АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ

ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 124. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 45). 1951

Н. М. СТРАХОВ

ИЗВЕСТКОВО-ДОЛОМИТОВЫЕ ФАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ВОДОЕМОВ

(Опыт сравнительно-литологического исследования)



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 124. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 45). 1951

Главный редактор *Н. С. Шатский* Отв. редактор *Д. Г. Сапожников*

Н. М. СТРАХОВ

ИЗВЕСТКОВО-ДОЛОМИТОВЫЕ ФАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ВОДОЕМОВ

(Опыт сравнительно-литологического исследования)

ВВЕДЕНИЕ

Современное осадкообразование есть последняя стадия длительного развития осадочного процесса в истории Земли. В нем есть черты, возникшие недавно и являющиеся специфической особенностью последних моментов геологической истории, и наряду с этим — признаки, унаследованные от глубокого прошлого.

Эта сложная и гетерогенная природа современного осадочного процесса, переплетение в нем черт нового и древнего, делает до сих пор спорным вопрос о том, насколько правильно и целесообразно привлекать современное осадкообразование к разрешению вопросов о механизме и закономерностях формирования отдельных типов древних осадочных пород и древнего осадкообразования в целом. В то время как одни исследователи (Л. В. Пустовалов, Ю. А. Жемчужников и др.) усиленно подчеркивают специфику современного осадочного процесса и склонны придавать изучению современных осадков весьма скромную роль в построении литологической теории, другие (А. Д. Архангельский, Н. М. Страхов и др.), напротив, выдвигают момент унаследования современным процессом многих древних черт и особенностей и потому придают исследованию современных осадков выдающееся значение в деле развития литологической теории.

Мне кажется, что спор этот может быть решен единственным путем — путем практики, т. е. путем применения на деле к конкретным природным объектам разных способов теоретического анализа. Истинное значение современного осадкообразования для прогресса литологической теории может быть установлено лишь путем систематических попыток разъяснять те или иные генетические вопросы с помощью сравнительно-литологического анализа современных осадков и древних осадочных толщ.

Настоящая монография представляет собою один из опытов в этом направлении. Задачу ее составляет подробный анализ процессов образования известковых осадков в современных водоемах, а также выяснение, что́ в современном карбонатном процессе является древним, унаследованным от прошлого, и что́ — специфически новым, возникшим в последние этапы

геологической истории, и как вообще выглядит эволюция карбонатного процесса в истории Земли. Поскольку анализ всех этих проблем должен базироваться на детальном знании физико-химических и биологических основ карбонатного процесса, сводке и разбору этого рода данных посвящена небольшая вступительная часть.

При анализе современного карбонатного процесса объектами полевого и лабораторного изучения были Черное и Аральское моря, оз. Балхаш, серия черноморских лиманов, а также содовые и углемагниевые озера Кулундинской степи. К оригинальным материалам по этим водоемам были присоединены литературные данные по рекам, Атлантическому океану, Каспию, соленым озерам юга СССР, по озерам Германии и Северной Америки и вообще по всем современным водоемам, по которым удалось достать надежные материалы. Обобщение всех этих данных позволило — впервые, насколько я знаю, в литературе — дать связный очерк карбонатообразования как будто во всех физико-географических и гидрохимических типах современных водоемов и проследить закономерные изменения карбонатообразовательного процесса по мере осолонения этих водоемов.

При сопоставлении современного карбонатообразования с древним я базировался в основном на имеющихся в советской литературе многочисленных характеристиках древних карбонатных толщ, частью же на личных наблюдениях над литологией кунгурских и частично артинских отложений Башкирского Приуралья и над карбонатными породами девона Западного склона Урала. Особенно много для уяснения специфики карбонатообразования в древних лагунах дало исследование галогенного кунгура, проведенное мною в 1941—1943 гг. Работы по карбонатным осадкам и породам были начаты в 1941 г. на осадках оз. Балхаш, исключительно интересных в этом отношении и толкнувших меня на этот путь. Война скоро прервала начатую работу, обратив к другим объектам и темам. Но с 1945 г. исследование современных осадков восстановилось и ведется сейчас в отделе сравнительной литологии ИГН под моим руководством и при моем личном участии. Многие из сотрудников так или иначе участвовали и в проведении настоящего исследования. Так, полевая работа на озерах Кулундинской степи была сделана мною совместно с Д. А. Виталь, сборы же осадков по Аральскому морю и Балхашу целиком произведены — в первом случае аспирантом Н. Г. Бродской (1949), во втором — ст. научным сотрудником ИГН Д. Г. Сапожниковым (1942), подробно изучавшими седиментацию этих водоемов в целом. Химические анализы выполнены химиками отдела сравнительной литологии: А. Н. Зарубицкой, Е. С. Шишовой, А. Н. Разживиной, Р. М. Михайловой, работавшими под руководством Э. С. Залманзон. В экспериментальных работах по растворимости $CaCO_3$ участвовали А. Н. Зарубицкая (1949), по выпариванию — Д. А. Виталь. Многочисленные термохимические работы произведены частью в лаборатории экспериментальной петрографии, руководимой А. И. Цветковым, частью Д. А. Виталь на термохимической установке отдела сравнительной литологии. Тема о карбонатных конкрециях Кулундинской степи разработана под моим руководством Д. А. Виталь (1948). Вопросы карбонатных парагенезов и распространения магнезита в кунгурских породах Приуралья были изучены мною совместно с А. И. Цветковым (1945).

Опубликовывая настоящую монографию, я далек от мысли считать сравнительно-литологическое исследование карбонатных пород исчерпанным. Напротив, для работы, как убедится читатель, остается еще широкое поле. Мне хотелось лишь расставить некоторые вехи в новом направлении исследования, посильно разработать сравнительно-литологическую методику и показать, что она способна гораздо дальше продвинуть

наши реальные знания осадкообразовательного процесса, чем это возможно для обычной петрографической методики. Если эта монография даст толчок дальнейшему сравнительно-литологическому изучению карбонатных и других пород, я сочту свою миссию выполненной и труд вознагражденным.

Г. И. Бушинскому, Д. Г. Сапожникову и М. С. Швецову я обязан многими ценными замечаниями, сделанными при ознакомлении с рукописью монографии, за что и выражаю им свою искреннюю признательность.

Часть первая

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗВЕСТКОВО-ДОЛОМИТОВЫХ ОСАДКОВ

Глав I. СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ CO_2, $CaCO_3$ и $MgCO_3$

Осаждение карбонатов кальция и магния в современных природных водоемах и водоемах геологического прошлого представляет собою чрезвычайно сложный процесс, в котором участвуют разнообразные как чисто физико-химические, так и биологические агенты. Чтобы правильно разобраться в этом процессе, необходимо в первую очередь познакомиться с физико-химической основой его и выяснить основные факторы, которые вообще регулируют физико-химические соотношения в растворах, имеющих карбонаты щелочноземельных металлов, а потом уже переходить к разбору процессов карбонатоосаждения, как они текут в природных водоемах.

Физико-химии карбонатных равновесий посвящено много работ — Шлезингера, Буха, Ги, Ваттенберга, Джонстона и Вилльямсона, Мак Клендона и других. Нетрудно убедиться, однако, что в этих исследованиях хорошо разработаны вопросы карбонатных равновесий в дестиллированной воде, в слабо минерализованных пресных водах и в морской воде, но почти не затронуты равновесия, характеризующие сильно соленые воды лагун и соленых озер. Отсутствуют, естественно, и сводные работы, которые давали бы характеристику карбонатных равновесий во всем диапазоне природных условий.

Не будучи физико-химиком, я не ставил себе задачей дать исчерпывающий анализ карбонатных равновесий в сильно соленых водах, но все же мною, в сотрудничестве с Д. А. Виталь и А. Н. Зарубицкой, были поставлены в этом направлении серии опытов, давших, как кажется, небезинтересный материал. В комбинации с литературными данными эти опыты позволили получить более конкретные представления, чем существование до сих пор, о характере карбонатных равновесий во всем диапазоне природных условий. Изложению этих представлений и посвящается настоящая глава.

Процессы растворения $CaCO_3$ и $MgCO_3$, их поведение в водных растворах, а также процессы их садки определяются сочетанием по крайней мере четырех основных факторов: 1) давлением углекислоты в воздухе и массами ее, образующимися тем или иным путем в самом растворе; 2) температурой раствора; 3) влиянием солей, входящих в состав раствора,

особенно NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$; 4) влиянием «живого вещества», обитающего в природных водах.

Хотя все карбонаты щелочных земель подчиняются в общем одним и тем же законам, все же в поведении углекислых солей отдельных металлов имеются и свои специфические особенности, и, например, равновесия $MgCO_3$ в водных растворах заметно отличаются от равновесий $CaCO_3$.

Поскольку углекальциевая соль наиболее распространена в природных водах и данные о равновесиях ее наиболее обширны, мы будем вести характеристику карбонатных растворов на материале именно этого соединения, отметив впоследствии специфические особенности $MgCO_3$.

1. Растворение CO_2 в воде и процессы, при этом происходящие

При изучении растворения CO_2 в воде разберем вначале относящиеся сюда эмпирические факты, а затем их физико-химическое истолкование. Эмпирические наблюдения в общем очень просты.

Когда углекислота, заключенная в каком-либо пространстве, соприкасается с дестиллированной водой, она диффундирует в последнюю и по окончании диффузии распределяется между водою и газовым пространством по закону Генри, который выражается простой формулой:

$$m_{CO_2} = \alpha \cdot pCO_2.$$

Концентрация углекислоты (m), растворенной в воде при данной температуре, пропорциональна ее парциальному давлению (p) в воздухе и коэффициенту абсорбции α.

При изменении температуры дестиллированной воды, а также при появлении в ней солей, растворимость CO_2 также меняется, что выражают обычно изменениями коэффициента абсорбции. Установлено, что характер влияния температуры и солей один и тот же, а именно: с повышением температуры и увеличением концентрации солей растворимость CO_2 (т. е. ее коэффициент абсорбции) уменьшается, и наоборот. Числовые выражения этих изменений для 1°С, а также для единицы концентрации разных солей неодинаковы, что видно из табл. 1, 2 и 3, где собраны некоторые относящиеся сюда цифры. Для наглядности они изображены также графически на фиг. 1 и 2.

Таблица 1

Растворимость CO_2 в дестиллированной воде при pCO_2=0,0003 атм. (из Пиа)

T в °С	α	CO_2 в мг/л
0	1,713	1,02
5	1,424	0,84
10	1,194	0,71
15	1,019	0,60
20	0,878	0,52
25	0,759	0,45
30	0,665	0,39
35	0,592	—
40	0,530	—
45	0,479	—
50	0,436	—
60	0,359	—

Таблица 2

Изменения коэффициента абсорбции α в растворах NaCl при T = 16 °С (по Бору из Пиа)

Содержание NaCl в г/кг раствора	α
0	0,985
6	0,960
12	0,935
16	0,919
20	0,905
24	0,887
28	0,871
32	0,809
36	0,795
40	0,781

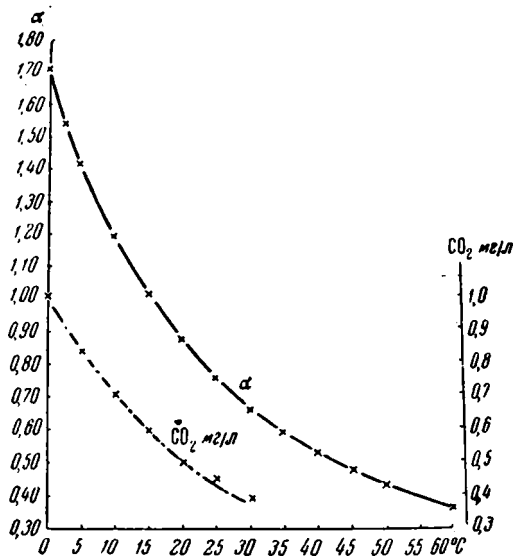
Таблица 3

Коэффициенты абсорбции CO_2 в водных растворах солей

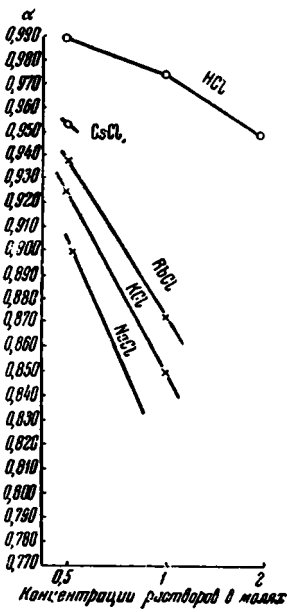
(из Ландольта и Бернштейна)

Соли	Концентрации раствора в г-экв.					
	0	0,5	1	2	3	4
CsCl α	1,014	0,954	—	—	—	—
HCl α	—	0,989	0,974	0,948	—	—
H_2SO_4 α	—	0,965	0,927	0,869	0,825	0,785
KBr α	—	0,935	0,866	—	—	—
KCl α	—	0,925	0,850	—	—	—
KJ α	—	0,940	0,875	—	—	—
KNO_3 α	—	0,953	0,897	—	—	—
RbCl α	—	0,938	0,873	—	—	—

Из рассмотрения кривых и таблиц можно установить два существенных обстоятельства. Убывание CO_2 при повышении температуры и концентрации солей идет по затухающим кривым. Коэффициент абсорбции в раство-



Фиг. 1. Растворимость CO_2 в дистиллированной воде при разных температурах (по данным Ландольта и Бернштейна)



Фиг. 2. Коэффициенты абсорбции CO_2 в растворах HCl и хлористых солей (по данным Ландольта и Бернштейна)

рах кислот всегда выше, чем в растворах образованных ими солей, причем, как это хорошо видно в группе хлоридов щелочей, чем меньше атомный вес металла, связанного с кислотой, тем меньше α при одинаковой концентрации растворов.

Таковы факты. Рассмотрим теперь процессы, происходящие в воде при растворении углекислоты. Разобраться в них позволяет теория электролитической диссоциации.

По этой теории, как известно, некоторая часть молекул дистиллированной воды спонтанно распадается на ионы $H^{\cdot}$ и OH', причем соотношения между ними регулируются уравнением:

$$\frac{H^{\cdot} \cdot OH'}{H_2O} = K. \qquad (1)$$

По определениям Кольрауша произведение $H^{\cdot} \cdot OH'$ при $T = 15°$ ничтожно мало и измеряется величиной $10^{-14,14}$, откуда концентрация $H^{\cdot}$ в дистиллированной воде равна $10^{-7,07}$. Иными словами, ее pH = 7,07.

При растворении CO_2 в воде происходит не просто внедрение ее частиц в межмолекулярные пространства воды, но частично и химическая реакция углекислоты с водой, приводящая к образованию угольной кислоты:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Как показывает опыт, количество углекислоты, вступающей в эту реакцию, невелико и составляет примерно 1% от общей массы растворенного газа; стало быть и концентрация возникающей угольной кислоты ничтожна. Это обстоятельство важно для оценки истинной силы угольной кислоты. Обычно она считается кислотой слабой. Но это неверно, так как эффект действия угольной кислоты рассчитывается на всю массу растворенного в воде газа, почему и уменьшается примерно в 100 раз. Истинная сила угольной кислоты во столько же раз больше условно принимаемой. Образовавшаяся в воде H_2CO_3 далее распадается на ионы $H^{\cdot}$, HCO_3' и CO_3'' по общеизвестным схемам:

1. $H_2CO_3 \rightleftarrows H^{\cdot} + HCO_3'$.
2. $HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3''$.

Соотношения между ионами регулируются уравнениями, аналогичными уравнению (1):

$$\frac{H^{\cdot} \cdot HCO_3'}{H_2CO_3} = K_1, \qquad (2)$$

$$\frac{H^{\cdot} \cdot CO_3''}{HCO_3'} = K_2, \qquad (3)$$

K_1 называется константой первой ступени диссоциации; K_2 — константой второй ступени диссоциации. И та и другая (особенно K_2) выражаются достаточно малыми дробями (порядка 10^{-6} для первой и 10^{-9} для второй).

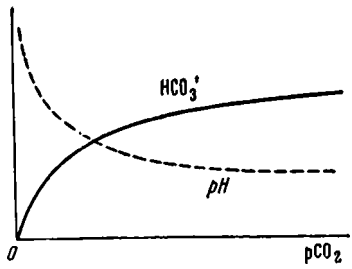
Появление в результате растворения CO_2 в воде значительных масс $H^{\cdot}$ оказывает на растворитель (воду) специфическое воздействие. Избыток $H^{\cdot}$-ионов сдвигает равновесие $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ влево, в сторону понижения диссоциации воды, и приводит к исчезновению из растворов OH'-ионов. Накопляющиеся же в избытке $H^{\cdot}$-ионы (от диссоциации H_2CO_3) делают реакцию растворов кислой.

В итоге растворения CO_2 в дистиллированной воде единственными ионами, практически присутствующими в растворе, оказываются $H^{\cdot}$, HCO_3' и CO_3'', а реакция воды становится более или менее кислой; ее pH ниже 7.

Для дальнейшего существенно выяснить, как выглядят соотношения между этими ионами при разных давлениях pCO_2.

При возрастании pCO_2, концентрация H_2CO_3 естественно увеличивается, а вместе с нею растет и концентрация ионов $H^{\cdot}$ и HCO_3'; pH же раствора,

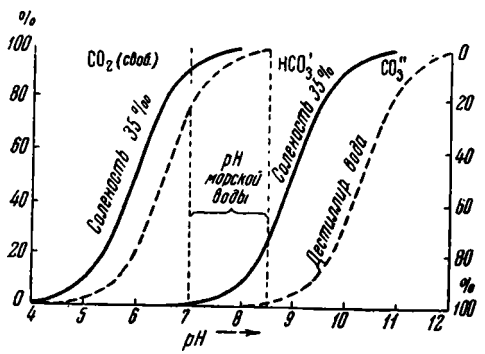
как следует из самого определения этой величины,— понижается. Темп прироста этих ионов, однако, только в поле низких значений pCO_2 строго пропорционален изменению давления углекислоты. В более высоких полях pCO_2 прирост $H^{\cdot}$ и $HCO_3^{\prime}$-ионов постепенно замедляется, что выражается выполаживанием кривых (фиг. 3) в этой части диаграммы. Это значит, что при высоких давлениях углекислоты накопление в растворе CO_2 происходит быстрее, чем накопление $H^{\cdot}$ и $HCO_3^{\prime}$-ионов. Относительная роль свободной CO_2 сравнительно с ионными формами ее растет, и это обстоятельство является первой характерной чертой ионных равновесий при увеличении давления pCO_2 над жидкостью (и в растворе).



Фиг. 3. Изменения pH и концентраций ионов HCO_3' в дестиллированной воде при увеличении давления CO_2 (схема).

Иная судьба ионов $CO_3^{\prime\prime}$.

Возможность распада $HCO_3^{\prime}$ на $H^{\cdot}$ и $CO_3^{\prime\prime}$ определяется существующей концентрацией $H^{\cdot}$-ионов. При возрастании давления углекислоты и концентрации $H^{\cdot}$-ионов избыток их смещает равновесие $HCO_3^{\prime} \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3^{\prime\prime}$ влево. Течение второй стадии диссоциации углекислоты при значительно меньшей величине второй константы K_2 таким образом тормозится, а затем она и вовсе подавляется. Иначе говоря, с возрастанием pCO_2 концентрация $CO_3^{\prime\prime}$ хотя и растет, но мало, а потом и вовсе перестает расти. В высоких полях pCO_2 в растворе из ионов присутствуют только $H^{\cdot}$ и $HCO_3^{\prime}$, монокарбонатный же ион $CO_3^{\prime\prime}$ практически отсутствует. Это — вторая характерная черта ионных равновесий в растворах при возрастании pCO_2.



Фиг. 4. Карбонатные равновесия CO_2 в дестиллированной воде и в соленой воде (по Г. Ваттенбергу).

Таким образом, с увеличением pCO_2 в растворе все больше накопляется свободная CO_2, из ионов же удерживаются $H^{\cdot}$ и $HCO_3^{\prime}$; $CO_3^{\prime\prime}$-ион уменьшается до полного исчезновения, pH падает. При уменьшении pCO_2 — в растворе уменьшается относительное значение свободной CO_2, $H^{\cdot}$ и $HCO_3^{\prime}$-ионов и возрастает роль $CO_3^{\prime\prime}$-ионов; pH подымается. Это — основной закон карбонатных равновесий при растворении CO_2 в дестиллированной воде. Его наличие открывает новый смысл pH как величины, характеризующей карбонатные равновесия в водных растворах. pH есть не только мерило концентраций $H^{\cdot}$, образующихся при растворении CO_2 в воде, но и характеристика соотношений свободной CO_2, $HCO_3^{\prime}$ и $CO_3^{\prime\prime}$-ионов. Этот другой, дополнительный, смысл pH нужно иметь в виду при разборе всякого рода карбонатных соотношений.

Точный расчет соотношений свободной CO_2, $HCO_3^{\prime}$ и $CO_3^{\prime\prime}$ для разных давлений pCO_2 или, иначе, для разных величин pH позволил построить диаграмму ионных карбонатных равновесий, характеризующих растворы CO_2 в воде (фиг. 4). В этой диаграмме, являющейся графическим выражением основного закона растворения CO_2, движение влево отвечает повышению pCO_2 над раствором, движение вправо — понижению pCO_2.

Весьма интересные изменения в ионных соотношениях происходят при повышении температуры раствора, а также при появлении в нем солей. В обоих случаях, как мы знаем, растворимость CO_2 падает, т. е. pCO_2 в растворе уменьшается. А это неизбежно должно вызывать в остающейся общей массе углекислоты относительное уменьшение роли свободной CO_2 и возрастание роли ионной формы ее, т. е. HCO_3' - и CO_3''-ионов. Это выражается в изменении констант диссоциации K_1 и K_2, которые при повышении температуры и при осолонении раствора растут, как это видно из табл. 4.

Таблица 4

Числовые значения отрицательных логарифмов K_1 и K_2 как функция содержания солей и температуры
(по Г. Ваттенбергу)

Содержание солей в %	$-\lg K_1$					$-\lg K_2$				
	0°	10°	20°	30°	$\pm^{\Delta}_{-\lg K_1}$	0°	10°	20°	30°	$\pm^{\Delta}_{-\lg K_2}$
0	6,66	6,57	6,49	6,43	—0,23	10,68	10,56	10,45	10,34	—0,34
5	6,37	6,29	6,22	6,17	—0,20	9,79	9,67	9,55	9,45	—0,34
10	6,32	6,23	6,16	6,11	—0,21	9,59	9,46	9,35	9,24	—0,35
15	6,29	6,20	6,12	6,07	—0,22	9,47	9,34	9,23	9,12	—0,34
25	6,23	6,14	6,06	6,00	—0,23	9,32	9,20	9,09	8,98	—0,34
35	6,19	6,10	6,02	5,95	—0,24	9,24	9,12	9,00	8,90	—0,34
	—0,47	—0,47	—0,47	—0,48	—	—1,44	—1,44	—1,43	—1,44	—

Одновременно происходит перераспределение ролей между HCO_3' и CO_3''. Поскольку увеличение K_2 в обоих случаях идет гораздо быстрее, чем рост K_1,— при повышении температуры и при осолонении прирост ионов CO_3'' происходит в большей массе, чем ионов HCO_3', а это вызывает некоторый подъем pH.

Все явления текут так, как будто при подогревании углекислотного раствора или при осолонении его мы перемещаемся вправо на нашей диаграмме, а при охлаждении (или распреснении) движемся по ней влево. К солевым растворам CO_2 это правило применимо лишь при условии, если сами соли строго нейтральны и их прибавление или изъятие из раствора уже само по себе (без влияния CO_2) не меняет pH раствора.

Существенно отметить, что изменения K_1 и K_2 (т. е. соотношений HCO_3' и CO_3'') под действием солей происходят гораздо энергичнее, чем под влиянием температуры. Иными словами, минерализация в природных условиях гораздо более существенный фактор ионных равновесий, чем температура.

