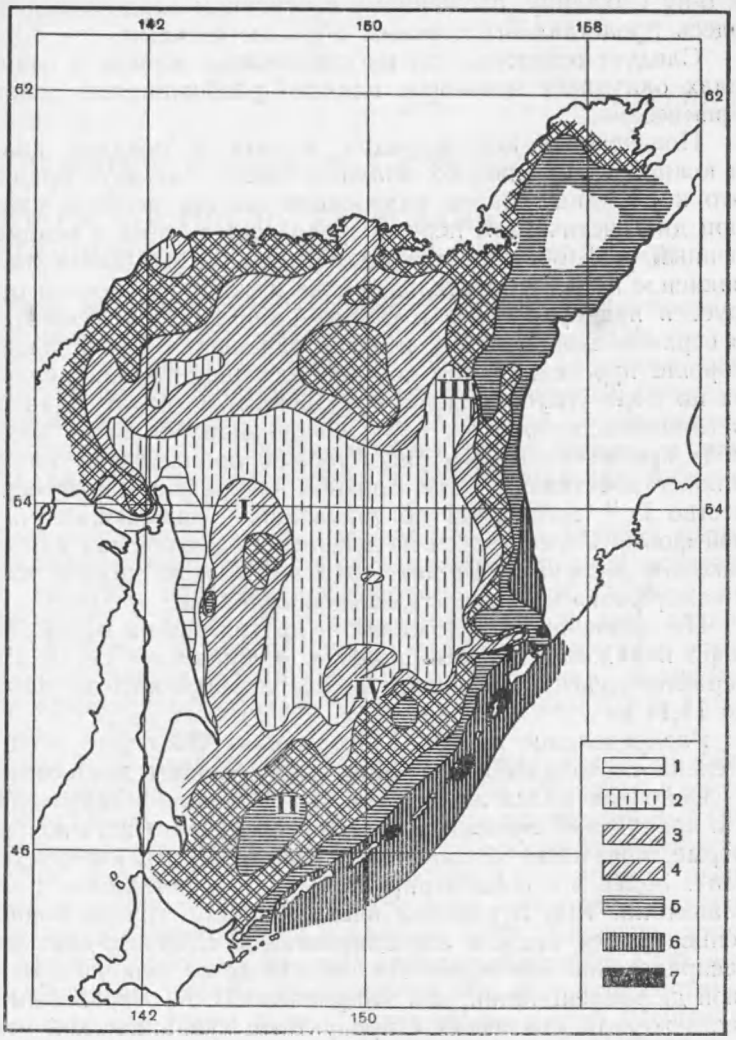


Рис. 1. Содержание железа в осадках (в %): *1* — < 1,0; *2* — 1,0—2,0; *3* — 2,0—2,5; *4* — 2,5—3,0; *5* — 3,0—5,0; *6* — 5,0—7,0; *7* — > 7,0. *I* — впадина Дерюгина; *II* — южная глубоководная впадина; *III* — впадина ТИНРО; *IV* — подводная возвышенность Академии наук

Зона с концентрацией железа в осадках в пределах 2,5—3,0% занимает бо́льшую часть южной глубоководной впадины и впадину Дерюгина. Накопление железа приурочено здесь также к глинисто-диатомовым илам. Эта же зона узкой полосой тянется вдоль западного побережья Камчатки и простирается далее вдоль северных берегов моря. Здесь железо в основном приурочено к алевритовым илам и пескам и связано с обломочным материалом, поступающим с суши. Пятно содержания железа от 2,5 до 3,0% в северной мелководной части моря в основном приурочено к алевритам.

Зона с концентрацией железа в осадках от 2,0 до 2,5% занимает бо́льшую площадь северной мелководной части моря, часть впадины Дерюгина и присахалинский желоб, окаймляет с севера южную глубоководную впадину и протягивается узкой полосой вдоль западного побережья Камчатки. В пределах этой зоны развиты глинисто-диатомовые и алевритовые осадки. Такое же содержание железа имеют алевритовые отложения района возвышенности Академии наук.