Для всей дальнейшей теории карбонатных равновесий в водных растворах $CaCO_3$ и $MgCO_3$ изложенные законы играют роль фундамента, без которого невозможно разобраться в природных явлениях.

2. Растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде, лишенной CO_2

Неоднократно делались попытки найти экспериментально растворимость $CaCO_3$ в воде, лишенной солей и углекислоты, с тем, чтобы получить, так сказать, отправной пункт для суждения о влиянии различных факторов на величину растворимости углекальциевой соли. Результаты этих опытов были сведены в 1933 г. Ю. Пиа в нижеследующую табл. 5.

Таблица 5

Растворимость $CaCO_3$ в воде, лишенной CO_2

№ п/п	T в °С	Исследователь	Растворимость в мг/л	Модификация растворяемого карбоната
1	8,7	Голлеман	10,1	—
2	15	Клэн	20,1	Кальцит + арагонит
3	16	Шлезинг	13,1	—
4	16—20	Тильманс и Хюблейн	11,5	Кальцит
5	18	Кольрауш	13	»
6	18	»	19	Арагонит
7	18	Клэн	37,5	Кальцит + арагонит
8	18—20	»	18,7	Кальцит
9	15—30	»	12	»
10	20	Зейделл	12	»
11	23,8	Голлеман	12,5	—
12	25	Кендалл	14,33	Кальцит
13	25	»	15,28	Арагонит
14	25	Бэр	14,8	Кальцит
15	30	»	14	»
16	40	Клэн	18,5	»
17	50	Кендалл	15,04	»
18	50	»	16,17	Арагонит
19	60	Клэн	20,9	Кальцит
20	80	»	21,4	»
21	100	Кендалл	17,79	»
22	100	»	19,02	Арагонит
23	100	Клэн	34,7	Кальцит
24	100	»	28,3	Кальцит + арагонит
25	100	»	24,7	» »

Исключив несколько явно завышенных цифр, полученных Клэном (>20 мг/л), находим, что растворимость $CaCO_3$ в интервале 0—100° равна примерно 16 мг/л. При этом при низких температурах растворимость $CaCO_3$ несколько ниже 16 мг/л, на высоких же — несколько выше этой цифры. Иначе говоря, растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде при отсутствии CO_2, возможно, несколько растет с повышением температуры, в отличие от того, что наблюдается при растворении в присутствии CO_2. Кроме того, растворимость арагонита слегка — на 9% — выше растворимости кальцита (17,4 мг/л). По отношению к первой закономерности следует, однако, соблюдать известную осторожность, ибо, с одной стороны, цифры растворимости настолько низки вообще, что аналитическая ошибка дает себя знать; с другой же, по данным Джонстона и Вилльямсона (1916), о растворимости $CaCO_3$, при полном отсутствии CO_2, говорить трудно, ибо при длительном отсутствии CO_2 карбонат кальция неустойчив (см. ниже). Цифры, приведенные в таблице, указывают, вероятно, минимальную растворимость $CaCO_3$ в этих условиях.

3. Растворимость $CaCO_3$ в воде, содержащей CO_2, и процессы, происходящие при растворении

Существенно иначе ведет себя $CaCO_3$, когда растворитель содержит CO_2 или соли.

Остановимся пока на влиянии CO_2, причем опять-таки вначале рассмотрим экспериментально полученные факты, а затем разберем физико-химическую сущность происходящих при растворении процессов.

В табл. 6 воспроизведены данные относительно растворимости $CaCO_3$ при 17°С и изменяющемся давлении pCO_2 над раствором.

Таблица 6

Растворимость $CaCO_3$ в присутствии CO_2 при 17°С
(по Тильмансу и Шеперкло, 1927)

CO_2 свободн. в мг/л	Давление CO_2 в долях атм.	$CaCO_3$ в мг/л	$CaCO_3$ в мг-экв./л	pH
0	0	11	0,23	—
0,1	0,00005	23	0,45	—
0,25	0,00013	34	0,68	—
0,50	0,00026	45	0,91	—
0,75	0,00040	57	1,14	—
1,00	0,00063	68	1,36	—
1,40	0,00074	80	1,59	—
1,75	0,00093	91	1,82	—
2,40	0,00127	102	2,05	8,09
3,00	0,00159	114	2,27	8,05
3,90	0,00206	125	2,50	7,96
4,8	0,00254	136	2,73	7,92
6,0	0,00317	148	2,95	7,85
7,5	0,00397	159	3,18	7,80
9,25	0,00489	170	3,41	7,74
11,5	0,00609	182	3,64	7,66
14,1	0,00747	193	3,86	7,60
17,2	0,00910	205	4,09	7,54
20,75	0,0110	216	4,32	7,48
25,0	0,0130	227	4,55	7,43
29,5	0,0156	239	4,77	7,38
35,0	0,0185	250	5,00	7,31
40,75	0,0216	261	5,23	7,28
47,0	0,0249	273	5,45	7,23
54,0	0,0286	284	5,68	7,19
61,0	0,0323	296	5,91	7,15
68,5	0,0362	307	6,14	7,13
76,4	0,0404	318	6,36	7,09
85,0	0,0450	330	6,59	7,04
93,5	0,0495	341	6,82	7,03
103,0	0,0545	352	7,05	7,00
112,5	0,0595	364	7,24	6,98
122,5	0,0648	375	7,50	6,95
132,9	0,0704	387	7,73	6,93
143,8	0,0760	398	7,95	6,91
154,5	0,0818	409	8,18	6,89
165,5	0,0876	421	8,41	6,87
176,6	0,0935	432	8,64	6,86
188,0	0,0995	443	8,86	6,84
199,5	0,1055	455	9,09	6,82

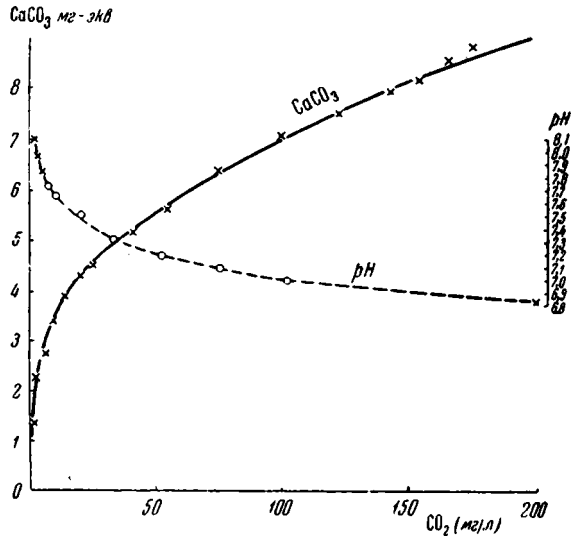
Табл. 7 дополняет предыдущую, ибо в ней дана растворимость $CaCO_3$ при постоянном давлении pCO_2, но меняющейся температуре.

Таблица 7

Влияние температуры на растворимость $CaCO_3$

Давление CO_2 в атм.	0°		18°		30°	
	$CaCO_3$ в мг/л	pH	$CaCO_3$ в мг/л	pH	$CaCO_3$ в мг/л	pH
0,0003	94	7,4	65	7,6	47	7,9

Из рассмотрения этих таблиц вытекают три существенных вывода. Во-первых, растворимость $CaCO_3$ в воде, содержащей CO_2, всегда значительно выше, чем в воде, не содержащей углекислоты. Во-вторых, с повышением давления CO_2 над раствором (и в растворе) растворимость $CaCO_3$ растет, но не пропорционально давлению, а замедленно по сравнению с давлением, и с тем большим замедлением, чем выше давление. Иными словами, при повышении pCO_2 все большая масса CO_2 остается в виде свободного газа. Графически (фиг. 5) это дает кривую растворимости, приближающуюся к параболической. Одновременно с ростом растворимости $CaCO_3$ pH раствора падает по кривой, также приближающейся к параболической. В-третьих, повышение температуры при постоянном давлении pCO_2 понижает растворимость $CaCO_3$, повышая одновременно pH раствора, и наоборот.



Фиг. 5. Растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде при 17°С
(по данным Тильманса и Шеперкло).

Нетрудно видеть, что эти закономерности в точности отвечают законам растворения в воде самой CO_2. Можно сказать поэтому, что поведение $CaCO_3$ в углекислых водах целиком определяется режимом присутствующей углекислоты.

Разберем теперь сущность физико-химических процессов, происходящих при растворении $CaCO_3$ в воде, содержащей CO_2.

Как только в воде появляются первые молекулы $CaCO_3$, они тотчас же распадаются на ионы $Ca^{\cdot\cdot}$ и CO_3''.

Ионы $H^{\cdot}$, в значительном количестве присутствующие в насыщенной углекислотой воде (от первой ступени диссоциации H_2CO_3 и от диссоциации воды), реагируют с CO_3'', образуя HCO_3':

$$H^{\cdot} + CO_3'' \rightleftarrows HCO_3'.$$

Образовавшийся таким образом бикарбонатный ион вместе с другим бикарбонатным ионом, возникающим от первой ступени диссоциации H_2CO_3, связывается с $Ca^{\cdot\cdot}$ в новое равновесие:

$$Ca^{\cdot\cdot} + 2HCO_3' \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

Средняя углекальциевая соль переходит в бикарбонат кальция.

В итоге этого процесса в растворе, с одной стороны, исчезают молекулы $CaCO_3$, с другой — ионы HCO_3' и $H^{\cdot}$, связанные со свободной CO_2 и с водой, приобретают новые связи (с $Ca^{\cdot\cdot}$). Равновесие раствора с твердой фазой $CaCO_3$, с газовой фазой CO_2 и с недиссоциированной частью воды тем самым нарушается, благодаря чему в раствор переходят новые молекулы $CaCO_3$, новые молекулы CO_2 (из воздуха,) а новые молекулы воды спонтанно распадаются на $H^{\cdot}$ и OH'.

Вновь появившиеся ионы постигает прежняя участь, и таким образом раствор все больше обогащается ионами $Ca^{\cdot\cdot}$, HCO_3' и OH': в воде, содержащей CO_2, происходит растворение $CaCO_3$ в размерах, далеко превосходящих его растворимость в воде без углекислоты. Одновременно раствор становится щелочным (благодаря накоплению избыточных масс OH' от диссоциации воды).

Если так, то что же определяет наступление конца растворения? Обратим внимание, что параллельно с исчезновением в процессе формирования бикарбоната $H^{\cdot}$-ионов, полученных от первой ступени диссоциации H_2CO_3 и от спонтанной диссоциации воды, имеет место диссоциация бикарбонатных ионов по схеме:

$$HCO_3' \rightleftarrows H^{\cdot} + CO_3'',$$

и таким образом вновь частично генерируется утраченный было $H^{\cdot}$. Так как, однако, константа 2-й ступени диссоциации крайне мала (10^{-9}), то и рост концентрации порождаемых ею $H^{\cdot}$-ионов идет крайне медленно. Тем не менее, все же благодаря этому процессу через некоторое время произведение из всех имеющихся в растворе ионов $H^{\cdot}$ и HCO_3' удовлетворит уравнению:

$$H^{\cdot} \cdot HCO_3' = K_1 H_2CO_3 = \frac{K_1 \alpha p CO_2}{100},$$

т. е. уравнению, регулирующему равновесие CO_2 в растворе и в воздухе. С этого момента дальнейшее растворение CO_2 в воде прекратится, а вместе с ним прекратится и растворение $CaCO_3$. Таким образом предел растворению $CaCO_3$ при данном pCO_2 над раствором кладется ходом 2-й ступени диссоциации углекислоты (K_2) и ростом порождаемых ею $H^{\cdot}$-ионов.

Так как K_2 чрезвычайно мала (10^{-9}), то количество $H^{\cdot}$, находящихся в воде к концу растворения $CaCO_3$, ничтожно, гораздо меньше, чем получается от спонтанной диссоциации воды (10^{-7}), что и вызывает щелочную реакцию воды ($pH > 7{,}0$).

Описанные процессы характеризуют ионные равновесия при давлениях pCO_2, близких парциальному давлению CO_2 в атмосфере ($p = 0{,}0003 = 3 \cdot 10^{-4}$). При более высоких pCO_2 картина становится существенно иной.

Прогрессирующее повышение pCO_2 над раствором приводит, как мы знаем, к увеличению концентрации $H^{\cdot}$ и HCO_3' в самом растворе. Естественно, что это вызывает, вообще говоря, повышение растворимости $CaCO_3$. Но так как при возрастании pCO_2 все большая масса углекислоты остается в растворе в свободной форме, растворимость $CaCO_3$ с ростом pCO_2 идет замедленным темпом. Одновременно в концентрирующемся растворе $CaCO_3$ своеобразно изменяются процессы взаимодействия ионов. В усиливающемся электрическом поле в единицу времени все меньшая масса ионов объединяется в недиссоциированные молекулы и обратно получается из них диссоциацией. Все бóльшая масса ионов становится

как бы неактивной, не принимающей участия в реакциях ассоциации и диссоциации. Остающиеся неактивными H'-ионы 1-й и 2-й ступени диссоциации CO_2 все в большей мере ликвидируют щелочную реакцию раствора, а при высоких давлениях pCO_2 над раствором (больших 0,05 атм.) делают карбонатные растворы кислыми, что также установлено экспериментально (см. табл. 6). Таким образом, чем меньше давление pCO_2 над раствором, тем он щелочней, чем выше pCO_2, тем раствор карбонатов кислей.

В свете сказанного легко понять механизм влияния температуры на растворимость $CaCO_3$. При повышении температуры коэффициент абсорбции CO_2 резко убывает и свободная углекислота улетучивается из раствора. Это нарушает равновесие между свободной CO_2 и H' и HCO_3'-ионами раствора. Начинается разрушение бикарбонатного иона:

$$2HCO_3' \rightarrow CO_2 + H_2O + CO_3.$$

Этот процесс равносилен превращению более растворимого бикарбоната в менее растворимую среднюю соль, которая при повышении температуры и выпадает из раствора, понижая величину растворимости $CaCO_3$. При понижении температуры коэффициент абсорбции повышается, что вызывает дополнительную миграцию CO_2 в раствор и повышение растворимости $CaCO_3$.

Изложенное выше представляет собою качественную характеристику процессов, происходящих при растворении $CaCO_3$ в углекислых водах. Но эти процессы допускают и количественное выражение в виде некоторых формул.

Эмпирические формулы растворения $CaCO_3$ давались многими авторами (Шлезингер, Джонстон и Вилльямсон и др.). Их общий тип может быть выражен формулой:

$$y = ax^k,$$

где $y = CaCO_3$, перешедшему в раствор, в грамм-молекулах, a—коэффициент пропорциональности, x — концентрация CO_2 в молях, k — эмпирически найденный коэффициент, разный у разных авторов. Так, например, формула Шлезингера имеет вид:

$$y = 1{,}00854^x, \quad \text{где} \quad x = 0{,}37366.$$

Кольтгофф, обработав эмпирически полученные цифры с точки зрения теории электролитической диссоциации, дал уже аналитически выведенную формулу растворимости $CaCO_3$:

$$\frac{\alpha^3 [Ca^{\cdot\cdot}] [HCO_3']^2}{[CO_2]} = 1{,}13 \cdot 10^{-4},$$

где $[Ca^{\cdot\cdot}]$ и $[HCO_3']$ — концентрация $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3'-ионов в грамм-эквивалентах на литр, $[CO_2]$ — концентрация свободной CO_2 в растворе в грамм-молях на литр, α — степень диссоциации бикарбоната ($=K_1$).

Эта формула остается справедливой как в тех растворах, в которых $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' находятся в эквивалентных количествах, так и тогда, когда имеется избыток ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и HCO_3' и в растворе присутствуют посторонние соли. α здесь меняется с разведением, приближаясь к единице при бесконечном

разведении. Вот некоторые, наиболее практически нужные значения α (Селиванов, 1937, 1).

Концентрация HCO'_3 мг-экв.	α	α^2
0,5	0,95	0,857
1,0	0,92	0,779
2,0	0,89	0,705
3,0	0,88	0,682
4,0	0,87	0,659
5,0	0,86	0,636

Что касается количественных изменений растворимости $CaCO_3$ в углекислых водах при разных температурах, то Фрир и Джонстон в 1929 г. на основании всех произведенных до того опытов, дали следующий ряд:

$T=$	0°	10°	20°	25°	30°	50°
$r=$	1,8	1,4	1,4	1,0	0,9	0,6

Здесь r означает отношение растворимости $CaCO_3$ при данной температуре к растворимости его при 25°C, при условии, что pCO_2 находится в пределах от 0,0003 до 1,0 атмосфер. Этот ряд цифр соответствует эмпирической формуле:

$$\lg r = \frac{830}{T} - 2{,}78,$$

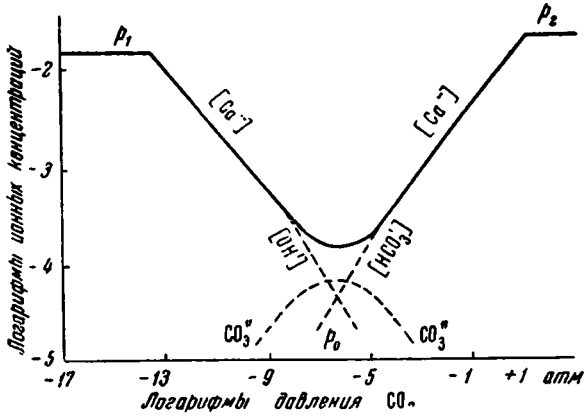
где T обозначает абсолютную температуру раствора.

Для понимания природных равновесий $CaCO_3$ приведенные выше материалы совершенно достаточны. Нужно иметь в виду, однако, что они вскрывают отнюдь не всю гамму возможных отношений между pCO_2 и $CaCO_3$, но ограничиваются относительно узкими пределами колебаний pCO_2 — от $1 \cdot 10^{-7}$ до 1,0 атм. Характерную черту этого интервала составляет то, что в экспериментах устойчивой твердой фазой является $CaCO_3$, а концентрация $Ca^{\cdot\cdot}$ в растворе растет с ростом pCO_2. При очень низких и очень высоких давлениях pCO_2 соотношения приобретают иной вид. Так, при крайне низких pCO_2 $CaCO_3$ становится неустойчивым, заменяясь постепенно $Ca(OH)_2$, а концентрации $Ca^{\cdot\cdot}$ в растворе не понижаются, а наоборот, растут. При очень высоких давлениях pCO_2 твердая фаза $CaCO_3$ заменяется твердой фазой $Ca(HCO_3)_2$, а в концентрации $Ca^{\cdot\cdot}$ в растворе начинают убывать.

В 1916 г. Джонстон и Вилльямсон (1916, 2) объединили все эти материалы в одну кривую равновесий $CaO - H_2O - CO_2$ на очень широком диапазоне колебаний pCO_2. Эта кривая воспроизведена на фиг. 6. Как видим, она распадается на несколько частей. Первая соответствует парциальному давлению CO_2 над раствором от 0 до $2{,}6 \cdot 10^{-14}$; в этом интервале в твердой фазе, находящейся в равновесии с раствором, содержится $Ca(OH)_2$. При переходном давлении $CO_2(p_1)$, равном $2{,}6 \cdot 10^{-14}$ атм., в равновесии с раствором находятся две фазы — $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$. При дальнейшем возрастании парциального давления (p) в твердой фазе устойчивой оказывается только $CaCO_3$; $Ca(OH)_2$ медленно переходит в $CaCO_3$; количество же $Ca^{\cdot\cdot}$ в растворе убывает, достигая минимума при $p = p_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ атм. Начиная с этого момента, при продолжающемся возрастании парциального давления CO_2 начинает образовываться заметное количество иона HCO_3', содержание же $Ca^{\cdot\cdot}$-иона в растворе возрастает до $p = p_2 \approx 15$ атм. (при 16°C). При этом давлении в твердой фазе в равновесии с раствором находятся и $CaCO_3$ и $Ca(HCO_3)_2$; при еще больших давлениях CO_2 в твердой фазе $CaCO_3$ становится неустойчивым, заменяясь $Ca(HCO_3)_2$, содер-

жание $Ca^{\cdot\cdot}$-иона в растворе вновь начинает убывать. Эти соотношения хорошо видны на чертеже, заимствованном из работы цитированных авторов.

Таким образом, исследования, посвященные растворимости $CaCO_3$ при pCO_2 от $4{,}0 \cdot 10^{-7}$ до 1,0 атм., освещают лишь одну — правую ветвь кривой равновесия $CaO - H_2O - CO_2$, а природные давления CO_2 ($n10^{-4}$ — $n10^{-3}$ атм.) отвечают лишь ничтожному участку этой правой ветви.



Фиг. 6. Зависимость ионных концентраций от парциального давления $p\,CO_2$ для системы $CaO - H_2O - CO_2$ при 16°С

(по Джонстону и Вилльямсону)

Несмотря на неприложимость всей кривой Джонстона и Вилльямсона к условиям природных водоемов, она все же имеет для нас очень большой интерес, так как позволяет в дальнейшем сформулировать особенности карбонатных равновесий $MgCO_3$ сравнительно с равновесиями $CaCO_3$.

4. Растворимость $CaCO_3$ в растворах отдельных солей *

Так как природные воды никогда не бывают по составу дестиллированной водой, но всегда содержат большее или меньшее (а порою и очень большое) количество солей щелочных и щелочноземельных металлов, то для успешного анализа карбонатных равновесий необходимо знать, как влияют на растворимость $CaCO_3$ отдельные соли и сложные смеси их.

По общему закону Нернста, соли, имеющие общий ион с данной, понижают ее растворимость, не имеющие общего иона, напротив, повышают ее растворимость. Это общее правило имеет, однако, в разных случаях разное количественное выражение, почему и необходимо подробно разобрать его конкретное применение к углекальциевой соли.

Рассмотрим прежде всего позитивное действие солей, не имеющих общего иона с $CaCO_3$. В качестве испытуемых солей были взяты NaCl, Na_2SO_4, $MgCl_2$ и $MgSO_4$. Технически опыты были поставлены мною и А. Н. Зарубицкой следующим образом. Для каждой соли изготовлялись растворы, отвечающие ее концентрации в 1; 3,5; 8; 15; 20; 25%. В стаканы емкостью в 1 л загружалось по 500 мл каждого такого раствора и присыпалось по 1 г тонко измельченного синтетического химически чистого $CaCO_3$. Заряженные стаканы ставились затем в комнату-термостат и выдерживались при постоянной температуре, равной в одной серии опытов

* В разделах 4 и 5 излагаются данные совместного исследовани автора с А. Н. Зарубицкой.

16—18°, в другой 28—30°С, в течение 28—29 дней при ежедневном трехкратном энергичном помешивании растворов. Одновременно ставились глухие опыты: 1) с дестиллированной водой, в которую загружался $CaCO_3$, и 2) с растворами $MgSO_4$ и $MgCl_2$ тех же концентраций, что в описанных опытах, но без загрузки в них $CaCO_3$. Это делалось с целью исключения собственной щелочности $MgCl_2$ и $MgSO_4$, возникающей под влиянием их гидролиза. По истечении 28—29 дней из всех стаканов отбиралось по 50 мл раствора, которые затем титровались в присутствии метилоранжа 0,01 HCl (иногда 0,1 *N* HCl). Через 3—4 дня титрование повторялось, причем обычно получались цифры, точно сходившиеся с предыдущими. Для контроля через каждые 2—3 дня титрование повторялось еще раз, давая полное схождение с предыдущими, и опыт приостанавливался. В остаточном растворе определялся еще pH — колориметрически со шкалой Кларка.

Таблица 8

Влияние $CaCO_3$ на гидролиз $MgSO_4$

Концентрации солей	Щелочность наблюдения в мг-экв./л	Щелочность теоретическая в мг-экв./л	Разница в мг-экв./л
1. Контрольные опыты			
1% $MgSO_4$	0,196	—	—
3,5% $MgSO_4$	0,261	—	—
8% $MgSO_4$	0,316	—	—
Раствор $CaCO_3$	1,526	—	—
2. Смеси $MgSO_4+CaCO_3$			
1% $MgSO_4+CaCO_3$ (100 мл)	0,904	0,959	—0,05
3,5% $MgSO_4+CaCO_3$ (100 мл)	0,981	1,024	+0,04
8% $MgSO_4+CaCO_3$ (100 мл)	1,15	1,079	—0,08

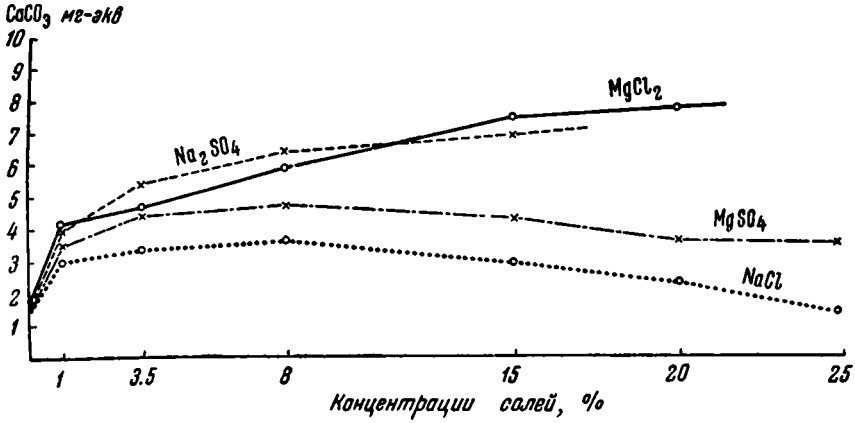
Поскольку NaCl и Na_2SO_4 практически не гидролизуются, цифры окончательного титрования этих растворов принимались за меру растворимости в них $CaCO_3$.

В растворах гидролизующихся $MgCl_2$ и $MgSO_4$ из цифры титрования их вычиталась величина глухого опыта с этими солями и остаток принимался за меру растворимости $CaCO_3$ в растворах $MgCl_2$ и $MgSO_4$.

Теоретически можно было предполагать, что под влиянием $CaCO_3$ гидролиз $MgSO_4$ и $MgCl_2$ мог более или менее заметно меняться, и потому, применяя вышеописанную процедуру вычитания цифр глухого опыта с этими солями, мы искажаем истинную величину растворимости $CaCO_3$ в растворах хлоридов и сульфатов магния.

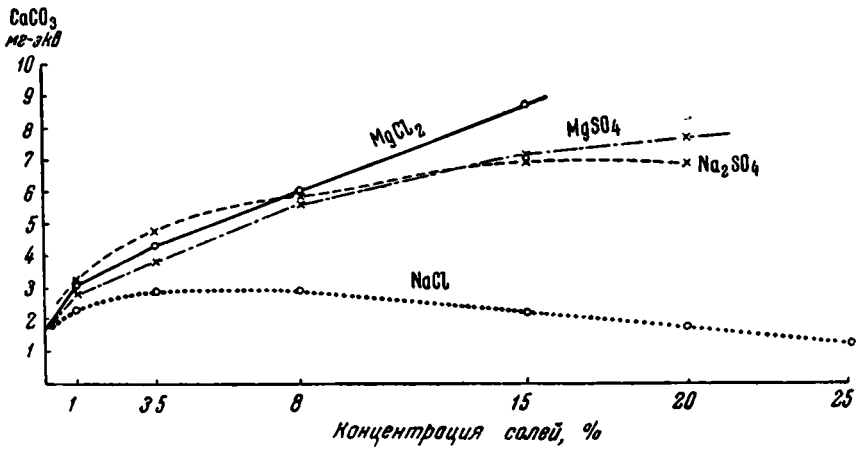
Чтобы вычислить возможную величину ошибки, был поставлен следующий контрольный опыт. Приготавливались по 100 мл раствора 1; 3,5; 8% $MgSO_4$ и определялся их титр (T_1) в мг-экв. на литр. Одновременно изготовлялись по 100 мл 2, 7 и 16% раствора $MgSO_4$ и 500 мл раствора $CaCO_3$ в дестиллированной воде, соприкасающейся с воздухом; точно определялся титр этого последнего раствора (T_2) в мг-экв. на литр. Затем в стаканы с 2, 7 и 16% концентрациями $MgSO_4$ приливалось по 100 мл раствора $CaCO_3$ и после 2—3-часового стояния определялась титрованием щелочность этого раствора (T_3) тоже в мг-экв. на литр. Если влияние $CaCO_3$ на гидролиз $MgSO_4$ практически отсутствует, то $T_1+T_2=T_3$, в противном случае T_3 всегда будет заметно отличаться от T_1+T_2, причем величина и характер отличий (±) будут ука-

зывать на степень и характер влияния $CaCO_3$ на гидролиз $MgSO_4$. Результаты опыта сведены в табл. 8. Из нее видно, что влияние $CaCO_3$ на гидролиз $MgSO_4$ при 16—18° ничтожно и целиком лежит в пределах точности опыта. Это значит, что, вычитая в наших основных вышеописанных опытах из титра $MgSO_4+CaCO_3$ величину глухого опыта с $MgSO_4$, мы не искажаем истинной растворимости $CaCO_3$ в растворах сульфата магния.



Фиг. 7. Растворимость $CaCO_3$ в солевых растворах при 16—18°С.

Поскольку в наших опытах гидролиз $MgCl_2$ количественно был значительно ниже гидролиза $MgSO_4$, очевидно влияние на него $CaCO_3$ было еще меньшим.



Фиг. 8. Растворимость $CaCO_3$ в солевых растворах при 28—30°С.

Все полученные в основных опытах данные сведены в табл. 9 и изображены для наглядности на фиг. 7 и 8.

Оставляя пока в стороне влияние температуры (его мы разберем ниже), можно констатировать то существенное обстоятельство, что хотя все взятые в опыт соли повышают растворимость $CaCO_3$, интенсивность этого позитивного влияния у разных солей неодинакова. Наименьшее действие оказывает NaCl, причем вначале — до соленостей 7—8%— растворимость $CaCO_3$ под его влиянием растет, позже — начинает падать и при

Таблица 9

Растворимость $CaCO_3$ в растворах NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ и $MgCl_2$ при 18 и 30°С в равновесии с атмосферной CO_2 в мг-экв./л

А. Растворы NaCl

NaCl в %	1	3,5	8	15	20	25	Серии опытов
T 16—18°С . . .	2,62 2,99	2,94 3,40	2,94 3,59	2,56 2,88	2,36 2,26	1,85 1,43	I II
T 29—30°С . . .	2,43 2,37	2,79 2,81	2,84 2,87	2,48 2,20	2,17 1,74	1,70 1,39	I II
±ΔCaCO₃ . . . . в мг-экв.	—0,21 —0,62	—0,15 —0,59	—0,10 —0,72	—0,08 —0,68	—0,18 —0,52	—0,15 —0,04	I II
pH при . . . . . 16—18°С	8,2 7,9	8,2 8,0	8,2 8,2	8,2 8,0	8,2 7,6	8,0 6,4 (?)	I II
pH при . . . . . 29—30°С	8,5 8,2	8,6 8,2	8,6 8,3	8,5 8,1	8,4 7,7	8,3 6,9 (?)	I II
±Δ pH	+0,3 +0,3	+0,4 +0,2	+0,4 +0,1	+0,3 +0,1	+0,2 +0,1	+0,3 +0,5	I II

Б. Растворы Na_2SO_4

Na_2SO_4 в % . . .	1	3,5	8	15	20	25	
T 16—18°С	3,99	5,48	6,48	6,98	—	—	
T 28—30°С	3,19	4,81	5,68	6,96	6,78	—	
±ΔCaCO₃ при повыш. темп. . .	—0,80	—0,67	—0,80	—0,02 (?)	—	—	
pH при 16—18°С	7,81	8,3	8,5	8,6	—	—	
pH при 28—30°С	8,4	8,6	8,6	8,7	8,7	—	
±ΔpH при повыш. темп.	+0,61	+0,3	+0,1	+0,1	—	—	

высоких концентрациях NaCl спускается практически до исходной. Na_2SO_4, $MgCl_2$ и $MgSO_4$ оказывают гораздо более сильное позитивное влияние на растворимость $CaCO_3$, причем с увеличением минерализации раствора растворимость $CaCO_3$ во всех случаях непрерывно растет, хотя

Таблица 9 (продолжение)

В. Растворы $MgSO_4$

$MgSO_4$ в % . . .	1	3,5	8	15	20	25	
T 16—18°C	3,48	4,41	4,76	4,24	3,57	3,48	
T 29—30°C	2,93	3,84	5,54	7,07	7,53	9,34 (?)	
$\pm\Delta CaCO_3$ при повыш. темп. . .	—0,55	—0,57	+0,78	+2,83	+3,96	+5,86	
pH при 16—18°C	8,2	8,3	8,4	8,2	8,2	8,0	
pH при 29—30°C	8,3	8,5	8,4	8,2	8,0	6,8	
$\pm\Delta$pH при повыш. темп.	+0,1	+0,2	0,0	0,0	—0,2	—1,2	

Г. Растворы $MgCl_2$

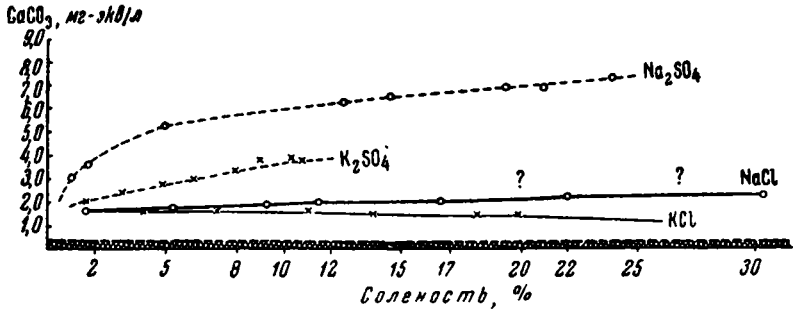
$MgCl_2$ в % . . .	1	3,5	8	15	20	25	
T 16—18°C . . .	4,12	4,68	5,92	7,41	7,71	—	
T 29—30°C . . .	3,09	4,28	5,83	8,58	8,58	7,89	
$\pm\Delta CaCO_3$ при повыш. темп. . .	—1,03	—0,40	—0,09	+1,17	+0,77	—	
pH при 16—18°C	8,0	8,2	8,4	7,8	6,9	—	
pH при 29—30°C	8,2	8,2	8,3 (?)	8,1	7,4	6,9	
$\pm\Delta$pH при повыш. темп.	+0,2	0,0	—0,1(?)	+0,3	+0,5	—	

и затухающими темпами. Абсолютные величины растворимости $CaCO_3$ в этих солях очень близки. Характерно также, что влияние сульфатов и хлоридов на растворимость $CaCO_3$ в группе щелочных и щелочноземельных металлов прямо противоположно. У щелочных металлов сульфаты действуют сильнее хлоридов, у щелочноземельных хлориды сильнее сульфатов.

К этим нашим наблюдениям можно добавить еще старые опыты Камерона, согласно которым в группе щелочных металлов калиевые соли (сульфаты и хлориды) действуют на растворимость $CaCO_3$ гораздо слабее, чем натриевые, что хорошо видно на диаграмме (фиг. 9), составленной по данным Камерона. Судя по этой диаграмме, растворимость $CaCO_3$ в ра-

створах солей щелочных металлов вообще следует, повидимому, очень простой общей закономерности; она возрастает прямо пропорционально силе кислотного радикала и обратно пропорционально щелочности связанного с этим радикалом металла.

К соединениям щелочноземельных металлов эта формула, однако, неприменима.



Фиг. 9. Растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде и в растворах NaCl, Na_2SO_4, K_2SO_4 и KCl при 25°C без CO_2 (сетчатая штриховка) и в равновесии с воздухом (по данным Камерона и др.).

В качестве солей с общим ионом были взяты $CaSO_4$ и Na_2CO_3, важные для дальнейшего, причем с сернокислым кальцием были поставлены опыты при 18 30°, а с Na_2PO_3 лишь при 30°.

Таблица 10

Растворимость $CaCO_3$ (в мг-экв.) в растворах $CaSO_4$

$CaSO_4$ в %	0,05	0,075	0,1	0,125	0,150	0,175	0,2	Средняя
T 18—19°C	1,15	0,96	1,08	0,89	0,76	0,76	0,96(?)	—
T 30°C	0,88	0,77	0,72	0,75	0,69	0,67	0,69	—
$\pm\Delta CaCO_3$ при повыш. темп.	—0,27	—0,19	—0,36	—0,14	—0,05	—0,09	—0,27	—0,2
pH растворов								
T 18—19°C	7,5	7,4	7,5	7,4	7,5	7,4	7,5	—
T 29—30°C	7,9	7,9	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	—
$\pm$ΔpH при повыш. темп. . .	+0,4	+0,5	+0,3	+0,4	+0,3	+0,4	+0,3	+0,35

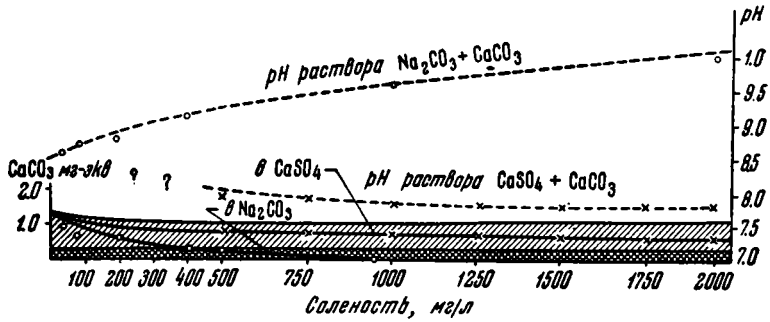
Таблица 11

Растворимость $CaCO_3$ (в мг-экв.) в растворах Na_2CO_3 при *T* 29—30 °C

Na_2CO_3 в мг/л	40	80	200	700	1000	2000	6000	10 000	20 000
$CaCO_3$	1,01	0,70	0,72	0,26	0	0	0	0	0
pH до растворения $CaCO_3$	8,2	8,4	8,8	9,1	9,6	10,0	10,0	10,0	10,0
pH после растворения $CaCO_3$	8,6	8,5	8,9	9,1	—	—	—	—	—

Результаты их сведены в табл. 10 и 11. Кроме того, для наглядности они изображены на фиг. 10.

Из таблиц и диаграмм отчетливо видно, что как $CaSO_4$, тая и Na_2CO_3 понижают растворимость углекальциевой соли в тем большей степени, чем выше концентрация растворителя. Особенно сильно воздействие соды, которая уже при концентрации в 0,1 % (1000 мг/л) фактически «запрещает» появление $CaCO_3$ в растворе. Для наглядности, на диаграмме косой штриховкой показана растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде при 18°



Фиг. 10. Растворимость $CaCO_3$ в растворах $CaSO_4$ и Na_2CO_3 при 30°С в равновесии с воздухом. Сетчатая штриховка — растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде, лишенной CO_2; косая штриховка — то же в присутствии CO_2.

в присутствии атмосферной CO_2, а косой клеткой — растворимости $CaCO_3$ в дестиллированной воде при 18°С без CO_2. Как видим, понижающее влияние $CaSO_4$ таково, что в растворе еще присутствует углекальциевая соль в количествах, превышающих растворимость ее в дестиллированной воде без CO_2. Сода же изгоняет из раствора даже те порции $CaCO_3$, какие удерживаются в дестиллированной воде без CO_2.

Причина неодинаково сильного воздействия на растворимость углекальциевой соли $CaSO_4$ и Na_2CO_3 станет совершенно ясной, если обратиться к графику pH. В растворах соды он гораздо выше, чем в растворах $CaSO_4$. Именно это резкое повышение под влиянием Na_2CO_3 pH, т. е. резкое понижение концентрации водородных ионов в растворе, и действует вытесняющим образом на $CaCO_3$.

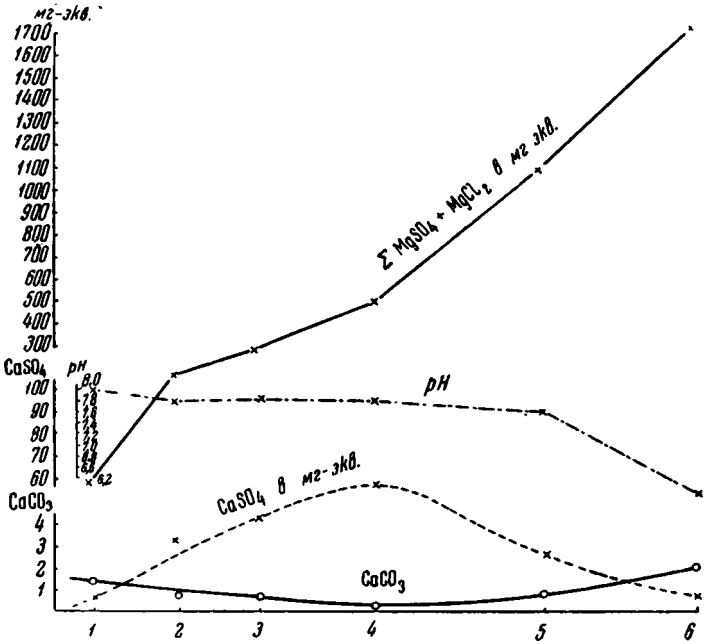
Хотя аналогичного опыта с $MgCO_3$ поставлено не было, но сомневаться в сходстве картины в данном случае едва ли возможно.

5. Правило растворимости $CaCO_3$ в сложных растворах солей

Характерной особенностью природных вод является то обстоятельство что в составе растворенных солей имеются обычно как соли, повышающие растворимость $CaCO_3$, так и соли, понижающие ее, и таким образом истинная растворимость углекальциевой соли является, так сказать, равнодействующей двух этих противоположных влияний. Как в этих условиях будет выглядеть реальная растворимость $CaCO_3$ и какой из компонентов — повышающий или понижающий — будет являться главным и решающим, можно установить лишь соответствующими опытами, которые и были поставлены.

Чтобы в максимальной степени использовать опытные данные не только сейчас, но и в дальнейшем, опытные растворы были составлены таким

образом, чтобы ближе всего воспроизводить конкретные природные воды. Были сделаны три серии растворов. В первой серии за отправной пункт был взят раствор, точно (за исключением, понятно, карбонатной части) воспроизводящий воду Черного моря. Во всех других растворах этой серии имитировались воды лиманов и соленых озер Черноморского побережья, взятые с таким расчетом, чтобы солености постепенно росли до крайних степеней осолонения. Так получился ряд: Черное море — оз. Карлавское — оз. Донузлавское — оз. Б. Отар-Мойнакское — оз. Сакское — оз. Чокракское — оз. Керлеутское — оз. Старое. В этом ряду первые 5 образцов дают последовательные ступени осолонения черноморской воды,



Фиг. 11. Растворимость $CaCO_3$ при осолонении воды черноморского типа при 30°С.

1—*6* — номера водоемов черноморского ряда.

три последние — воду континентальных озер Черноморского побережья. Во второй серии опытные растворы отвечали по составу: начальный — каспийской воде, последующие — воде зал. Кайдак и зал. Кара-Богаз-Гол, каким он был в 1894 г., зал. Кара-Богаз-Гол, каким он был в 1934 г., оз. Эльтон (по анализам Фейгельсона) и оз. Куули (на Красноводском плато). Все образцы можно рассматривать как ряд последовательного осолонения (упариванием) воды Каспийского моря. В третьей серии фигурировали растворы, отвечающие воде Аральского моря, а также трех соленых приаральских озер (двух безымянных и оз. Восточного). Это ряд, отвечающий осолонению воды Аральского моря.

При изготовлении растворов, отвечающих аналитически установленным составам вод перечисленных бассейнов, оказалось, что для сильно минерализованных рап невозможно добиться растворения всех требуемых количеств солевых компонентов. Очевидно, некоторые из них в природных условиях находятся в пересыщенном состоянии, получить которое простым растворением нельзя. Нерастворившиеся соли были отфильтрованы, анализированы и по данным анализа внесены соответствующие поправки в исходные навески. Поправки эти, впрочем, оказались несущественными.

В приготовленные растворы было внесено по 1 г $CaCO_3$ и все было оставлено стоять в комнате-термостате при 30°С с ежедневным 3-кратным энергичным помешиванием. Контроль окончания опыта — через 28—30 дней после закладки путем получения точно сходящихся титрований. В цифры окончательного титрования внесены поправки глухого опыта с $MgSO_4$ и $MgCl_2$, сообразно количествам их, имеющимся в растворе. Поправки эти колебались от 0,1 до 1,2 мг-экв. и совершенно не нарушили общую цифровую картину титрований ни в одном случае; pH определялся по шкале Кларка.

Результаты представлены в табл. 12 и на диаграммах 11, 12, 13.

Таблица 12

Растворимость $CaCO_3$ (в мг-экв.) в природных водах при T 30°С

№ п/п	Наименование бассейна	Соленость в %	$CaSO_4$ в %	$MgSO_4$ в %	$MgCl_2$ в %	NaCl+KCl в %	Растворимость $CaCO_3$ в мг-экв.	pH по оконч. раств.
	А. Черноморский ряд							
1	Черное море	1,8	0,05	0,13	0,17	1,51	1,45	8,0
2	Оз. Карловское	5,4	0,22	0,33	0,52	4,3	0,75	7,8
3	» Донузлав	9,07	0,28	0,59	0,81	7,25	0,71	7,8
4	» Б. Отар-Мойнакское	14,08	0,39	1,05	1,52	11,0	0,30	7,74
5	» Сакское	21,28	0,16	1,94	3,55	15,3	0,67	7,5
6	» Чокракское	28,21	0,04	3,75	5,14	19,1	1,77	6,38
7	» Керлеутское	23,4	0,33	Нет	2,55	20,0	0,12	6,38
8	» Старое	23,6	0,03	2,35	14,6	6,2	4,78	6,90
	Б. Каспийский ряд							
9	Каспийское море	1,29	0,09	0,3	0,06	0,82	1,06	7,81
10	Зал. Кайдак	5,0	0,2	1,23	0,27	3,25	1,15	7,81
11	» Кара-Богаз-Гол 1894 г.	16,4	0,18	2,75	2,24	10,9	0,95	7,80
12	» Кара-Богаз-Гол 1934 г.	22,3	0,09	2,61	2,60	15,8	1,11	7,78
13	Оз. Куули	29,0	0,10	8,00	8,26	12,9	4,10	6,8
14	» Эльтон	30,6	0,10	4,4	16,8	8,9	5,15	6,38
	В. Аральский ряд							
15	Аральское море	0,97	0,14	0,26	0,006	0,57	0,92	7,8
16	Соленое озеро близ Аральского моря	7,49	0,21	2,45	Нет	5,83	1,37	7,8
17	Оз. Восточное	25,96	0,66	2,4	6,1	16,8	1,33	6,8
18	Озеро близ Аральского моря (безыменное)	29,44	0,02	9,0	8,26	12,16	3,75	6,38

Чтобы сделать эти соотношения более наглядными, мною сопоставлены количества $CaCO_3$, $CaSO_4$ и $MgSO_4 + MgCl_2$ в одних и тех же измерениях — мг-экв. на литр.

При разборе приведенных материалов нужно иметь в виду, что KCl + + NaCl являются солями, слабо действующими на растворимость $CaCO_3$. Поэтому влиянием их без ущерба для дела можно пренебречь и ограничиться в дальнейшем анализом роли двух групп, полярно действующих на $CaCO_3$: с одной стороны, $MgSO_4$ и $MgCl_2$, являющихся энергичными растворителями углекальциевой соли, с другой — $CaSO_4$, тормозящей ее растворение.