Зона содержания в осадках железа от 1,0 до 2,0% охватывает всю центральную часть моря, занятую глинисто-диатомовыми илами.

Зона, в осадках которой железо содержится менее 1,0%, примыкает к о-ву Сахалину, сложенному в основном осадочными породами; осадки здесь представлены главным образом песками.

Следует отметить, что на содержание железа в глинисто-диатомовых илах оказывает некоторое влияние разбавляющее действие аутигенного кремнезема.

Повышенная концентрация железа в осадках впадины Дерюгина и южной глубоководной впадины зависит от двух причин. Помимо того, что коллоидные массы гидроокиси железа ассоциируются с пелитами, при диагенетическом перераспределении железа в осадках верхний окисленный слой обогащается им. В процессе диагенеза железо, переходя в закисное в восстановительной зоне нижних горизонтов отложений, мигрирует в виде растворов в сторону наименьшей концентрации Fe^{++}, т. е. в верхние слои осадков, и здесь окисляется. По большей части в илах хорошо прослеживается повышение концентрации двухвалентного железа по мере углубления в толщу осадка. Следует, однако, отметить, что в глинисто-диатомовых илах, содержащих большие количества «аморфной» кремнекислоты, в ряде случаев наблюдается интересное явление: в восстановительной зоне, ближе к контакту с окислительной зоной, количество Fe^{II} возрастает по сравнению с нижележащими слоями. В ионной форме железо здесь находиться не может, так как это противоречит законам диффузии. Видимо, железо в этом случае частично образует с «аморфной» кремневой кислотой силикаты.

По сравнению с отложениями других наших морей, осадки Охотского моря в районах, примыкающих к Курильским островам и к Камчатке, характеризуются повышенным содержанием железа, доходящим местами до 11,11%.

Распределение железа в отложениях Охотского моря в значительной степени своеобразно и подчинено следующим закономерностям.

Основная масса железа поступает в море с терригенным материалом и с продуктами вулканической деятельности. Часть железа в коллоидной форме, связанная с тончайшей взвесью, концентрируется в глинистых илах. Здесь же концентрируется железо, связанное с остатками фитопланктона. Так, в районах впадин южной глубоководной и Дерюгина концентрация железа ассоциирована с глинисто-диатомовыми илами и распределение его полностью подчиняется закономерностям механической дифференциации, как это указано Н. М. Страховым. Наряду с этим, часть железа, связанная с продуктами вулканической деятельности, концентрируется в песчаных и алевритовых осадках районов Курильской островной дуги и западного побережья Камчатки.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. W. Clarke, The Data of Geochemistry Unit. St. Geol. Survey Bull., 770, 5, 1924. [2] Т. Г. Сахама, Сборн. Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах, ИЛ, 1952, стр. 241. [3] А. П. Виноградов, Сборн. Микроэлементы в жизни растений и животных, Изд. АН СССР, 1952, стр. 14. [4] А. П. Виноградов, Усп. хим., **13**, № 1 (1944). [5] А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, **3**, 214 (1935). [6] А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, **6** (1944). [7] K. Korrens, Wissensch. Ergebn. der Deutsch. Atlant. Expedit. auf dem «Meteor», **3**, III, 1937. [8] Я. В. Самойлов, Т. И. Горшкова, Тр. Плавуч. морск. научн. инст., в. 14 (1924). [9] Т. И. Горшкова, Тр. Гос. океаногр. инст., **1**, в. 2—3 (1931). [10] М. В. Кленова, ДАН, **26**, № 8 (1940). [11] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 69 (1947). [12] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 3 (1948). [13] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 103 (1950). [14] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 12 (1953). [15] П. Л. Безруков, Г. Б. Удинцев, ДАН, **91**, № 2 (1953).