Подходя с этой точки зрения к цифрам табл. 12 и 13 и диаграммам (фиг. 11, 12, 13), мы сразу же констатируем наличие двух замечательных фактов, чрезвычайно отчетливо выступающих во всех трех сериях опытов: 1) между поведением $CaCO_3$ и солей $MgSO_4+MgCl_2$, усиливающих растворимость углекальциевой соли, нет ничего общего; их кривые в целом совершенно несравнимы и строго индивидуальны; 2) напротив, кривые $CaCO_3$ и $CaSO_4$, имеющих общий ион, теснейшим образом связаны друг с другом взаимообратной связью; когда в растворе накопляется $CaSO_4$, убывает количество $CaCO_3$, и наоборот. Эта взаимообратная связь выступает не только внутри каждой серии опытов, но и при сравнении этих серий одна с другой. Контролирующая роль $CaSO_4$ по отношению к $CaCO_3$ и здесь выступает настолько ярко, что едва ли требует дополнительных разъяснений.

Таблица 13

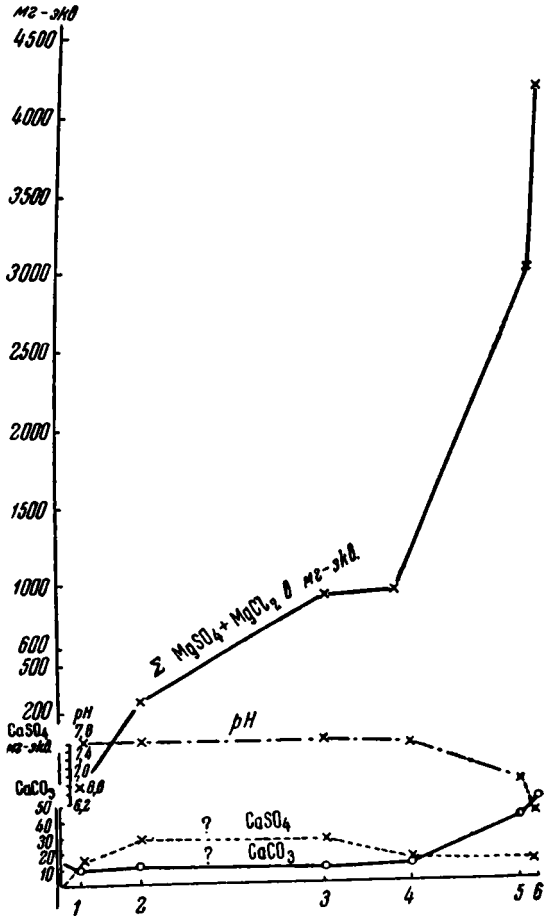
Связь растворимости $CaCO_3$ с концентрациями $CaSO_4$

№ п/п	Наименование бассейна	$CaCO_3$ в мг-экв.	$CaSO_4$ в мг-экв.	$MgSO_4+MgCl_2$ в мг-экв.
	А. Черноморский ряд			
1	Черное море	1,45	7,4	59,6
2	Оз. Карлавское	0,75	32,3	164
3	» Донузлав	0,71	41,1	268
4	» Б. Отар-Мойнакское	0,30	57,3	493
5	» Сакское	0,67	23,0	1067
6	» Чокракское	1,77	6,0	1701
7	» Керлеутское	0,12	48,4	853
8	» Старое	4,78	4,4	5273
	Б. Каспийский ряд			
9	Каспийское море	1,06	13,2	61,1
10	Зал. Кайдак	1,15	29,3	261
11	» Кара-Богаз-Гол 1894 г.	0,95	26,5	927
12	» Кара-Богаз-Гол 1934 г.	1,11	13,2	990
13	Оз. Куули	4,10	7,0	3064
14	» Эльтон	5,15	5	4255
	В. Аральский ряд			
15	Аральское море	0,92	20,6	44,5
16	Соленое озеро близ Аральского моря	1,37	31,0	407
17	Оз. Восточное	1,33	8,8	1681
18	Озеро близ Аральского моря (безымянное)	3,75	3,0	3231

Все эти соотношения можно выразить очень просто. В сложных растворах солей содержание и режим $CaCO_3$ определяются наличием и режимом более растворимой соли, сернокальциевой, имеющей с $CaCO_3$ общий ион; при этом кривые содержания $CaCO_3$ по смыслу своему представляют смягченное зеркальное изображение кривых $CaSO_4$.

Формулировка эта легко допускает дальнейшее расширение. Припомним, что в растворе Na_2CO_3 по мере его концентрирования растворимость $CaCO_3$ также резко падает до полного исчезновения из растворов ионов

$Ca^{\cdot\cdot}$. Картина принципиально не меняется, если в растворе имеются еще Na_2SO_4 и NaCl. Более растворимой солью, имеющей с $CaCO_3$ общий ион, является в этом случае сода и ее именно режим определяет, в противоположном смысле, весь режим растворимости $CaCO_3$. Мы не ставили (по техническим соображениям) опыты со смесями, где фигурируют, на фоне других солей, $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Но природные воды с такой карбонатностью нами изучались и подробно описаны в главе VI (часть вторая). Суть соотношений $CaCO_3$ и $MgCO_3$ там та же. Учитывая все это, можно принять в качестве общего закона, что в сложных растворах солей режим $CaCO_3$ определяется целиком режимом более растворимой соли, имеющей с $CaCO_3$ общий ион. Именно эта более растворимая соль является «командующей» (доминантной) и независимой в растворе; концентрации же $CaCO_3$ зеркально (в смягченной форме) отражают режим командующей (доминантной) соли. Действие остального солевого комплекса, всегда положительно влияющего на растворимость $CaCO_3$, в присутствии доминантной соли проявляется чрезвычайно слабо и не эффективно.



Фиг. 12. Растворимость $CaCO_3$ при осолонении воды каспийского типа при 30°С.

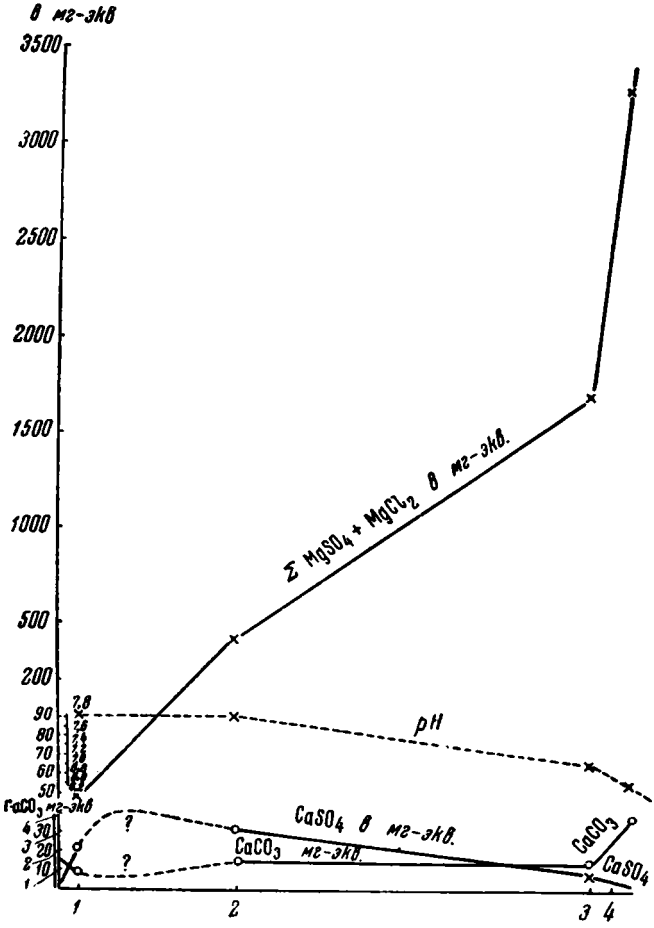
1—6— номера водоемов каспийского ряда.

Едва ли нужно доказывать, что установленное нами правило растворимости $CaCO_3$ в сложных растворах солей применимо не только к карбонатам кальция, но и к любой паре солей, имеющих общий ион и различных по растворимости. Здесь перед нами, очевидно, общее гидрохимическое правило, регулирующее соотношения солей (и ионов) в растворах природных вод и являющееся базой для истолкования эволюции солевого состава водоемов при их осолонении. Правило это есть по существу своему не что иное, как расширение закона Нернста на сложные растворы солей.

Зная его, легко заранее предугадать общий характер растворимости, например, CaF_2 и других кальциевых или магниевых солей при осолонении природных вод.

Для теории образования магнезиальных карбонатов из закона доми-

нантной соли вытекает, что в растворы типа тех, какие были употреблены в опытах, можно ввести (например, путем доливания и упаривания раствора) некоторые количества $MgCO_3$, которая имеет с $CaCO_3$ общий ион, но более растворима, чем $CaCO_3$. При концентрировании таких растворов $MgCO_3$ будет накопляться, а $CaCO_3$ убывать. Ниже будут описаны опыты,



Фиг. 13. Растворимость $CaCO_3$ при осолонении воды аральского типа при 30°С.

1—4 — номера водоемов аральского ряда.

доказывающие реальность (при определенном питании) такого рода накопления $MgCO_3$ в осолоняющейся морской воде. Для понимания генезиса доломитов это обстоятельство имеет существенное значение.

6. О некоторых деталях карбонатных равновесий $CaCO_3$ в растворах солей

Познакомившись с общими законами, контролирующими растворимость $CaCO_3$ в солевых растворах, обратимся к некоторым деталям возникающих равновесий.

В обычных природных условиях растворение $CaCO_3$ в соленых водах идет в присутствии CO_2. Поскольку последняя должна повышать растворимость $CaCO_3$ в разной степени при разных температурах, то представлялось желательным выяснить величину влияния этого фактора и роль его в определении общей карбонатной емкости солевых растворов.

Табл. 14 содержит эмпирически найденные величины влияния CO_2 на растворимость $CaCO_3$ в растворах NaCl.

Таблица 14

Влияние CO_2 на формирование карбонатной емкости солевых растворов

Соленость в %	Без CO_2: $CaCO_3$ в A_1 мг-экв.	В присутствии CO_2: $CaCO_3$ в A_2 мг-экв.	A_2-A_1 (действие CO_2)	$\frac{A_2-A_1}{A_2}$ в % · 100	pH без CO_2	pH в присутствии CO_2
		А. При 16—18°				
1	0,78	2,99	2,21	73	8,5	7,9
3,5	1,18	3,40	2,22	65	8,7	8,0
8	1,40	3,59	2,19	60	8,9	8,2
15	1,27	2,88	1,61	55	8,9	8,0
20	1,18	2,26	1,08	49	8,8	7,6
25	0,97	1,43	0,46	32	8,5	6,4 (?)
		Б. При 28—30°				
1	0,98	2,37	1,39	60	8,6	8,2
3,5	1,07	2,81	1,74	62	9,0	8,2
8	1,39	2,87	1,48	51	8,9 (?)	8,2 (?)
15	1,18	2,20	1,02	46	9,1	8,1
20	1,10	1,74	0,64	36	9,0	7,7
25	0,95	1,39	0,44	32	8,8	6,9

Из рассмотрения таблицы отчетливо вытекает, что в случае NaCl роль CO_2, поступающей из атмосферы, в формировании общей карбонатной емкости раствора достаточно велика. При низких соленостях (1% NaCl) до 60 — 73% всей массы растворенного $CaCO_3$ переводится в раствор именно благодаря участию CO_2. Но с повышением солености роль CO_2 в формировании карбонатной емкости непрерывно падает и сходит (при 20—25% NaCl) всего до 32—36%. Иными словами, с повышением минерализации раствора сами соли во все большей степени выходят на авансцену и становятся главным, решающим фактором растворимости $CaCO_3$; роль же CO_2 все падает. При повышении температуры роль CO_2 также уменьшается, как и следовало ожидать. Характерно чрезвычайно резкое понижение pH раствора $CaCO_3$, образованного при воздействии на него атмосферной CO_2, что одинаково рельефно видно при всех температурах.

Для других солей, к сожалению, мы не можем произвести подобных расчетов, однако суть явления несомненно та же. Это вытекает из следующих сопоставлений. Максимальное влияние CO_2 на дополнительную растворимость $CaCO_3$ при 1% солей составляет, судя по коэффициенту абсорбции, от 2,5 до 2,2 мг-экв. в зависимости от температуры, а карбонатная емкость раствора при солях Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ равна 2,8—4,2 мг-экв.; стало быть, повышение растворимости за счет CO_2 составляет в этой начальной стадии минерализации воды от 80 до 50% от общей карбонатной емкости ее.

В конечной стадии минерализации при 20% солей дополнительная растворимость $CaCO_3$ под влиянием CO_2 составляет (по коэффициенту абсорбции) около 1,5 мг-экв., а общая карбонатная емкость раствора поднимается примерно до 7—8 мг-экв.; таким образом, влияние CO_2 обусловливает здесь всего около 20% общей массы растворенного $CaCO_3$. Иными словами, в случае Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ решающее влияние именно самой

солевой массы на формирование карбонатной емкости проявляется еще более резко, чем в случае NaCl.

Это обстоятельство имеет огромное значение для понимания сути карбонатного режима соленых природных вод.

Выше (в разделе 1) было указано, что уменьшение коэффициента абсорбции CO_2 и возрастание K_1 и особенно K_2 под влиянием солей, находящихся в растворе, неизбежно должно приводить к изменению соотношений между имеющимися в растворе свободной CO_2, HCO_3' и CO_3'', т. е., другими словами, к изменению формы нахождения карбоната кальция в растворе и к изменению pH. Для морской воды это и было показано Г. Ваттенбергом (фиг. 4). Представлялось, однако, интересным проследить эти изменения хотя бы на ограниченном числе примеров, но в достаточно большом интервале минерализации. В табл. 15 представлены эти данные.

Таблица 15

Формы нахождения углекальциевой соли в растворах солей

$MgSO_4$ в %	$CaCO_3$ в мг-экв.	Форма карбонатного раствора (от суммы растворенного вещества в %): $Ca(HCO_3)_2$	$CaCO_3$	Na_2SO_4 в %	$CaCO_3$ в мг-экв.	Форма карбонатного раствора (от суммы растворенного вещества в %): $Ca(HCO_3)_2$	$CaCO_3$
1	3,48	100	0	0,0	1,14	100	0
3,5	4,41	92	8	0,28	1,84	100	0
8	4,76	?	?	0,52	2,14	100	0
				1,17	2,74	94	6
15	4,24	88	12	3,68	3,76	93	7
				7,40	4,28	87	13
20	3,57	84	16	11,61	4,56	80	20
25	3,47	72	26	18,42	4,90	70	30
				21,37	5,04	69	31
				25,59	5,34	65	35

По Ф. Камерону

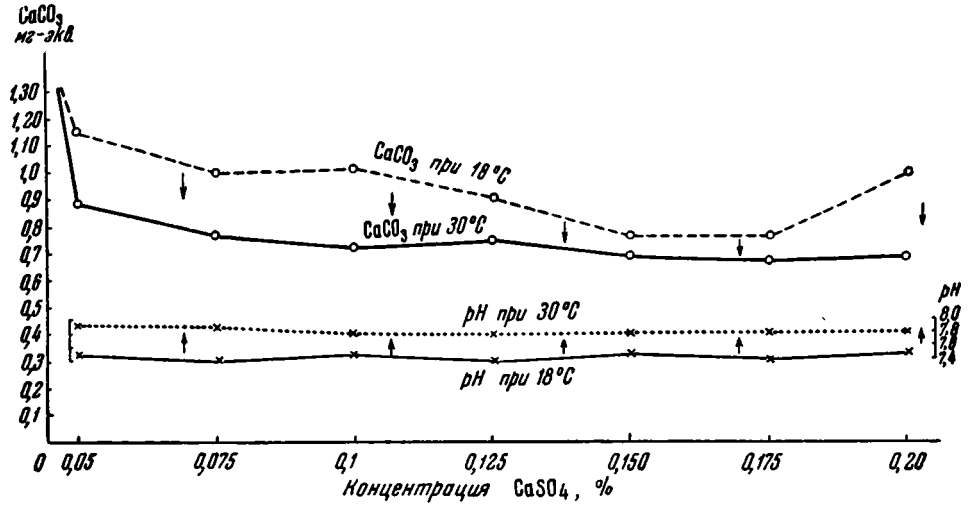
Из цифр видно, что с увеличением минерализации раствора бикарбонатный ион действительно все больше убывает и, следовательно, все большая масса растворенного $CaCO_3$ принимает форму средней соли. При крайних ступенях осолонения эта средняя соль составляет до $^1/_3$ всей массы растворенного углекислого кальция.

Влияние температурного режима на растворимость $CaCO_3$ в простых растворах солей демонстрируют табл. 14 и фиг. 14—18.

Из сравнения таблиц вытекает, что растворимость $CaCO_3$ в растворах NaCl и Na_2SO_4 во всех интервалах солености подчиняется ранее установленному правилу: с повышением температуры растворимость $CaCO_3$ падает, но в абсолютном выражении крайне незначительно — на 1° С. В растворах $MgSO_4$ и $MgCl_2$ низких концентраций (до 5—10%) растворимость $CaCO_3$ при повышении температуры также падает (т. е. подчиняется общему правилу). Но при высокой минерализации $CaCO_3$ ведет себя противоположно правилу; его растворимость не падает, а растет. Реально ли это явление или же оно является дефектом опыта, пока неясно. Нужно подчеркнуть, что во всех случаях влияние температуры на карбонатную емкость раствора ничтожно (на 1°); в этом смысле влияние температуры на формирование карбонатной емкости природных вод далеко

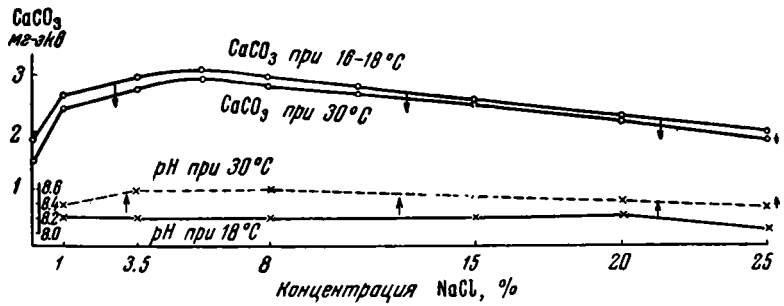
уступает не только влиянию (основной) солевой массы раствора, но и влиянию CO_2.

Чрезвычайно интересны данные по pH. Все исследованные в этом отношении растворы отчетливо распадаются на две группы. К первой относятся $NaCl+Na_2SO_4$ (а также, вероятно, $KCl+K_2SO_4$). У этих растворов pH изменяется прямо пропорционально количеству растворенного $CaCO_3$; в частности, в случае



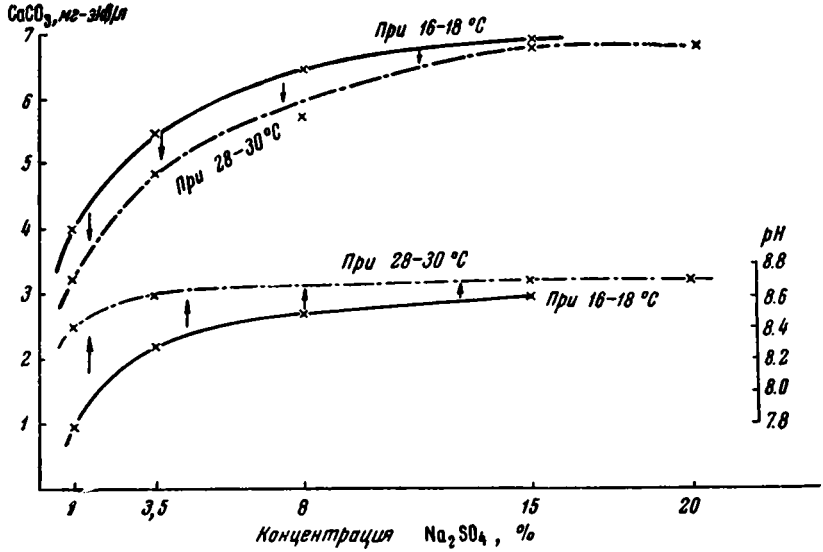
Фиг. 14. Растворимость $CaCO_3$ в растворах $CaSO_4$ при 18 и 30°C.

раствора с NaCl pH вначале растет, затем падает, описывая кривую, подобную кривой $CaCO_3$ (фиг. 15 и 16); в случае раствора Na_2SO_4 pH непрерывно растет, подобно росту $CaCO_3$. Но в растворах с $MgSO_4$ и $MgCl_2$ поведение pH в общем резко отличается от поведения $CaCO_3$. Вначале

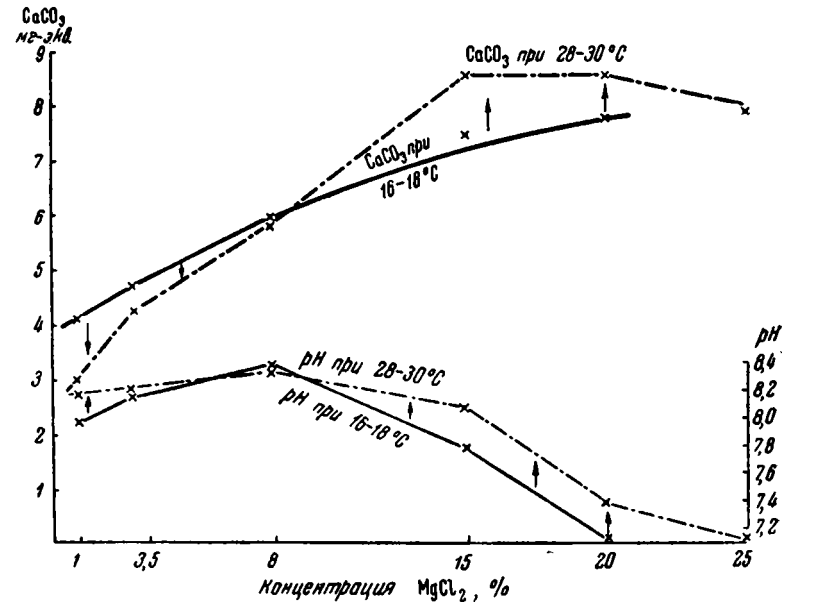


Фиг. 15. Растворимость $CaCO_3$ в растворах NaCl при 16—18 и 30°C.

pH растет до соленостей примерно в 8%, а потом начинает падать, независимо от того, уменьшаются ли массы растворенного $CaCO_3$ или, напротив, возрастают (как в случае с $MgCl_2$). Таким образом, в то время как в солевых растворах с NaCl и Na_2SO_4 pH сохраняет свое значение показателя соотношений масс HCO_3^- и $CO_3^{=}$, в растворах с $MgSO_4$ и $MgCl_2$ он лишается этой своей функции. Вдумываясь в возможные причины такого различия, следует иметь в виду, что соли $NaCl+Na_2SO_4$ строго нейтральны и, стало быть, не оказывают своего собственного влияния на



Фиг. 16. Растворимость $CaCO_3$ в растворах Na_2SO_4 при 16—18 и 28—30°С.

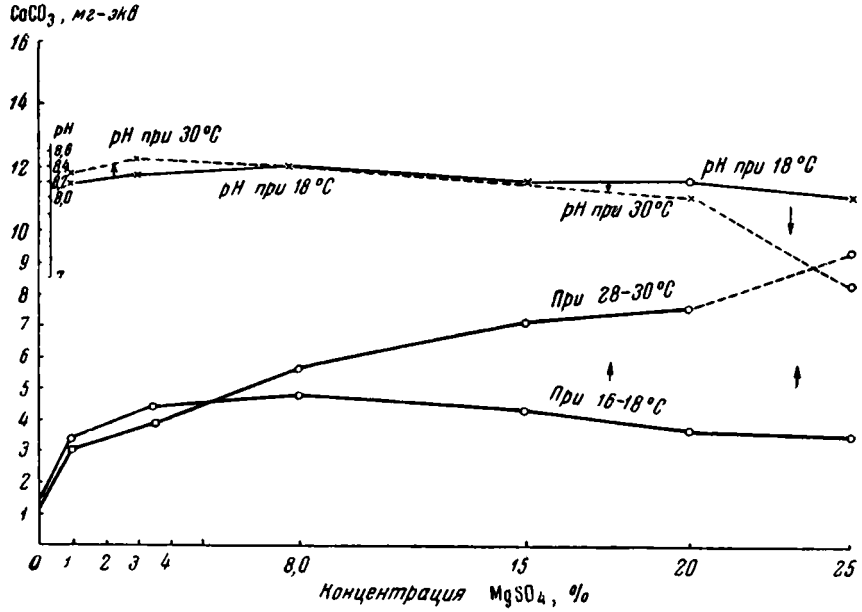


Фиг. 17. Растворимость $CaCO_3$ в растворах $MgCl_2$ при 16—18 и 28—30°С.

величину pH; единственным фактором в данном случае являются карбонаты кальция, и изменения pH прямо отражают изменения их масс и форм нахождения. Соли же магния отличаются наклонностью к гидролизу, распадаясь:

$$MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl;$$
$$MgSO_4 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2SO_4.$$

Появляющиеся HCl и H_2SO_4 являются причиной кислой реакции растворов этих солей, которая тем выше, чем концентрированней раствор.



Фиг. 18. Растворимость $CaCO_3$ в растворах $MgSO_4$ при 18 и 30°C.

Это обстоятельство и служит объяснением, почему во всех случаях pH карбонатных растворов с $MgSO_4$ и $MgCl_2$ при высокой минерализации всегда резко падает. Поскольку в природных соленых водах всегда имеется достаточно $MgSO_4$ или $MgCl_2$,— естественно, что они имеют тенденцию к снижению своего pH, несмотря на большое количество растворенных в них карбонатов (с чем уже встречались выше и с чем встретимся в главе V).

При повышении температуры pH всех растворов, как следовало ожидать, всегда несколько повышается.

7. Об особенностях водных растворов $MgCO_3$

Выше было отмечено, что водные растворы $MgCO_3$ подчиняются в общем тем же законам, что и растворы $CaCO_3$, но отличаются некоторыми характерными особенностями. Сейчас нам надлежит остановиться подробно на этих особенностях.

Первую специфическую черту $MgCO_3$ сравнительно с $CaCO_3$ составляет его ярко выраженная наклонность давать основные соли в таких условиях, в которых $CaCO_3$ дает соли средние. Это вытекает, прежде всего, из сравнительного обзора минеральных видов $CaCO_3$ и $MgCO_3$, встречающихся в природе.

Обзор минеральных видов углекислого магния, встречающихся в зоне осадкообразования

I. Средние соли	I. Средние соли
1. Кальцит—$CaCO_3$ 2. Арагонит—$CaCO_3$ 3. Тонкозернистые формы, недостаточно минералогически изученные: фатерит, люблинит, μ-кальцит и др.	1. Магнезит—$MgCO_3$
II. Кристаллогидраты	II. Кристаллогидраты
$CaCO_3 \cdot 3H_2O$ $CaCO_3 \cdot 5H_2O$ $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ Встречены лишь в опытах и в тканях организмов; в природе не встречаются (?)	1. Несквегонит—$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 2. Лансфордит—$MgCO_3 \cdot 5H_2O$ Оба кристаллогидрата встречены в природе, причем лансфордит устойчив лишь при низкой температуре. Несквегонит является обычной формой лабораторно употребляемого углекислого магния
III. Основные соли $CaCO_3$	III. Основные соли $MgCO_3$
В природе (и в эксперименте) не встречаются	1. Гидромагнезит—$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 2. Артинит—$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ 3. Гидроджиобертит— $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (смесь гидромагнезита с минералом неустановленной формулы)
IV. Гидроокись Ca	IV. Гидроокись магния
В природе не встречается	1. Брусит $Mg(OH)_2$ (в разных модификациях)

Из таблицы видно, что в то время как углекислый кальций дает в зоне осадкообразования лишь разные кристаллографические модификации средней соли и совершенно не имеет ни основных солей, ни тем более гидратов окиси, у углекислого магния, напротив, имеется серия основных солей (гидромагнезит, артинит, гидроджиобертит), а также гидроокись — минерал брусит.

Большая легкость получения основных солей углекислого магния сравнительно с углекислым кальцием установлена и экспериментально. Так, Джонстон еще в 1915 г. указал, что точка перехода $MgCO_3$ в $Mg(OH)_2$ отвечает (при $T = 25°$) давлению, в 0,00037 атм. CO_2, т. е. несколько превышает pCO_2 в атмосфере. Поэтому обычно получаемый в лаборатории несквегонит, если не принять специальных мер предосторожности, всегда содержит примесь гидрата магния. В. Клайн, повторив исследования в 1929 г., полностью подтвердил это определение. По его данным переход $MgCO_3$ в $Mg(OH)_2$ при наличии жидкой фазы $MgCO_3$ происходит при $pCO_2 = 0{,}00038$.

Соответственно этому внешний вид кристаллов $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ остается в ходе опытов неизменным вплоть до давлений, равных 0,00038; но «при более низких давлениях твердая фаза становится постепенно чрезвычайно тонкозернистой, выдавая тем самым переход карбоната в гидрат окиси магния; длительность опыта, однако, была недостаточна, чтобы доказать полный переход карбоната в гидрат». Состав промежуточных (переходных) фаз,— по Клайну,— отличается изменчивостью и не отвечает известным в природе основным солям магния — артиниту или гидромагнезиту. Еще раз определили точку перехода $MgCO_3$ в $Mg(OH)_2$ Ваттенберг и Тиммерман в 1937 г., причем сделали это отдельно для дестиллированной и для морской воды; они получили нижеследующие результаты (табл. 17).

Таблица 16

Растворимость $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ при разных давлениях CO_2 (по Клайну, 1929) в миллимолях (при 25°)

pCO_2 в атм.	$Mg^{\cdot\cdot} \cdot 10^3$	$HCO'_3 \cdot 10^3$	$CO''_3 \cdot 10^3$	$OH' \cdot 10^5$	Твердая фаза
0,000107	4,33	4,88	1,89	3,84	
0,000113	4,45	5,01	1,95	3,73	
0,000170	5,77	7,45	2,05	3,69	
0,000179	5,93	7,63	2,12	3,59	
0,000197	6,58	7,95	2,61	3,40	
0,000210	7,08	8,06	3,05	3,23	$Mg(OH)_2$
0,000233	7,80	8,37	3,61	3,03	
0,000251	8,07	8,53	3,80	2,87	
0,000310	10,13	11,84	4,21	3,22	
0,000376	12,96	14,04	5,94	3,14	
0,000380	13,55	14,32	6,39	—	
0,000510	14,37	17,10	5,82	—	
0,000680	15,12	18,72	5,76	—	
0,000845	15,66	19,90	5,71	—	
0,000887	15,93	20,46	5,70	—	
0,000930	16,24	21,19	5,65	—	
0,00160	18,59	26,98	5,10	—	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
0,00334	22,10	35,48	4,36	—	
0,00690	25,07	44,68	2,73	—	
0,0150	31,37	60,22	1,16	—	
0,0432	46,01	89,98	1,02	—	
0,1116	62,66	123,6	0,85	—	
0,9684	213,5	426,9	—	—	

Таблица 17

Переход $MgCO_3$ в $Mg(OH)_2$ (по Ваттенбергу и Тиммерману)

№ п/п	Растворитель	Твердая донная фаза	pH	Миллимоли $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в литре
1	Дестиллированная вода	$MgCO_3 \cdot 3H_2O + Mg(OH)_2$ 1:1	9,92	3,85
2	То же, насыщенная CO_2	$MgCO_3 \cdot 3H_2O + Mg(OH)_2$ 1:1	9,90	3,85
3	Раствор $MgCO_3$ в дестиллированной воде (170 миллимолей на литр)	$Mg(OH)_2$	9,92	3,80
4	Дестиллированная вода	$Mg(OH)_2$	9,90	3,85
5	Морская вода	$MgCO_3 \cdot 3H_2O + Mg(OH)_2$ 1:1	9,50	3,08
6	То же, выпаренная	$MgCO_3 \cdot 3H_2O + Mg(OH)_2$	9,50	3,00
7	Морская вода с 65 миллимолями $MgCO_3$ на литр	1:1 То же	9,50	3,08
8	Морская вода	$Mg(OH)_2$	9,51	3,00

Таким образом, в дестиллированной воде, содержащей в растворе $MgCO_3$, точка перехода углекислой соли в $Mg(OH)_2$ лежит при pH = 9,90—9,92; в морской же воде уже при pH = 9,50—9,51.

Нетрудно видеть, что данные Ваттенберга и Тиммермана существенно отличаются от данных Джонстона и Клайна; особенно видно это на щелочном резерве, при котором $MgCO_3$ переходит в $Mg(OH)_2$. У Клайна

он равен почти 26 мг-экв., у Ваттенберга же и Тиммермана всего 7,7 мг-экв. (3,85 миллимоля). Столь существенная разница неслучайна и не результат ошибки, а кроется в том, что Клайн определял, как видно из его текста, н а ч а л о перехода средней соли $MgCO_3$ в основную соль $mMgCO_3 \cdot nMg(OH)_2$, а Ваттенберг — к о н е ц этого перехода и превращение основной соли углекислого магния в $Mg(OH)_2$.

В только что законченных исследованиях А. В. Казакова изучались обе точки перехода и получились результаты, хотя и не точно совпадающие с описанными выше, но близкие к ним. Во всяком случае, полностью вновь подтвердилось, что начало перехода $MgCO_3$ в основные соли лежит при pCO_2 более высоком, чем парциальное давление углекислоты в современной атмосфере.

Характер влияния солености на точку перехода $MgCO_3$ в основные соли не изучался. Но можно думать, что при повышении концентрации солей точка перехода $MgCO_3$ в $Mg(OH)_2$ будет повышаться. Это целиком подтверждается наблюдениями над формой существования углекислого магния в природных осолоняющихся водоемах.

$CaCO_3$, как мы видели выше, по мере осолонения раствора все больше переходит из бикарбонатной формы в монокарбонатную, но даже при содержании солей в 20—25% едва треть всей массы $CaCO_3$ находится в средней, монокарбонатной форме; остальные две трети — бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$. У $MgCO_3$, по определению В. П. Ильинского 1928 г., в рапе оз. Сакского наблюдается совсем иное, как это видно из следующих цифр

Солености рапы	Формы углемагниевой соли
11,7 Bé	$2Mg(HCO_3)_2 \cdot MgCO_3$
17,3 Bé	близка к $MgCO_3$
28,4 Bé	$5MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$
36,5 Bé	$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$

Цифры достаточно говорят за себя.

Большая легкость образования основных солей у магния сравнительно с кальцием может быть прекрасно иллюстрирована при помощи диаграммы Фрира и Джонстона, разобранной выше. Из диаграммы этой вытекает, что точка перехода $CaCO_3$ в $Ca(OH)_2$ в дестиллированной воде лежит при $pCO_2 = 4 \cdot 10^{-7}$. Углекислый же магний, как вытекает из приведенных минералогических данных, может давать устойчивые основные соли даже при обычных pCO_2 в атмосфере, т. е. при $3 \cdot 10^{-4}$. Все соотношения между $CaCO_3$ и $MgCO_3$ с этой точки зрения выглядят так, как будто в диаграмме Фрира и Джонстона кривые резко сдвинуты вправо по оси абсцисс, и то, что у $CaCO_3$ происходит при очень малых pCO_2, у $MgCO_3$ осуществляется лишь при гораздо больших давлениях углекислоты вплоть до максимальных, имеющихся в современной атмосфере. В сущности этот сдвиг, т. е. большая основность соединений $MgCO_3$ при одном и том же pCO_2, легко понятен, поскольку Mg более сильный (т. е. более щелочной) металл, чем Ca. Для дальнейшего анализа, как увидим, эта особенность $MgCO_3$ сравнительно с $CaCO_3$ имеет весьма существенное значение.

Другой характерной особенностью углекислого магния сравнительно с $CaCO_3$ является его наклонность давать в обычных условиях температуры и давления кристаллогидраты, что наглядно видно из приведенной выше таблицы. В то время как кристаллогидраты $CaCO_3$ в природе неизвестны, кристаллогидраты средней углемагниевой соли установлены — нескве-гонит и лансфордит; первый из них достаточно устойчив и является обычной формой лабораторного $MgCO_3$. Все же основные соли углекислого магния вообще существуют в гидратированной форме.

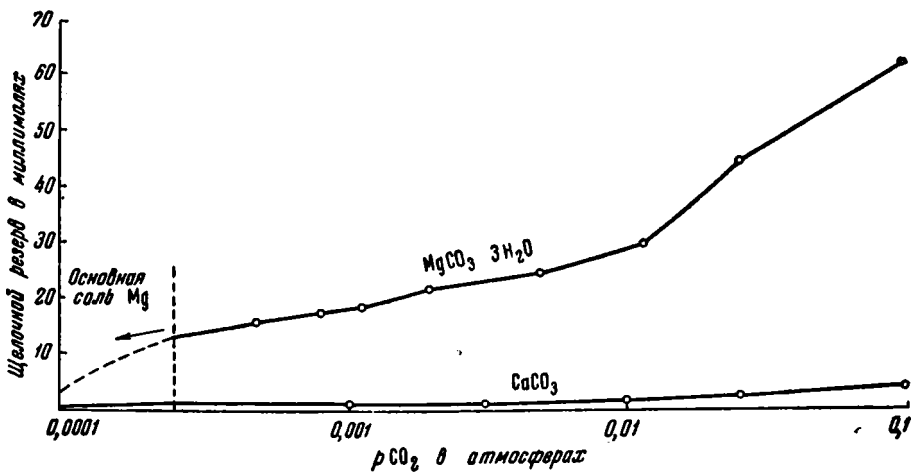
Таблица 18

Растворимость $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в дестиллированной воде при 25° С

(по Ваттенбергу и Тиммерману)

№ п/п	Время в часах	pH	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в миллимолях	№ п/п	Время в часах	pH	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ в миллимолях
1	6	7,07	219,6	12	60	7,84	80,4
2	6	7,09	219,2	13	72	7,80	77,80
3	5	7,09	218,2	14	75	7,98	59,8
4	75	7,27	177,5	15	60	8,02	57,7
5	60	7,36	168,6	16	70	8,09	52,8
6	60	7,41	155,7	17	70	8,16	45,9
7	65	7,41	150,4	18	75	8,32	37,7
8	60	7,42	141,3	19	60	8,53	27,0
9	60	7,58	110,7	20	63	8,58	24,2
10	60	7,63	105,1	21	70	8,71	20,2
11	75	7,64	105,8	22	70	9,05	13,0

Указанная особенность $MgCO_3$ — наклонность к образованию основных солей и кристаллогидратов — крайне затрудняет изучение растворимости $MgCO_3$ и условий образования безводного магнезита. До настоящего времени единственно, что удалось установить, это растворимость несквергонита и условия выпадения его из раствора. Как видно из таблиц Клайна,



Фиг. 19. Сравнение растворимости $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ и $CaCO_3$ при одинаковых условиях pCO_2 и температуре; $CaCO_3$ при 17°С, по Тильмансу и Шеперкло; $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ при 25°С, по Клайну.

а также Ваттенберга и Тиммермана (табл. 18), растворимость нескверегонита при 25° и различных давлениях pCO_2 (или pH) значительна и превосходит растворимость $CaCO_3$ в 14—15 раз (при всех pCO_2 до 0,1 атм.). Эти отношения хорошо видны из фиг. 19.

В силу трудностей экспериментального получения в обычных условиях безводного $MgCO_3$ (магнезита) естественно, что данные по растворимости магнезита очень противоречивы и «нужно признать,— по словам Ваттенберга и Тиммермана (1937),— что равновесие (безводного $MgCO_3$) с раствором до сих пор достигнуто не было». Можно думать, далее, что «равновесие это едва ли может быть достигнуто, потому что природный

и искусственный магнезит настолько способны к реакциям, что раньше наступает гидратация в тригидрат или пентагидрат» (там же).

При таких условиях естественно встает вопрос: в какой же форме происходит выпадение $MgCO_3$ из растворов в природных водоемах? И, в частности, может ли быть получен путем прямого химического осаждения из раствора наиболее распространенный магнезиальный карбонатный минерал доломит?

8. Об опытах получения доломита непосредственным осаждением из растворов $CaCO_3$ и $MgCO_3$

Этот вопрос занимает исследователей свыше 100 лет. Он послужил толчком для огромной экспериментальной работы. Однако и до сих пор ответ на него остается недостаточно ясным. Не претендуя на исчерпывающий обзор литературы, остановимся лишь на главнейших относящихся сюда экспериментах. Они могут быть сведены в 3 группы.

К первой группе относятся опыты испарения смешанных растворов $MgCO_3$ и $CaCO_3$ при разных условиях. Так, Шерер еще в 1866 г. пробовал получить доломит, смешивая в разных пропорциях растворенные $MgCO_3$ и $CaCO_3$ и выпаривая раствор при обычной температуре. Оба карбоната всегда оседали раздельно, образуя ромбоэдры кальцита и призмы кристаллогидрата углекислого магния. Сходные результаты были получены Горуп-Безанец, Гоппе-Зейлер и Лейтмейром (1912). Последний выпаривал растворы $CaCO_3$ и $MgCO_3$ при температуре от 10 до 60°С, но доломита не получил: «Осаждались либо кальцит плюс гидраты углекислого магния, либо (при более высоких температурах) сферолиты, которые, вероятно, идентичны со смешанными солями Линка (см. ниже), но во всяком случае не были доломитом». Опыты были повторены при тех же условиях температуры, но в присутствии разных концентраций NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$ и $CaSO_4$, порознь взятых; было применено слегка повышенное давление CO_2; длительность опыта была от немногих часов до более чем годовая. Всегда получались указанные выше результаты.

Очень интересны опыты Ван-Тюиля (1914). Растворы $CaCO_3$ и $MgCO_3$ смешивались в эквимолекулярных количествах, чтобы получить в смеси те же соотношения, что в нормальных доломитах. Раствор был оставлен испаряться при обычной температуре в течение месяца. Было установлено, что карбонаты садятся раздельно с преобладанием $CaCO_3$ над $MgCO_3$, причем последний осаждался в виде несквегонита ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$). Отрицательные результаты были получены даже и тогда, когда в смеси, приготовленные вышеописанным образом, помещался кристалл доломита и испарение происходило при наличии этой «затравки». Кристалл не рос и доломита в осадке не обнаруживалось. Доломит не был получен и тогда, когда в эксперименте употреблялся раствор, полученный от растворения доломитового порошка, и в этот раствор помещался в виде затравки доломитовый кристалл; не помогало и приливание концентрированных растворов NaCl и магниевых солей.

К сожалению, во всех этих опытах нехватает, с современной точки зрения, элементарных вещей: определения pH раствора и контроля за этой величиной, а также определения величины и состава щелочного резерва в ходе опытов и в конце их. Однако, даже и при наличии указанных дефектов, описанные опыты очень интересны, ибо они охватили большой интервал условий и давали всегда один и тот же отрицательный результат. Можно сказать с уверенностью, что при простом испарении растворов $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в очень разных соотношениях и при разных температурах в условиях обычного в атмосфере содержания CO_2 доломит не садится.

Во второй группе опытов брались либо смеси кальциевых и магниевых солей, либо какая-либо природная соленая вода, к которым приливались растворы соды или двууглекислого аммония; опыт велся при разных температурах, иногда с испарением; полученный осадок исследовался на наличие доломита. В таком направлении работали Пфафф (1894—1907), Линк (1909) и Митчелл (1923). Опыты Пфаффа (1894) были многочисленны и разнообразны. К растворам $CaCl_2+MgCl_2$, с одной стороны, и $CaCl_2+MgSO_4$— с другой, приливалась сода и смеси выпаривались на водяной бане. Доломита не получалось. К искусственно полученной морской воде добавлялся углекислый аммоний и смесь испарялась на водяной бане; двойной соли $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ не возникало. Раствор $CaCO_3$ в углекислой воде обрабатывался раздельно раствором $MgCl_2 + (NH_4)_2CO_3$ и раствором $MgSO_4+(NH_4)_2CO_3$; испарение опять не дало доломита. Прибавление $(NH_4)_2CO_3$ к растворам $MgCO_3$ и $CaCO_3$ также было безрезультатно. Отрицательный результат был получен и тогда, когда концентрированный раствор $CaCO_3$ и magnesia alba был обработан CO_2 и выпарен. Но когда предыдущий опыт был повторен с заменой CO_2 на $(NH_4)_2CO_3$ и раствор был выпарен на песчаной бане при температуре около 140°С к концу испарения, был получен кристаллический осадок, трудно растворимый в слабых кислотах. Был ли он доломитом, сказать трудно. Характерно, однако, что испарение на водяной бане раствора, приготовленного таким же путем, успехом не увенчалось: осадок легко растворялся в разбавленных кислотах. Из изложенного видно, что большая работа Пфаффа (правда, проведенная в значительной мере по случайному плану) не привела к положительному результату: доломита с применением соды или углекислого аммония ему получить не удалось.

Не вполне ясные результаты получил и Г. Линк.

Решающие опыты его состояли в следующем.

1. 50 см³ молярного раствора $MgCl_2$ и молярного раствора $MgSO_4$ смешивались со 150 см³ полуторамолярного раствора кислого углекислого аммония. Раствор оставался прозрачным. Затем присоединялось 100 см³ молярного раствора $CaCl_2$ и вся смесь встряхивалась. При этом освобождалось некоторое количество свободной CO_2 и возникал плотный студневидный осадок. При подогревании до 30°С он быстро кристаллизовался, при температуре же от 50 до 60° кристаллизация происходила почти моментально. Микроскопирование осадка показало, что он нацело состоит из круглых или овальных сферолитов, которые часто срастаются по два; иногда сферолиты недоразвиваются. Двупреломление у сферолитов диаметром в 5—6 μ очень слабо, оптический характер кристаллов положительный. Удельный вес 2,6—2,7. Высушивание при 110°С не изменяло свойств сферолитов. Состав их почти точно отвечает доломиту, принимая во внимание, конечно, погрешности анализа. Учитывая, однако, несовпадение свойств этого осадка с настоящим доломитом, Линк все же не считает полученное им тело за доломит, а за какое-то промежуточное тело, из которого может развиться доломит.

2. Описанный опыт был повторен, но с одним существенным изменением. После внесения в раствор вышеописанного типа кальцевой соли, он помещался в трубки, которые затем запаивались и осторожно нагревались в течение нескольких часов при температуре около 40—50°С. Полученный осадок количественно почти точно отвечал осадку первого опыта. Он однородный, состоит целиком из сильно двупреломляющих сферолитов с отрицательным оптическим характером. В разбавленной уксусной кислоте, несмотря на свою тонкозернистость, на холоду почти нерастворим, в то время как осадки предыдущего опыта хотя медленно, но растворялись. Предварительный анализ дал: $MgCO_3$—44,8%, $CaCO_3$—49,5%. Удельный вес больше 2,72, но точно не был определен. «Нет никакого сомнения,—

заключает Линк,— что здесь мы имеем доломит. Но возник ли он непосредственно (прямым путем) или путем видоизменения вышеупомянутой модификации осадка — неясно. Я пока что склоняюсь к последнему» (стр. 238—239). Таким образом, впервые мы сталкиваемся с опытом, давшим как будто положительный результат. Линк был настолько вдохновлен этим успехом, что объявил: «Я думаю, что можно с полной ответственностью (mit gutem Gewissen) утверждать: проблема доломитообразования принципиально решена». Однако достоверность результатов Линка уже через год (в 1910 г.) была подвергнута сомнению Мейгеном: повторив опыты Линка, он получил продукты иного, чем у Линка, состава и легко растворимые в уксусной кислоте, т. е. не отвечавшие осадкам Линка.

В 1913 г. тот же отрицательный результат был получен учеником Линка — К. Шмидтом. Он тщательно повторил все опыты Линка и показал, что вплоть до температуры 60° С получаются карбонатные осадки меняющегося состава в зависимости от температуры и концентрации исходных растворов. Эти смеси и есть то, что Линк назвал доломитом (Dies war also Linck's Dolomit); истинная природа их, однако, не доломитная (несовпадение оптических свойств), почему сами смеси такого рода часто стали называться в литературе Linckssches Mischsalz — «смешанной солью Линка». Двумя годами позже Г. Лейтмейер (1916) еще раз подтвердил, что при повторении опытов Г. Линка «получил осадки, которые совсем не подходили к описанию Линка; ромбоэдров таким путем из разбавленных растворов создать не удается».

Из этих данных видно, что доломита Г. Линк не получил и что его самоуверенное заявление о «принципиальном решении доломитной проблемы» не отвечало сути дела.

Интересные опыты были описаны А. Э. Митчеллом в 1923 г. В колбу с 500 см^3 искусственной морской воды, лишенной $MgCl_2$ и карбонатов, очень медленно, капля за каплей (из 2 бюреток), приливались $^1/_{25}N$, раствор $MgCl_2$ и насыщенный раствор бикарбоната кальция — по 100 см^3 каждого; раствор $Ca(HCO_3)_2$ был получен растворением $Ca(OH)_2$ при давлении CO_2, равном атмосферному. Осадка не выпадало даже через несколько дней. Затем раствор был подщелочен 10 см^3 $^1/_{20}N$ раствора соды; осадок появился по истечении 6 часов после приливания соды и удвоился по объему спустя неделю. Зерна имели чрезвычайно неправильный вид и были столь малы по размерам, что не допускали точного определения их оптических свойств, за исключением того, что показатель преломления их был слегка выше 1,69, а двойное лучепреломление очень высокое. Вещество не было кристаллогидратом и не имело основного характера. Найдено: CaO = = 26,50—26,45; MgO = 25,10—25,10; CO_2 = 48,61—48,58%, что отвечает 47,17 $CaCO_3$ и 52,83% $MgCO_3$. Между тем содержание $MgCO_3$ в случае доломита должно быть всего 37,93%. Таким образом, был получен заведомо не доломит.

Были выполнены другие эксперименты, в которых пропорции реагентов варьировали в широких пределах. И хотя результаты не всегда хорошо сходились друг с другом и не всегда были воспроизводимы, в общем было все же найдено, что при условии невысокой щелочности раствора, т. е. при pH = 7—9 и при концентрации кальциевых и магниевых солей до $N/10$ продукт реакции при 25°С был очень сходен с полученным в опытах Линка. Вещество состояло из сферолитовых агрегатов с показателем преломления, близким к доломитовому: двупреломление всегда высокое. Анализы показали, что осадки мало варьировали по составу и были очень близки к осадкам, полученным Г. Линком (табл. 19).

Эта близость к осадкам Линка, судя по изложению Митчелла, являлась для него одним из важнейших критериев доломитной природы получен-

Таблица 19

Состав магнезиальных солей

Карбонат	N/50	N/20	N/15	N/10	Осадки Линка
$\%CaCO_3$	55,50	55,23	55,41	55,60	54,8
$\%MgCO_3$	44,26	44,80	44,85	44,60	44,8
Сумма	99,76	100,03	100,26	100,20	99,6

ного сферолитового карбоната. Но в действительности соли Линка, как указывалось выше, были признаны вовсе не за доломит, а за смеси — Lincksches Mischsalz — переменного состава. Это обстоятельство заставляет усомниться: действительно ли и Митчелл получил доломит? Бесспорных доказательств доломитной природы осадка Митчеллом во всяком случае не дано. При сферолитовой природе осадка и его тонкозернистости точное оптическое определение констант невозможно, и смесь кристаллов $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в сферолите могла дать суммарные показатели, напоминающие доломитные. Е. В. Рожкова (по ее устному сообщению), повторив опыты Митчелла, не получила доломита. В другой серии опытов равные объемы: 1) раствора, содержащего эквивалентные количества $CaCl_2$ и $MgCl_2$, и 2) децинормального раствора соды — по капле вводились, как и раньше, в литр искусственной морской воды с таким расчетом, что за 8 часов приливалось около 500 см³. Через две недели, когда около 300 см³ воды испарилось, был получен очень тонкозернистый осадок. Насколько можно было установить под микроскопом, он был почти бесструктурен, хотя и определенно анизотропен. Показатель преломления 1,63. Состав: H_2O = 14,81—14,62—14,75%; CaO = 23,51—23,59—23,82%; MgO = = 16,20—16,14—16,23%; CO_2 = 46,00—46,03—45,97%. Состав этот — по Митчеллу — близко отвечал формуле $CaCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot H_2O$ и был похож на гидродоломит, описанный у Дельтера (т. I, стр. 364, след.). Однако, по недавним исследованиям Кайер (1943, 1, 2), гидродоломит, как обособленный минерал, не существует, а является механической смесью $CaCO_3$ и гидромагнезита. Отсюда следует, что и во второй серии опытов Митчелла образовывалась не какая-то разновидность доломита, а, как обычно в опытах, смесь кальцита с основной солью углекислого магния. Итак, несмотря на утверждения авторов о получении ими доломита, мы должны, повидимому, признать, что и во второй группе экспериментов доломит на деле получен не был, а получались (в зависимости от условий), то смеси $CaCO_3$ и гидратов $MgCO_3$, то смеси $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в переменных количествах или так называемая «смешанная соль Линка». Смеси первого типа возникали при испарении растворов; смеси второго типа в опытах без применения испарения.

К третьей группе относятся опыты, в которых к солевым растворам разной концентрации или к природным водам приливается раствор $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ и происходит выпаривание смеси при разных температурах. По идее условия этих опытов наиболее близко отвечают природным условиям водоемов засушливой зоны, в которых, как известно, доломиты часто образовывались в геологическом прошлом и образуются иногда и теперь.

Один из наиболее ранних опытов этого рода, относящихся еще к 1840 г., принадлежит Форхгаммеру. Прибавляя к кипящей морской воде раствор $CaCO_3$, он получал осадок, состоящий на 87,77% из $CaCO_3$ и на 12,23%

Состав карбонатных осадков, полученных при выпарива

Наименование бассейна	Исходные		Прибавлено в г		
	щелочной резерв в мг-экв.	pH	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Σ
Оз. Балхаш					
I серия опытов	9,12	8,8	1,532	—	1,532
II » »	9,12	8,8	1,295	0,324	1,619
III » »	9,12	8,8	1,119	0,940	2,059
Оз. Рублево					
II серия опытов	19,75	9,2	0,944	0,236	1,180
III » »	19,75	9,2	1,494	1,255	2,749
Оз. Танатар VI					
II серия опытов	2,284	>10,0	1,252	0,313	1,565
III » »	2,284	>10,0	1,817	1,817	3,343
Оз. Танатар I					
II серия опытов	2487,4	>10,0	1,252	0,313	1,565
III » »	2487,4	>10,0	1,109	0,932	2,041
Оз. Донузлав					
I серия опытов	3,65	8,0	1,561	—	1,561
II » »	4,10	8,1	1,013	0,253	1,266
III » »	5,88	8,3	0,965	0,811	1,776
Зал. Кара-Богаз-Гол					
I серия опытов	0,81	7,7	1,427	—	1,427
II » »	0,81	7,7	1,166	0,291	1,457
III » »	0,81	7,7	1,090	0,916	2,006

Примечание. В I серии опытов приливался раствор $CaCO_3$; во II серии — раствор $CaCO_3$ кулярных количествах.

из $MgCO_3$. При прибавлении к смеси еще и Na_2CO_3, количество $MgCO_3$ в осадке подымалось до 27,93%. Неясно, однако, получался ли при этих условиях доломит.

В 1880 г. проф. А. Вериго воспроизвел эти опыты при изучении солевого состава рапы Куяльницкого и Хаджибейского лиманов. «Если подвергнуть кипячению солончаковую воду (с пересыпи, отделяющей Куяльницкий лиман от моря.— *Н. С.*),— писал А. Вериго,— то долгое время никакого выделения не происходит, а затем выделяется не углекислая известь, а гидрат магнезии. Такое же явление происходит и при медленном выпаривании солончаковой воды. Если к такой прокипяченной, выделившей некоторое количество магнезии, солончаковой воде прибавить раствор двууглекислой извести и снова кипятить, то снова происходит выделение

Таблица 20

нии искусственных смесей, отвечающих природным водам

Вес полученного осадка в г	Состав осадка в %			MgO/MgCO₃	После опыта	
	CaCO₃	MgCO₃	MgO		щелочной резерв в мг-экв.	pH
1,732	97,5	—	0,75	∞	10,32	8,9
1,521	87,44	4,68	2,65	0,57	29,48	10
1,820	62,64	24,87	2,79	0,11	29,05	9,2
—	91,61	—	3,79	∞	36,53	9,2
2,700	53,34	30,02	5,61	0,18	23,77	9,2
1,27	91,31	—	1,38	∞	—	>10
2,44	70,94	18,66	3,22	0,17	—	>10
1,326	89,02	4,74	0,07	0,01	—	>10
1,223	79,63	9,38	2,69	0,21	—	>10
—	96,59	—	0,34	∞	4,96	8,1
—	94,98	0,26	0,61	2,3	13,70	8,8
—	86,75	4,10	2,48	0,60	23,07	9,0
1,112	95,04	—	0,59	∞	5,4	8,7
1,330	83,70	7,15	0,60	0,08	7,0	8,5
1,585	73,61	15,02	3,06	0,20	16,65	8,7

с 20% $MgCO_3$ от суммы карбонатов; в III серии—раствор, содержащий $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в эквимоле-

не углекислой извести, а гидрата магнезии. Это же явление можно произвести, прибавляя к солончаковой воде вместо двууглекислой извести пресную почвенную воду из возвышенной части пересыпи. Ясно, что при этом известь, бывшая в форме двууглекислой, завладевает серною кислотою, обращаясь в гипс, и вытесняет магнезию, которая при кипячении выделяется в виде гидрата, а при медленном выпаривании — в виде углекислой соли»... «Это справедливо до такой степени, что мне удалось искусственно обратить соляную массу (Черного) моря в соляную массу Хаджибейского лимана, посредством повторенного несколько раз прибавления к морской воде раствора двууглекислой извести и кипячения; при этом выделение гидрата магнезии происходит до тех пор, пока в жидкости есть еще серная кислота, не связанная с известью». Из этой цитаты явствует,

что никакой двойной соли $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ автор не получил. Опыты А. Вериго интересны еще и тем, что они впервые в русской литературе демонстрируют так называемую реакцию Гайдингера, правда — не называя ее таким именем.

Много лет позже, в 1917 г., аналогичные опыты были описаны Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным. Так как эти опыты часто цитируются, но излагаются неточно, я воспроизведу их описание полностью.

«100 см³ (122,5 г) Керлеутской рапы обрабатывались в течение четырех недель при 22—30° С избытком раствора бикарбоната кальция, содержавшего в 100 см³ 0,05 г $CaCO_3$. Через жидкость временами пропускался ток углекислого газа; раствор сгущался периодически до 120—150 см³, после чего к нему снова прибавлялась двууглекальциевая соль в растворенном состоянии. По окончании реакции, добавлением воды, жидкость приведена к первоначальному объему, причем получено 2,66 г белого ясно-кристаллического осадка. Состав последнего оказался следующим: $CaCO_3$—90,86%, $MgCO_3$—8,30%, $CaSO_4$—0,74%. Появление $MgCO_3$ и $CaSO_4$ в осадке является признаком осуществления реакции обмена, совершавшейся по уравнению:

$$2Ca(HCO_3)_2 + MgSO_4 = CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

К тому же самому заключению приводит сравнение анализов жидкости до и после обработки бикарбонатом кальция. В 100 частях рапы, приведенной к первоначальному объему, найдено:

	До обработки, %	После обработки, %
NaCl	14,86	14,81
$MgCl_2$	9,60	9,57
$MgSO_4$	1,25	0,92
$CaSO_4$	0,10	0,22

Эти данные показывают, что после 4-недельной обработки двууглекислым кальцием содержание $MgSO_4$ в рапе заметно уменьшилось (на 0,33%), а количество $CaSO_4$ возросло. Числа же для хлористых соединений магния и натрия, как и можно было ожидать, остались почти неизменными. Отсюда следует, что двууглекальциевая соль вступает при данных условиях прежде всего в реакцию с сернокислым магнием, образуя гипс и углекислый магний. При взаимодействии последнего вещества с растворенным углекислым кальцием возможно образование в осадке двойной соли — доломита». Из приведенной цитаты видно, что истинная минералогическая природа карбонатов, полученных в опыте, определена не была, и мысль о возможном образовании доломита была высказана Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным лишь в виде гипотезы со ссылкой в примечании на Линка. Это обстоятельство должно быть подчеркнуто, так как в руках некоторых литологов гипотетическое умозаключение авторов превратилось в достоверное получение доломита по реакции Гайдингера, что, как видим, совершенно не отвечает фактам.

Ввиду неясности в вопросе о том, что же именно возникает при медленном испарении природной воды, питаемой растворами $CaCO_3$ и $MgCO_3$, мною, совместно с Д. А. Виталь была вновь поставлена соответствующая серия опытов.

В качестве исходных растворов были взяты смеси солей, точно отвечающие по составу воде: 1) трех озер содового типа (оз. Рублево, оз. Танатар VI и Танатар I, отличающихся друг от друга только концентрацией солей); 2) озера Балхаш, в его восточной части, где происходит обильное образование доломита; 3) озера Донузлав и залива Кара-Богаз-Гол, из

которых в первом садится лишь $CaCO_3$ с ничтожной долей доломита, а во втором — кальцит и магнезит. Таким образом, в опыт взяты все существующие ныне типы карбонатного режима водоемов. Искусственно приготовленная вода каждого из озер была разлита в 32 чашки по 250 см³ в каждую чашку и поставлена медленно испаряться при 18—30° С.

Испарение достигалось тем, что чашки были помещены в вытяжном шкафу на 4 металлических ящиках, наполненных песком и обогревавшихся снизу каждый электрической плиткой, причем между дном ящика и плиткой оставалось пространство в 10 см. Нагрев плиткой происходил лишь в течение 10 часов в каждые сутки, благодаря чему температура колебалась в шкапу ежесуточно от 18 до 30—32°, что в общем отвечало природным условиям испарительного процесса. По мере испарения в чашки приливался раствор карбонатов, причем в каждую первую чашку каждого озера приливалась вода, содержащая только $CaCO_3$; в каждую вторую чашку — вода с $CaCO_3$ и 20% $MgCO_3$ от суммы карбонатов, а в каждую третью чашку каждого озера — вода, в которой $CaCO_3$ и $MgCO_3$ находились в эквимолекулярных соотношениях. К сожалению, вскоре обнаружилось, что в чашках с концентрированной содовой водой, отвечающей озерам Танатар VI и I, сода стала образовывать «накипь» — новосадку выше уровня воды, а иногда и переходила за край чашки и терялась, так что в этой части опыты оказались с известным дефектом. Одновременно терялась, конечно, и часть вносимых в чашки карбонатов, что, впрочем, едва ли могло сказаться сколько-нибудь заметно на качественном составе оставшихся в осадке карбонатов. Опыт длился 9 месяцев, по истечении которых осадок в каждой чашке был собран, отмыт от Cl', SO_4'', высушен и взвешен. Химический анализ его показал следующие результаты (табл. 20).

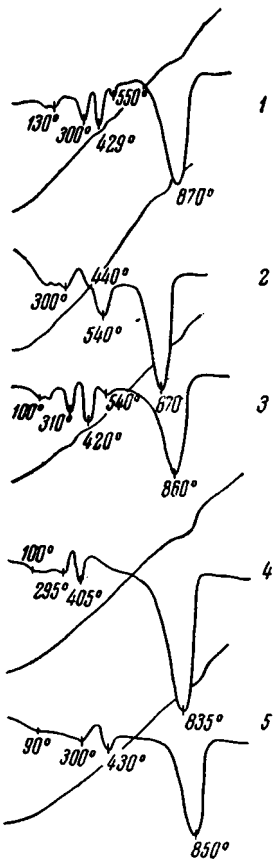
При изучении таблицы анализов оставим пока в стороне опыты первой группы, в которых приливался только $CaCO_3$. В остальных анализах нельзя не обратить внимания на то, что везде и всегда количества CO_2 значительно нехватает для насыщения MgO; остается избыток последней, достигающий иногда 2,5—5,0% от массы навески или до 25—50% от всей определенной MgO. В то же время низкие суммы анализов говорят о наличии в составе карбонатов гидратированных форм. Все это указывает, что в составе карбонатов имеются какие-то основные соли $MgCO_3$.

Оптическое исследование осадков, проведенное Л. В. Токаревым, открыло весьма интересную картину, которую мы опишем несколько подробнее по разным типам исходной воды.

В опытах с содовой водой разной степени осолонения (отвечающей озерам Рублево, Танатар VI, Танатар III) основную подавляющую массу осадков составлял кальцит весьма разнообразной формы: в виде ромбоэдрических кристаллов размерами от почти 0,01 мм до 0,02—0,1 мм, мелких сферолитов (0,1—0,02 мм), полусферолитов, отдельных секторов сферолитов, а также мелких сноповидных пучков удлиненных кристаллов. У хорошо оформленных кристаллов показатель преломления типично кальцитовый, 1,658—1,659; у сферолитов несколько повышенный, около 1,670—1,671, что указывает, повидимому, на некоторую подмесь к кальциту еще и $MgCO_3$. Кристаллических индивидуумов, а также и агрегатов, которые давали бы характерные показатели преломления доломита, встречено не было совсем. Но зато во всех опытах II серии, а особенно в опытах III серии были обнаружены сгустки изотропного вещества размерами до 0,1 мм, показатель преломления которых был около 1,525—1,526, иногда же 1,545—1,546. В этих сгустках были включены мельчайшие ($<$0,01 мм) кристаллики кальцита. Характерно, что количество указанных сгустков аморфного вещества всегда росло с увеличением

избыточного MgO в осадке. Очевидно, мы имеем здесь дело как раз с еще аморфными, нераскристаллизованными основными солями $MgCO_3$, что не противоречит и низкому их показателю преломления, свойственному кристаллическим их разностям.

В опытах с балхашской водой в I серии были получены только кальцитовые образования в точности тех же форм, что и в содовых озерах: во II и III сериях (с приливанием $MgCO_3$) всегда оказывались аморфные сгустки, причем в III серии их было гораздо больше, чем во II. Характерно, что в то время как показатель преломления кристаллов был в точности кальцитовый (1,658—1,659), суммарный показатель преломления радиально-лучистых сферолитов был заметно повышен и равнялся приблизительно 1,669; показатель преломления сгустков около 1,523—1,529, в редких случаях 1,545—1,546. Образцы из опытов с водой Донузлава и Кара-Богаз-Гола в точности повторяют балхашские, почему мы и не будем отдельно их характеризовать.



Фиг. 20. Термограммы осадков, полученных при опытах испарения воды разного состава.

1— озеро Рублево; *2*— озеро Танатар; *3*— озеро Балхаш; *4*—озеро Донузлав; *5*—залив Кара-Богаз-Гол.

Итак, оптика установила в осадках всех опытов присутствие весьма разнообразных форм кальцита (как нормального — в кристаллах, так и с повышенным показателем преломления — в сферолитовых агрегатах), присутствие аморфных сгустков вещества, вероятно основных солей $MgCO_3$, и полное отсутствие доломита.

Для проверки и уточнения полученных результатов Д. А. Виталь были сделаны для всех осадков также термограммы; наиболее типичные из них изображены на фиг. 20.

Как легко убедиться, ни на одной из термограмм нет и признаков эндоостановок, отвечающих доломиту. Но зато отчетливо видны остановки при 270—300°, 415—420° и 510—515°, причем на одних термограммах видны только первые две, а на других—все три. По имеющимся в литературе данным Кайер (1943, 1, 2) первые две остановки характерны для артинита, последняя является магнезитовой, но в сочетании с остановкой 415—430° может означать и гидромагнезит. Таким образом, магнезиальные соединения в наших опытах действительно представлены основными карбонатами типа артинита и гидромагнезита (или несквегонита), при полном отсутствии доломита. Этот вывод подтвержден и реакцией Файгля, давшей положительный результат. При проведении соответствующей процедуры осадки I серии опытов (с приливанием только $CaCO_3$) не окрашивались вовсе; осадки II серии (с приливанием небольших количеств $MgCO_3$) окрашивались слабо и, как правило, пятнисто: одни зернышки, отвечающие аморфному веществу, окрашивались очень ярко, другие, отвечающие кристаллам кальцита, не окрашивались совсем. Осадки III серии всегда окрашивались в яркий лиловато-красный цвет из-за обилия в них комочков аморфных основных солей $MgCO_3$.

Итак, по всей совокупности приведенных данных можно считать установленным, что в наших опытах, являвшихся проверкой серии прежних неудачных экспериментов и в максимальной степени приближенных к природной обстановке, непосредственно из раствора, путем его испарения, доломит не осаждается. Вместо доломита садятся смеси $CaCO_3$ и основных солей $MgCO_3$ переменного состава. Чем же объясняется эта невозможность получения доломита в эксперименте, наиболее отвечающем современным природным условиям? Причина лежит, возможно, в том, что при испарении давление CO_2 в растворах, особенно содержащих соли и имеющих повышенную температуру, недостаточно высоко (ниже чем 0,0004), что и заставляет $MgCO_3$, при его наклонности давать гидратированные основные соли, оседать именно в такой форме. В илу, в процессах диагенеза, давление CO_2, как известно, увеличивается, и это обстоятельство ведет, с одной стороны, к полному усреднению углекислого магния, а с другой — к перераспределению вещества и к образованию доломита. Заметим, что по данным Митчелла (1923), образование грамм-молекулы доломита сопровождается поглощением 4 кал. тепла. Поскольку в процессах диагенеза разложение органического вещества сопровождается освобождением энергии, то можно думать, что доломитообразование из усредненных солей $CaCO_3$ и $MgCO_3$ представляет собою один из тех контрпроцессов, поглощающих часть освобождающейся энергии, которые, согласно принципу М. Шателье, должны иметь место в ходе диагенеза. Если все эти соображения верны, доломит при современной концентрации CO_2 в атмосфере должен быть всегда минералом диагенетическим даже там, где (как в оз. Балхаш) он накопляется массами и может производить впечатление первичного осадка. Понятно, что такое толкование применимо для прошлых эпох лишь относительно недавнего времени, обладавших атмосферою того же состава, что сейчас. В очень глубоком прошлом, когда CO_2 в воздухе было много, обстоятельства могли быть иными; для тех эпох идея первичного осаждения доломита из воды может оказаться верной.

Помимо изложенного, опыты, проведенные мною и Д. Виталь, обнаружили еще несколько принципиально интересных фактов.

Интересно прежде всего, что даже тогда, когда к выпаривающемуся раствору приливалась вода, содержащая только $CaCO_3$, в карбонатном осадке всегда оказывалась небольшая порция MgO порядка 0,3—0,7%. Так как карбонатные осадки были перед анализом отмыты от Cl', а пробы на SO_4'' нигде не обнаружили его в осадках, то стало быть MgO находится в составе осадков не в виде $MgCl_2$ и не в виде $MgSO_4$. Проще всего допустить, что формой нахождения MgO в кальцитовом осадке является твердый раствор $MgCO_3$ или вернее основной соли $MgCO_3$ (недостаток CO_2 с этой точки зрения объясняется неточностью анализа). Если все это так, то мы стоим перед фактом большой важности, смысл которого состоит в том, что садка $CaCO_3$ из пересыщенных растворов, содержащих магнезиальные соли, всегда сопровождается в природных условиях небольшим захватом Mg или основной соли $MgCO_3$ (?). В процессах диагенеза этот захваченный $MgCO_3$ переходит, вероятно, в форму доломита, образуя рассеянные кристаллы его в карбонатной массе. Так легко и без натяжек объясняется тот давно известный факт, что самые чистые известняки (до мела включительно) всегда содержат небольшую (до 0,5—1,5%) примесь $MgCO_3$. Эта примесь характерна не только для морских карбонатных пород, но и для пресноводных известняков (озерных и травертинов). Тем самым еще больше подчеркивается геохимическое значение захвата небольших порций Mg кальцитом, химически осаждающимся из пересыщенных растворов.

Другое обстоятельство, ясно вытекающее из опытов, заключается в том, что с изменением состава питающего раствора меняется и состав выпавшего осадка. Действительно, в чашках, куда вносилась вода с 20% $MgCO_3$ (от суммы карбонатов), магнезиальные соединения составляли 0,5—6% от осадка; в чашках же, куда $CaCO_3$ и $MgCO_3$ вносились в эквимолекулярных количествах, магниевые соединения составляли уже от 7 до 25%. Переводя это на язык природных соотношений, можно сказать, что чем больше вносится $MgCO_3$ в бассейн, тем больше накопляется его в осадке.

И, наконец, последний факт. Хотя с повышением $MgCO_3$ в составе воды, приливавшейся в чашки, содержание его в осадке также росло, но всегда процент $MgCO_3$ в осадке был ниже, чем соответственно во вносимой воде. Это происходило от того, что значительная доля $MgCO_3$ удерживалась в опытных растворах, повышая их щелочной резерв. Это имело место и в Балхаше, и в Донузлаве, и в Кара-Богаз-Голе. В двух последних случаях резкое повышение щелочного резерва за счет накопления в воде $MgCO_3$ особенно интересно и важно, так как эти водоемы содержат $CaCO_3$ в стадии насыщения и, кроме того, еще $CaSO_4$, который, казалось, должен был бы служить непреодолимым препятствием для накопления $CaCO_3$ по реакции:

$$MgCO_3 + CaSO_4 \rightarrow MgSO_4 + CaCO_3.$$

Однако в действительности накопление $MgCO_3$ в этих растворах происходит, и это стоит в полном согласии с правилом, установленным в разделе 4 настоящей главы. Согласно этому правилу из двух солей, имеющих общий тон, накопление в растворе будет затруднительно для соли, имеющей меньшую растворимость (в данных условиях); напротив, накопление в растворе более растворимой соли не будет тормозиться наличием соли с малой растворимостью, имеющей с более растворимой общий ион. Поскольку $MgCO_3$ более растворим, чем $CaCO_3$, накопление углекислого магния осуществляется беспрепятственно в присутствии насыщенного раствора углекислого кальция и даже в присутствии $CaSO_4$. По общим законам растворения, наличие $CaSO_4$ (как соли, не имеющей с $MgCO_3$ общего иона) должно также благоприятствовать растворению $MgCO_3$.

Оба только что отмеченные обстоятельства имеют, как увидим далее, существенное значение для понимания протекавших в прошлом и идущих сейчас процессов доломитообразования.

9. О некоторых общих свойствах водных растворов карбонатов Ca и Mg

Для правильного понимания условий карбонатообразования в природных условиях необходимо, помимо изложенного выше, знать еще некоторые общие физико-химические особенности карбонатных растворов. Особенности эти следующие: медленность процесса растворения $CaCO_3$, буферность его растворов, большая устойчивость (метастабильность) его пересыщенных концентраций, медленность и сложный ход процессов перехода жидкой фазы карбоната в твердую.

Чрезвычайно интересные наблюдения над ходом растворения $CaCO_3$ были поставлены Уэллом (1915).

Он помещал в дестиллированную воду достаточно чистый кальцит и затем ежедневно на протяжении многих дней продувал в течение 1—2 часов

через раствор воздух, содержащий углекислоту. Титрование проб этого раствора дало следующие результаты (табл. 21).

Таблица 21

Быстрота растворения $CaCO_3$ в дистиллированной воде

Длительность опыта в днях	Количество $CaCO_3$ в мг/л недосыщенного раствора в соприкосновении с кальцитом при 1°С	Длительность опыта в днях	Количество $CaCO_3$ в мг/л недосыщенного раствора в соприкосновении с кальцитом при 1°С
0	25	30	74
1	33	32	75
2	47	34	75
3	61	39	—
8	—	43	—
11	62	50	76
13	—	51	—
14	72	53	—
18	73	55	—
21	—	56	—
22	72	71	—
27	76		

Как видим, состояние насыщения наступало лишь через 27 дней после начала опыта. При этом растворение $CaCO_3$ вначале происходит быстро, а потом все более замедляющимися темпами, так что кривая хода растворения приближается к параболе.

Аналогичные результаты получились и в наших опытах. Насыщение $CaCO_3$ в растворах солей, взятых порознь и в комбинациях, наступало в срок 27—31 день, причем длительность периода растворения не зависела от природы другой соли, уже находящейся в растворе.

Растворение гидратов Mg осуществляется довольно быстро, но безводный углекислый магний, напротив, растворяется исключительно медленно.

«Чтобы получить некоторое представление о скорости реакции между водой и магнезитом,— пишут Т. Ваттенберг и Е. Тиммерман (1937),— тонкий порошок $MgCO_3$ был помещен во вращающиеся сосуды с богатой CO_2 водой в термостате при 25°С. Через некоторый промежуток времени растворенные массы определялись титрованием. При этом получено:

После 8 дней растворения 6,66 миллимолей на грамм
» 14 » » 6,66 »
» 30 » » 14,60 »
» 45 » » 15,90 »
» 90 » » 18,10 »

Таким образом, у безводного углекислого магния состояние равновесия не наступает даже через 3 месяца после начала опыта».

Медленно идет у карбонатов не только растворение, но и выпадение в осадок избыточных масс карбонатов, пересыщающих раствор. В опытах К. Уэлла (1915) раствор, пересыщенный $CaCO_3$, выделял избыток соли следующим образом (табл. 22).

Из этой таблицы видно, что выделение в осадок избытка $CaCO_3$ шло еще медленнее, чем растворение, и равновесие было достигнуто лишь на 45-й день вместо 27-го при растворении. Очень важно также, что равновесие установилось при концентрациях, слегка больших, чем при

растворении (примерно на 10 мг/л). Самый же процесс осаждения, как и растворения, протекал по затухающей кривой.

Таблица 22

Быстрота осаждения $CaCO_3$ из пересыщенных растворов

Длительность опыта в днях	Количество $CaCO_3$ в мг/л пересыщенного раствора в соприкосновении с кальцитом и атмосферной CO_2 при 1°С
1	119
5	111
13	98
24	94
31	90
35	90
43	88
45	87
47	83
48	86
63	86

Аналогичные результаты получил Бэкштром (1921), оперировавший с давлениями углекислоты, равными атмосферному, и температурами в одном случае 25° С, в другом 35° С (фиг. 21). К сожалению, длительность опытов ограничивалась 4—5 сутками. Расхождение точек равновесия при растворении и осаждении в опытах Бэкштрома вырисовывается очень ярко. «Точка равновесия,— пишет он,— как будто окружена достаточно широкой областью, внутри которой скорость растворения практически равна нулю».

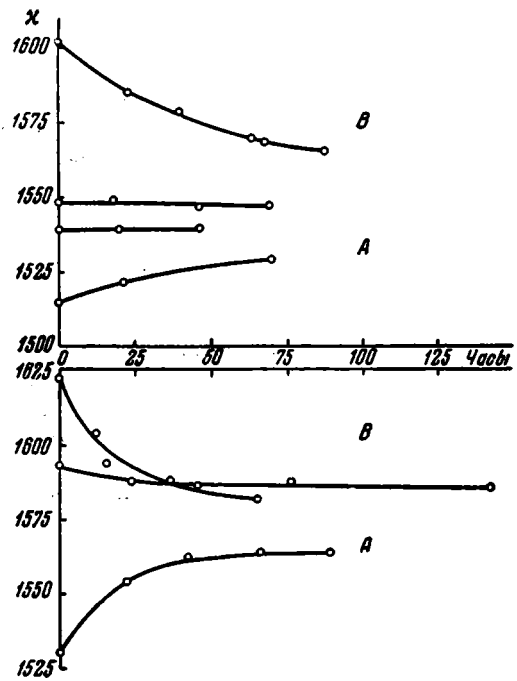
Итак: 1) полный период установления равновесия с твердой фазой при растворении $CaCO_3$ обнимает примерно 27—30 дней, при выделении из пересыщенного раствора 43—45 дней; у $MgCO_3$, сообразно его большей растворимости, оба периода значительно длительней; 2) как при растворении, так и при осаждении процесс идет затухающими темпами, и кривая, его изображающая, приближается к параболе; 3) точка равновесия раствора $CaCO_3$ с твердой фазой в случае растворения не совпадает с аналогичной точкой в случае осаждения, хотя разница между ними очень невелика; наблюдается ли это явление у $MgCO_3$ — остается неизвестным.

Медленность процесса растворения $CaCO_3$ в воде до известной степени понятна, если учесть, что в ходе растворения происходит «насасывание» диффузией CO_2 из воздуха. Диффузия же газов в воду, как известно, происходит очень медленно, что и сказывается на темпах растворения $CaCO_3$. У $MgCO_3$ растворение идет еще медленнее, чем у $CaCO_3$.

Еще более сложным физико-химически является выделение избыточных масс $CaCO_3$ из пересыщенных растворов. В этом процессе бикарбонат, распадаясь, образует твердую фазу $CaCO_3$ и CO_2, которая должна выделиться из воды. Нужно иметь в виду, однако, что масса CO_2, выделившаяся при садке какой-либо порции $CaCO_3$, усилит давление pCO_2 в растворе, что должно послужить причиной обратного растворения части выделившегося карбоната, и т. д. Такие «инверсии» в процессе осаждения $CaCO_3$ должны быть многократными. Весь процесс разгрузки пересыщенного раствора $CaCO_3$ представляет собою как бы огромную серию постепенно затухающих осцилляций растворения и выделения $CaCO_3$, постепенно сближающихся и останавливающихся на некотором промежуточном уровне.

Естественно, что при таком характере кинетики процесса длительность его должна быть значительной и даже большей, чем длительность процесса растворения. Что касается несовпадения точек насыщения при растворении и осаждении $CaCO_3$ из пересыщенных растворов, это явление, возможно, лишь кажущееся; причина его заключается, возможно, в недостаточной длительности опытов и в резком ослаблении скоростей процесса по мере приближения к истинной точке равновесия твердой и жидкой фазы.

Для понимания режима природных вод и всего хода карбонатообразования свойство карбонатных растворов лишь очень медленно приспособляться к изменениям среды имеет огромное значение. Благодаря этой медленной приспособляемости, ненасыщенные $CaCO_3$ текучие воды могут длительно (неделями) протекать над карбонатными породами, особенно доломитом, и так и не достичь состояния насыщения углекальциевой солью (не говоря уже о $MgCO_3$). С другой стороны, вода бассейнов, приведенная, например, подъемом температуры в поле резкого пересыщения $CaCO_3$, может длительно сохранять это пересыщение, не отдавая или очень мало отдавая вещества в осадок. При этом практически никогда не снимается полная величина пересыщения, а лишь более или менее значительная часть его.



Фиг. 21. Кривые равновесий $CaCO_3$ с порошком исландского шпата в ненасыщенных (*A*) и пересыщенных растворах (*B*). Верхний ряд при 25°С, давлении CO_2=762 мм; нижний — при 35°С и давлении CO_2 = 744 мм. Кривые выражены в величинах $\varkappa$ удельной электропроводности растворов (величина, обратная сопротивлению) (по Бэкштрему).

Что пересыщенные $CaCO_3$ природные растворы действительно отличаются большой устойчивостью и требуют специальных воздействий на них, давно известно. Обычными приемами снятия пересыщения является встряхивание раствора с порошком мрамора. Однако и этот прием часто не приводит к цели. «Мы пытались,— пишут П. Т. Данильченко и Н. С. Спиро,— выделить из воды Каспийского и Черного морей избыток карбоната кальция... После полуторамесячного непрерывного взбалтывания с порошком кальция, при периодической смене газообразной фазы, заметного понижения концентрации HCO'_3 (щелочности) в воде констатировать не удалось». Можно было думать, что вода названных морей не насыщена $CaCO_3$. Но это опровергается точными опытами С. В. Бруевича с каспийской водой, увенчавшимися успехом.

«Пробы морской воды,— пишет он,— встряхивались и стояли с порошком мрамора и (в других опытах) с преципитированным углекислым кальцием в течение срока до трех суток. Опыт показал, что уменьшение щелочности вследствие осаждения углекислого кальция идет весьма медленно и не заканчивается в течение трех суток. Все без исключения пробы воды

Красноводского залива и открытого района восточной части Южного Каспия оказались сильно пересыщенными углекислым кальцием. При встряхивании и стоянии с порошком мела в течение трех суток проба воды ст. «Сокол» № В (15.XII 1935) уменьшила щелочность с 3,71 до 3,18 мг-экв.; проба воды, взятая к западу от о-ва Огурчинского (ст. 14, 16. XII 1935), уменьшила щелочность с 3,66 до 3,13 мг-экв./л. Истинное уменьшение щелочности вследствие недостижения равновесия должно, очевидно, превышать и наблюдавшееся уменьшение 0,53 мг-экв./л» (1937).

Если представить себе водоем, в который с суши поступает масса карбонатов в растворе, то медленность выпадения их в твердую фазу естественно должна повлечь за собою образование очень пересыщенных карбонатных растворов и резкий подъем щелочного резерва их. В дальнейшем мы действительно столкнемся с фактами подобного рода.

Для очень многих соединений существуют так называемые защитные вещества, которые своим присутствием стабилизируют пересыщенные растворы и отодвигают начало их разгрузки от избыточных масс. По отношению к $CaCO_3$ С. А. Озеровым было указано на защитную роль органических веществ (1926). Для проверки были поставлены следующие опыты.

На водопроводной воде был изготовлен раствор, по составу своему отвечающий природной каспийской воде. Этот раствор был разлит далее в 12 стаканов по 300 мл каждый, а стаканы сгруппированы в 3 серии (по 4 стакана в каждой). В каждой серии в первом стакане к раствору не прибавлялось никакого органического вещества, во втором добавлялся раствор сахара (4 мг/л), в третьем —раствор агар-агара (4 мг/л), в четвертом — раствор гуминового вещества. После этого в стаканы первой серии приливался раствор 3% Na_2CO_3 по 1 мл в день, в стаканы второй серии — 3% раствор $(NH_4)_2CO_3$ по 3 мл в день и в стаканы третьей серии — 0,02% раствор $MgCO_3$. Опыт был поставлен при температуре 22—25°, причем производилось наблюдение над моментом появления первой мути. Результаты оказались следующими (табл. 23).

Таблица 23

Влияние органического вещества на растворимость $CaCO_3$

Приливаемый карбонат	Сумма прилитого раствора к моменту появления мути							
	без органич. вещества		с сахаром		с агар-агаром		с гуминовым веществом	
	мл	мг-экв.	мл	мг-экв.	мл	мг-экв.	мл	мг-экв.
Na_2CO_3	3	1,8	1	0,6	3	1,8	4	2,4
$(NH_4)_2CO_3$	7	51,8	3	22,2	7	51,8	13	96,2
$MgCO_3$	67	0,34	3	0,015	55	0,28	97	0,48

Из цифр видно, что влияние разных веществ на стабильность карбонатного раствора весьма неодинаково. Сахара не только не способствуют стабилизации, но, напротив, быстрее снимают пересыщение, нежели в чистых растворах. Агар-агар является индиферентным в этом отношении веществом. Единственным видом органических соединений, действительно играющим роль стабилизатора пересыщенных карбонатных растворов, являются гуминовые вещества. Этот вывод, как увидим, имеет существенное значение для истолкования природных соотношений.

Карбонатным растворам присуща еще одна характерная особенность — так называемая буферность, буферные свойства.

Под названием буферных в физической химии разумеют такие растворы, которые мало меняют (или почти не меняют) pH, несмотря на введение в них кислоты или щелочи. Буферные растворы состоят обычно из смеси средней и кислой солей какого-либо одно- или двувалентного катиона. При приливании в такую смесь кислоты, она нейтрализуется средней солью, переходящей при этом в кислую, и pH понижается относительно очень немного. При введении щелочи, последняя нейтрализуется кислой солью, переходящей в среднюю, pH также изменяется слабо.

Применительно к карбонатным растворам механизм буферного действия может быть представлен так. Допустим, имеется карбонатный раствор при T 25° в равновесии с воздухом; твердой фазы на дне сосуда нет. В таком растворе всегда имеется наряду с ионами HCO_3' также ионы CO_3''. При повышении давления pCO_2 над раствором, в последнем появится избыточное количество углекислоты и значит избыточное количество H-ионов, способное заметно понизить pH раствора. В действительности, однако, значительная масса появившихся $H^{\cdot}$ вступит в реакцию с CO_3'' по схеме: $H^{\cdot} + CO_3'' \rightarrow HCO_3'$. Тем самым ослабится влияние дополнительного растворения CO_2 на pH, который изменится сравнительно очень слабо. При удалении CO_2 из воды это должно было бы сопровождаться резким повышением pH. В действительности же повышение это происходит лишь в незначительной степени, так как после удаления CO_2 и понижения соответствующей им концентрации $H^{\cdot}$ часть оставшихся HCO_3' распадается: $HCO_3' \rightarrow H^{\cdot} + CO_3'$, освободив некоторую массу $H^{\cdot}$, которые частично и покроют дефицит ионов $H^{\cdot}$.

Г. Ваттенберг (1933) приводит весьма поучительный пример буферного свойства природных растворов карбонатов. Допустим, имеются две пробы воды, содержащие растворенную углекислоту в количестве примерно 0,2 см³ на литр, что часто встречается в воде, находящейся в равновесии с атмосферой. Первой пробой пусть будет нормальная морская вода, с обычным содержанием карбонатов и бикарбонатов, второй же — вода, свободная от этих солей совсем (что легко сделать экспериментально). Допустим теперь, что благодаря ассимилирующей деятельности фитопланктона в обеих пробах истребляется по 0,18 см³; в воде, лишенной карбонатов, останется таким образом всего 10% былого количества углекислоты, и ее pH подымется с 5,5 до 6,0. В нормальной же морской воде убыль углекислоты пополнится распадом бикарбонатов, и в итоге углекислоты останется примерно 99% ее начальной массы; pH подымется с 8,10 до 8,12, всего на 0,02. Совершенно так же смягчается действие накапливающейся углекислоты, выделяемой при дыхании животных в нижних частях водоемов. Из самого существа буферного действия растворов вытекает, что оно должно зависеть количественно от суммы находящихся в растворе карбонатов. У ненасыщенных растворов $CaCO_3$ оно, естественно, минимально, у насыщенного в присутствии твердой фазы оно резко возрастает. Особенно же оно велико и совершенно, когда насыщенный раствор $CaCO_3$ в воде комбинируется (в присутствии твердой фазы) с достаточно концентрированным раствором $MgCO_3$, как это бывает — мы увидим в дальнейшем — в солоноватых и соленых озерных водоемах засушливой полосы. При таких условиях суточные и годовые колебания pH в зависимости от режима CO_2, т. е. от жизнедеятельности организмов (фотосинтеза и ассимиляции), практически прекращаются, так же как и колебания общей массы щелочного резерва воды, определяемые титрованием HCl.

Несмотря на общую забуференность воды большинства природных водоемов, и прежде всего морской воды, в отдельных случаях при локально очень энергично протекающей жизнедеятельности фитопланктона могут возникать настолько резкие изменения в содержании CO_2, что они сказываются и на pH. Так, в небольших сосудах морской воды с *Nitzchia closterium* при хорошем освещении в опытах Аткинса (1922) pH поднимался до 9,4, а с *Ulva latissima* даже до 9,7, что соответствует давлению углекислоты приблизительно $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ в первом случае и $0{,}04 \cdot 10^{-4}$ во втором. По сообщению Н. М. Книповича (1938), в водорослевых зарослях в прибрежной зоне Каспия действительно замерены pH до 9,2—9,3, при среднем pH поверхностной воды в 8,45. Мы нащупываем, таким образом, еще новый фактор, влияющий на карбонатные равновесия в природны водах — деятельность организмов.

Глава II. ВЛИЯНИЕ «ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА» НА ПРИРОДНЫЕ КАРБОНАТНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Почти все минеральные соединения, растворенные в природных водах, находятся в той или иной связи с обитающим в них живым веществом. Это обстоятельство давно было подчеркнуто В. И Вернадским, который придавал этой связи огромное геохимическое значение. Для карбонатных растворов кальция и магния связь с жизнедеятельностью живых существ имеет особо большое значение. Кроме непосредственного использования $CaCO_3$ и $MgCO_3$ организмами для построения скелетных частей, карбонаты Ca и Mg связаны с живым веществом еще через режим CO_2:

$$\text{живое вещество} \rightleftarrows CO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3.$$

В процессах метаболизма живое вещество в одних случаях (фотосинтез) поглощает CO_2, в других выделяет ее, и это сейчас же сказывается на карбонатных равновесиях воды, т. е. на степени насыщения ее карбонатами, приводя в одних случаях к садке $CaCO_3$ и $MgCO_3$, в других — к дополнительному растворению их.

Такого рода связь живого вещества и карбонатов кальция и магния через режим CO_2 особенно важна, ибо она непрестанна, не прекращается ни на миг, и, так сказать, органически включает $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в весь круг жизненных процессов.

Учитывая эту теснейшую связь $CaCO_3$ и $MgCO_3$ с живым веществом, необходимо, очевидно, конкретно изучить с качественной и с количественной стороны воздействие организмов на карбонатные равновесия. Анализ проблемы удобно начать с разбора влияния растений.

1. О влиянии растений на водные карбонатные равновесия

С качественной стороны влияние фотосинтеза на карбонатные равновесия наиболее подробно и отчетливо было выяснено еще в XIX в. Н. Принсгеймом (1888). «Объектами, которые я употреблял для опытов,— пишет он,— были главным образом харовые водоросли, потом нитчатые: спирогиры, конфервы, мхи, именно листочки *Mnium*, наконец заростки папоротников, например *Aspidium violaceum* и др. Объекты наносились на большое стекло, смачивались водой, которая была насыщена или почти насыщена двууглекислым кальцием, и покрывались крупным покровным стеклом. Маленькие объекты помещались возможно дальше от края

покровного стеклышка; предварительно они подробно изучались микроскопически на наличие карбонатных инкрустаций и для опытов, само собой разумеется, брались только такие объекты, которые были абсолютно свободны от инкрустаций. Приготовленные таким образом препараты покрывались стеклянным колпаком для того, чтобы предохранить их от высыхания (испарения воды)». Во всех опытах, где объекты затемнялись черной бумагой, никакого выпадения $CaCO_3$ из раствора не наблюдалось, несмотря на длительность опыта. В препаратах же, выставленных на свет, уже по истечении 24—36 часов «появлялся первый ясно определимый кристаллический осадок извести. В последующие дни осадок увеличивался по величине и числу кристаллов. Можно было убедиться, что этот эффект был произведен именно растительными объектами, а не представлял собою независимого осаждения известковой соли из жидкости. Осадок появляется только на растительных объектах или в ничтожном количестве лишь в непосредственном соседстве с ними; остальная часть пространства под покровным стеклом до самых его краев была свободна от известковых кристаллов. Для большей точности я помещал под покровное стекло наряду с живыми клетками также и не ассимилирующие объекты — например, волокна обычной или стеклянной ваты. Известковые кристаллы, как правило, появлялись лишь на ассимилирующих объектах; не ассимилирующие были абсолютно свободны от них, за исключением единичных кристаллов, рассеянных в отдельных пунктах в ближайшем соседстве с ассимилирующими растительными клетками».

Сущность процессов, приходивших в опытах, совершенно ясна. Ассимилирующие растения извлекали из воды свободную CO_2. Это вызывало понижение ее парциального давления и распад бикарбонатов на $CaCO_3$ и CO_2 (свободную). Избыток средней углекислой соли (против ее насыщения и даже более или менее резкого пересыщения) выпадал в осадок.

Чтобы подтвердить такой именно ход процессов, Н. Принсгейм поставил специальную серию опытов, в которых карбонат кальция давался не в виде $Ca(HCO_3)_2$, а в виде средней соли. Несмотря на большую длительность опыта (несколько недель), «никогда известкового осадка на клетках не возникало». Этот отрицательный результат вполне естественен, так как средние карбонаты не отдают CO_2.

Интересны наблюдения Принсгейма за ходом образования известковых инкрустаций на растениях. «В опытах видим,— пишет он,— что инкрустация начинается не в виде сплошного и тонкого известкового покрова, одевающего сразу всю поверхность клеточной стенки, как это можно было бы ожидать, но в виде отдельных, спорадически здесь и там выступающих кристаллов, которые рассеяны по клетке совершенно неправильно. Если процесс продолжается, то первоначально образовавшиеся кристаллы растут, между ними возникают новые, и так последовательно то здесь, то там на клетке образуется массивный и связный слой кристаллов. Однако, если даже процесс ушел далеко, кристаллический покров обладает все же многочисленными и неправильными отверстиями (дырками). На одних участках клетки известковый осадок обилен, на других — представлен скудно. Эти же особенности можно наблюдать и на разных по соседству расположенных клетках одного и того же препарата».

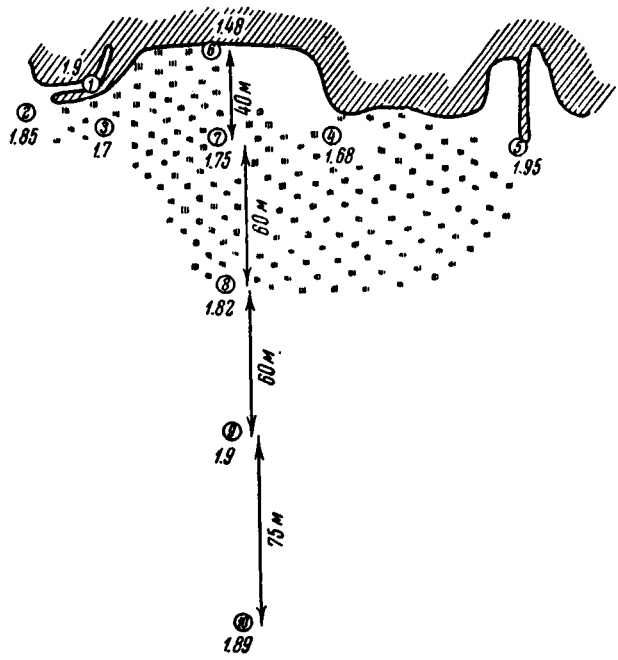
Количественное влияние фотосинтеза на садку $CaCO_3$ изучалось многими авторами, среди которых упомянем Шеперкло (1926) и Л. В. Селиванова (1932, 1935, 1937, 1, 2).

Интересен, прежде всего, опыт, поставленный Шеперкло. В стеклянную бутылку была набрана вода из оз. Мюггель с щелочным резервом, равным 1,95 мг-экв.; в нее помещены отростки *Elodea canadensis*, и затем бутылка была поставлена на солнечный свет. Время от времени в воде обычным

методом (титрованием $^1/_{10}$ *N* HCl в присутствии метилоранжа) определялась щелочность. Она оказалась:

вечером	1-го	дня	0,98	мг-экв.
утром	2-го	»	0,82	»
вечером	2-го	»	0,72	»
»	5-го	»	0,55	»
»	10-го	»	0,37	»
»	25-го	»	0,45	»

Таким образом за 10 дней щелочность упала с 1,95 до 0,37 мг-экв., т. е. примерно до $^1/_5$ начального количества, что отвечает садке 76 мг $CaCO_3$. «Действительно, в ходе опыта можно было проследить, как маленькие, легко узнаваемые, известковые кристаллы все время увеличивались на листочках элодеи» (стр. 74). Одновременно pH поднялось с 7,6 до 10—10,5. Как видим, биологическое воздействие растения на карбонатные равновесия воды выступает чрезвычайно ярко, причем в данном случае оно проявляется в чистом виде без всякого осложнения чисто физико-химическим фактором.



Фиг. 22. Щелочной резерв озера Мюггель 9.VI 1926 г. (по Шеперкло).

Характерно, что опустившись до 0,37 мг-экв., щелочной резерв далее уже не падал: эти 0,37 мг-экв. отвечают растворимости $CaCO_3$ в дестиллированной воде, лишенной CO_2, т. е. нейтральной углекальциевой соли, уже недоступной для растения в качестве источника CO_2. Тем самым указывается естественный предел биологического воздействия растений на карбонатный режим воды.

Чтобы выяснить, насколько сильно выражен в природе этот процесс биологического осаждения $CaCO_3$ растениями, Шеперкло поставил наблюдения на самом оз. Мюггель, избрав для этого, с одной стороны, участки, прибрежные с зарослями водорослей, с другой — пелагиальную зону без донной растительности. Расположение станций показано на фиг. 22. Ст. 1 находилась в пространстве, отгороженном молом; на дне наблюдались молодые побеги *Elodea canadensis*; ст. 2 — в области сильного берегового волнения, дно без растений; ст. 3, 4, 7 лежат в области зарослей; *Potamogeton perfoliatus* — в цвету, *Butomus*, немного *Myriophyllum*, нитчатые водоросли (*Spirogyra*, *Oedogonium* и др.); ст. 6 располагается у самого берега, в тени от деревьев; ст. 5 у конца институтского мола, в области относительно свободной от растений по причине драгировок; ст. 8 — в зоне обильных зарослей *Potamogeton lucens*, *Pot. pectinatus*, поднимающихся вплоть до поверхности озера; ст. 9 и 10 приходятся на зону без растений. Погода благоприятствовала проведению работы. Предшествующие дни

были тихие и солнечные. В день проведения работ погода также была солнечной; ветер дул с севера и это исключало перемешивание прибрежных вод с другими, инородными. Результаты определений сведены в табл. 24.

Таблица 24

Влияние растений на карбонатный режим воды
(по Шеперкло, 1926)

№ станции	Место взятия пробы	*T* °C	Щелочность в мг-экв.
1	Поверхность воды	—	1,9
1	50 см глуб., над дном	—	1,8
2	Поверхность воды	19,2	1,85
2	1,25 м глуб. у дна	20,5	1,88
3	Поверхность воды	20,2	1,7
4	» »	20,5	1,68
5	» »	20,0	1,95
6	» »	22,2	1,48
7	» »	21,2	1,75
7	30 см глуб. от поверхности	21,2	1,68
8	Поверхность воды	19,8	1,82
9	» »	19,0	1,9
9	1 м глуб. от поверхности	19,9	1,9
9	2 » » » »	19	1,9
10	Поверхность воды	19	1,89
10	1,75 м глуб. от поверхности	18,9	1,95
10	3,50 » » » »	18,5	1,98

«Без особых объяснений видно,— пишет автор,— что везде там, где растет водная флора, имеет место потеря водою извести (Entkalkung) в соответствии с тем, что наблюдалось в нашем опыте с элодеей. У ст. 1, где элодея покрывает только дно, уже наблюдается разница между щелочностью на поверхности и у дна. Таблица показывает, что у берега с богатой флорой щелочность минимальна, а к середине озера, в области, лишенной растений, она максимальна. Наинизшая щелочность, замеренная внутри отрезка длиною в 250 м, достигает 1,48 мг-экв., наивысшая — 1,98 мг-экв. Разница равна 0,5 мг-экв.; щелочность у ст. 10 на 33% выше, чем у берега».

По намеченным профилям работа повторялась еще несколько раз с прежним результатом. Различия между щелочностью прибрежного района и пелагиального бывали еще значительней и достигали 50%, т. е. почти 1 мг-экв. Разницу эту естественно приписать фотосинтезирующей деятельности флоры. Одновременно с падением щелочного резерва pH в областях фотосинтеза растет. Так, в тени у набережной pH = 7,65; перед набережной, на свету, но в воде, лишенной растений, pH поднимается до 7,92; у мола с редкими растениями он равен 8,1; внутри мола над богатой зарослью элодеи pH = 8,5.

Аналогичные результаты найдены и другими исследователями. Так, Миндер при исследовании Цюрихского оз. получил в период максимума ассимиляционного процесса такие цифры содержания $CaCO_3$:

	Май	Июнь
На поверхности . .	113,5 мг/л	105,0 мг/л
» глубине 10 м . .	115,0 »	117,0 »

Разница невелика, но ощутима.

Гораздо более эффектно проступает влияние ассимиляционной деятельности растений в р. Клязьме и ее заводях, исследованных Л. С. Селивановым на Болшевской биологической станции (1935, 1937). Заводи

обычно заросли *Potamogeton*, *Elodea* и др., река же свободна от зарастания. Результаты анализов сведены в табл. 25.

Таблица 25

Влияние растительности на карбонатный режим воды р. Клязьмы, в мг/л
(по Л. С. Селиванову, 1937)

№ п/п	Станции	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	HCO'_3	SO''_4	Cl'	Сухой остаток	O_2	CO_2	Степень пересыщения	Дата
1	№ 10, р. Клязьма	64,6	11,0	240,0	10,3	—	248	6,98	8,34	1,53	27. VII
2	№ 9, р. Клязьма	60,3	11,6	232,3	9,1	9,2	252	—	—	—	
3	Келлеровская заросль с с элодеей	32,6	10,3	146,7	4,2	7,3	150	—	—	—	3. VIII
4	Четырехярусная заросль с рдестом	35,7	6,8	148,8	3,3	6,8	159	—	—	—	
5	Река у Большого Болшевского моста	60,5	12,0	230,6	11,2	8,3	254	6,34	7,70	1,50	29. VIII
6	Заросли рдеста, здесь же	59,7	12,0	228,6	11,1	8,3	252	8,50	7,30	1,46	
7	Начало старицы	61,9	12,3	235,4	9,9	10,5	250	7,96	4,96	2,48	
8	I половина ее	60,1	12,4	221,1	9,7	5,5	247	11,50	0,00	∞	4. IX
9	II половина ее	55,4	12,3	184,0	9,7	8,3	223	15,98	0,00	∞	
10	Устье старицы	52,6	12,5	194,0	9,7	7,9	220	16,98	0,00	∞	

К этим частным определениям интересно присоединить еще средние значения некоторых компонентов для различных станций на реке и в заводях; эти средние цифры относятся к лету и осени 1934 г.

Таблица 26

Средние значения некоторых компонентов воды в р. Клязьме и в заводях
(по Л. С. Селиванову, 1937)

№ станции	$Ca^{\cdot\cdot}$	HCO'_3	O_2	CO_2
11	62,0	232,7	6,59	8,62
10	64,7	236,3	8,55	8,79
3	63,9	237,9	6,66	8,48
8	61,4	201,8	6,83	7,69
9	57,6	217,5	8,16	—
Заводи . . .	40,6	145,5	22,12	0,01

Из совокупности данных влияние фотосинтетической деятельности растений вытекает с полной наглядностью. При этом в одних случаях оно проступает очень слабо, в других же чрезвычайно резко, не уступая явлениям в оз. Мюггель.

Аналогичное явление отмечается и у солоноватых водоемов, как, например, у Аральского моря. По данным М. В. Федосова за 1947 г., в ряде станций на Аральском море отмечается не прирост, а убывание щелочного резерва в придонных пробах воды, причем понижение это сопровождается всегда увеличением концентрации O_2 в литре воды. Чтобы дать об этом более ясное представление, приводим разрезы нескольких станций (табл. 27).

Таблица 27

Щелочность и кислородный режим Аральского моря

№ станции	Дата	Время	Глубина в м	T °C воды	S‰	O_2% насыщ.	Щелочной резерв в мг-экв.
39	23.V 1947	9 ч. 32 м.	0	13,6	8,97	100	2,7
			10	13,6	8,97	100	2,62
			15	9,2	10,05	127	2,43
23а	5.VI 1947	12 ч. 23 м.	0	15,2	9,63	99,5	2,74
			10	15,1	10,03	100	2,74
			15	13,0	10,08	—	—
			20	9,5	10,28	127	2,6
18	5.VI 1947	16 ч. 07 м.	0	15,1	9,63	99,4	2,67
			10	14,9	10,34	101,5	2,67
			15	10,5	10,03	120,2	2,55
			20	10,0	10,03	122,0	2,55

Увеличение O_2 во всех случаях делает несомненным, что перед нами процесс, теснейшим образом связанный с фотосинтезом донных водорослей (диатомовых), покрывающих местами дно моря бурой пленкой.

Так как интенсивность фотосинтеза, как известно, меняется в течение дня, то естественно ожидать, что и в концентрациях O_2, CO_2, CaO и HCO'_3 должны также наблюдаться периодические изменения.

Исходя из этой мысли, рядом авторов были поставлены соответствующие наблюдения. Наиболее интересные результаты были получены Л. С. Селивановым при работах на Болшевской биологической станции (1937).

Оказалось, что концентрации O_2 колеблются в течение суток чрезвычайно сильно, особенно на зарастающих участках реки — в заводях. Так, например, в Элодейной протоке колебания 2.VII 1934 г. были от 1,23 до 23,52 мг/л O_2; в Долгой протоке от 2,88 до 14,41 мг/л; в Ольховой заводи 1,64—11,21 мг/л; в Алойной заводи 5,59—16,90 мг/л O_2. Напротив, в реке без зарастаний содержание O_2 колебалось 11.VI 1934 г. всего от 6,69 до 7,53 мг/л O_2. При этом ночной минимум бывал обычно от 2 ч. 30 м. до 5 ч. утра, дневной же максимум от 5 до 6 ч. вечера. Степень насыщения O_2 воды в это время подымается до 250—300% против нормы, а иногда и выше. Колебания CO_2 в общем, как это видно из фиг. 23, являются более или менее зеркальным отображением изменений кислорода, но только со значительно большей амплитудой. Это видно также из табл. 28.

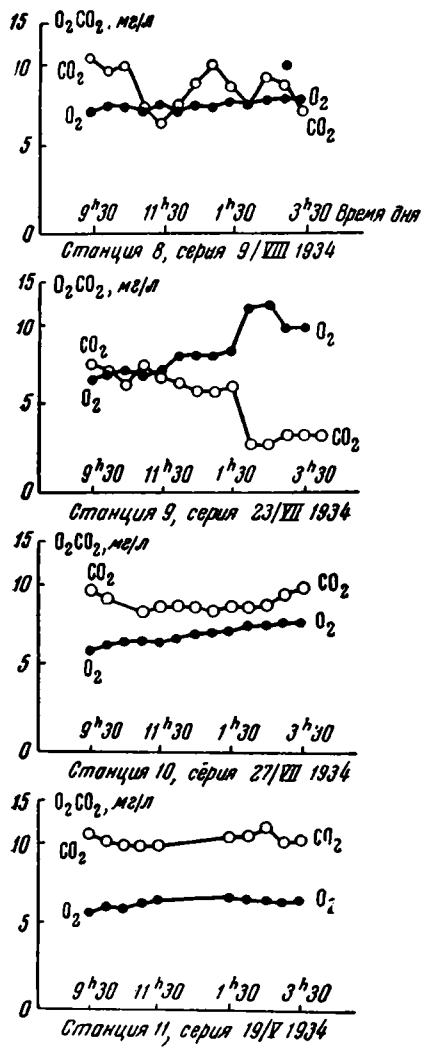
Таблица 28

Амплитуда суточных колебаний O_2 и CO_2 в р. Клязьме

(по Л. С. Селиванову, 1936)

	O_2 в мг/л	CO_2 в мг/л
Река Клязьма, ст. № 3	0,84	2,4
Алойная заводь, заросль роголиста . . .	11,36	17,0
Ольховая заводь, заросль телореза . . .	25,7	32,4

«Если в отношении O_2 — пишет Л. С. Селиванов,— пересыщения на 200—300% встречаются редко, а для 300—400% требуются особые, лишь в исключительных случаях осуществляющиеся условия, то для CO_2 пересыщения в несколько сот и даже тысяч процентов являются обычными и часто наблюдаемыми» (стр. 26). Благодаря колоссальным пересыщениям воды CO_2 часть ее удаляется путем диффузии в атмосферу и это обстоятельство нарушает гармонию в соотношениях O_2 и CO_2 в частных анализах.



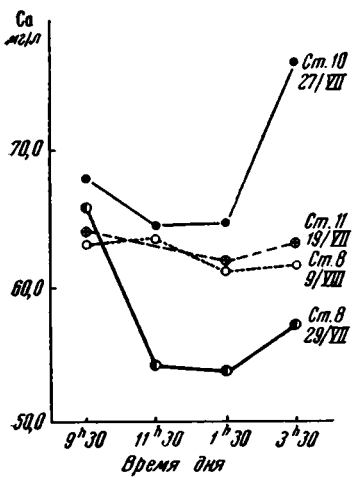
Фиг. 23. Суточные колебания O_2 и CO_2 в р. Клязьме (по Л. С. Селиванову).

Поскольку давление CO_2 играет решающую роль в растворении $CaCO_3$, естественно ожидать, что суточные колебания углекислоты должны отражаться на содержании в воде $Ca^{"}$ и $HCO_3^{'}$. Действительно, при работах 1934 г. Л. С. Селиванову удалось получить ряд серий, в которых суточные колебания отражены очень ясно и имеют закономерный, правильно повторяющийся ход, что хорошо иллюстрируется фиг. 24. К полудню (11—14 ч.) концентрации $Ca^{"}$ падают, очевидно в силу перехода части $CaCO_3$ в твердую фазу, к вечеру содержание $Ca^{"}$ вновь растет, очевидно в силу частичного обратного растворения твердой фазы $CaCO_3$. Такой правильный ход изменений $CaCO_3$ в работах цитируемого автора виден, однако, не всегда; его нет, например, в сериях 1933 г., возможно в силу того, что холодным и дождливым летом этого года вода р. Клязьмы была хронически недосыщена $CaCO_3$.

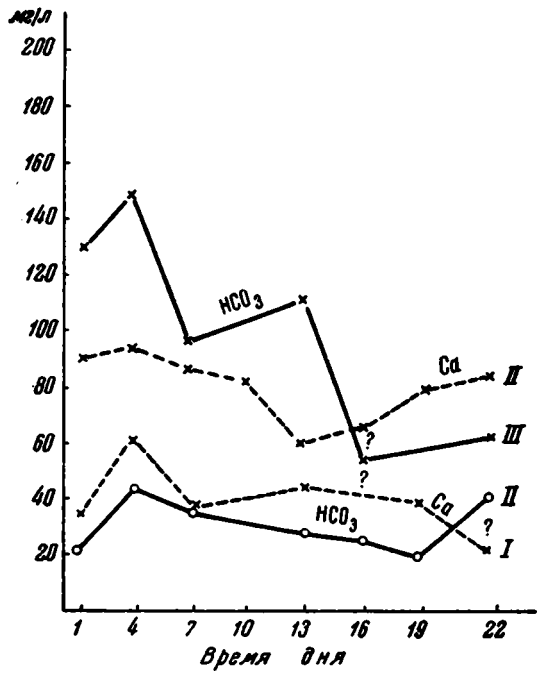
«В противоположность кальцию,— пишет Л. С. Селиванов,—концентрация $HCO_3^{'}$-иона значительно более устойчива в течение дня; лишь иногда удается наблюдать правильнй ход ее со временем, причем всегда ее изменения очень малы. Обычно колебания концентрации этого иона беспорядочны и только для сильных заросших водоемов они становятся закономернее и больше. Различия концентрации между днем и концом ночи, однако, более заметны, как это показали отдельные определения в июне 1933 г.; содержание $HCO_3^{'}$ иона за 12 часов повысилось на 13,7%, а для заводей в среднем на 39,8%. Отмеченное явление имеет тем больший интерес, что выделение днем из воды кальция несомненно». Причина несовпадения в ходе кривых $Ca^{"}$ и $HCO_3^{'}$ пока неясна и может быть кроется в неточностях анализа.

Аналогичные исследования на других объектах дали расходящиеся результаты. В канавах оз. Хиддензее (близ о. Рюгена), обильно заселенных лютиком (*Ranunculus*), суточный ход щелочного резерва выражен очень отчетливо и обратен ходу pH. Достаточно выступает он и на оросительных каналах и полях Голодной степи по единичным определениям А. С. Ук-

лонского (1930), причем выражен яснее в кривой $Ca^{''}$, менее ясно — в кривой $HCO_3^{'}$ (фиг. 25). Но в оз. Байкал, по Г. Верещагину (1932), суточные колебания Ca и $HCO_3^{'}$ выявляются уже очень слабо, а в рр. Оке, Клязьме и Москве, по С. В. Бруевичу (с сотрудн., 1933), не проявляются совсем, хотя O_2 и pH (следовательно и CO_2) испытывают очень отчетливые суточные колебания (фиг. 26). Причины разнобоя не совсем ясны, но, возможно, кроются в гидрохимическом режиме водоемов. Бросается в глаза, что наиболее отчетливо выявляются суточные колебания $CaCO_3$ у водоемов, насыщенных углекальциевой



Фиг. 24. Дневной ход концентрации кальция в р. Клязьме (по Л. С. Селиванову).



Фиг. 25. Суточные колебания $Ca^{''}$ и $HCO_3^{'}$ в водоемах Голодной степи (по А. С. Уклонскому).

I— рисовое поле; Голодностепский канал у 20-й версты; *II*—ороситель; Голодностепский канал у 20-й версты; *III*— сбросовый канал Шур-Узяк.

солью, менее ясно (или совсем не обнаруживаются) они у бассейнов, не насыщенных углекислым кальцием.

Таблица 29

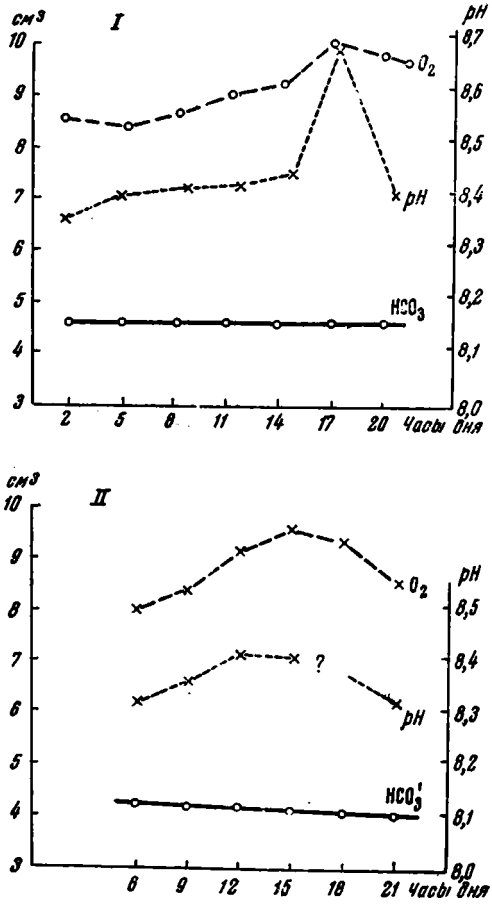
Суточные колебания pH в воде некоторых пресноводных водоемов

(по Л. С. Селиванову, 1937)

№ п/п.	Водоем	Автор	Предельные значения pH	$\frac{H^{'}\text{-макс.}}{H^{'}\text{-мин.}}$
1	Гигеровский пруд	Олифан	10,1—6,28	6600
2	Озеро Глубокое, прибр. зона . .	Щербаков	9,2—6,9	200
3	То же, пелагиаль	»	8,75—8,3	2,8
4	Река Итчек (США)	Базер	8,2—7,4	6,3
5	Водоем Indian Museum	Прети	9,5—7,8	51
6	Солоноватые, сильно заросшие водоемы оз. Хиддензее	Гесснер	8,1—6,9	15,8
7	Река Клязьма	Селиванов	7,7—7,3	2,5

Поскольку изменения карбонатного режима всегда сказываются на pH, этот показатель, очевидно, может служить контролем процесса. Интересно в связи с этим отметить, что суточные колебания активной реакции бывают иногда весьма значительны. Некоторые из наблюденных разными авторами цифр см. в табл. 20 на стр. 57.

Обратимся теперь к карбонатам, осаждающимся при процессах фотосинтеза. Как указывалось выше, они, вообще говоря, отлагаются на растении, но способ отложения неодинаков. У ограниченного числа форм $CaCO_3$ выделяется внутри клеточной ткани, инкрустируя стенки клеток, как, например, у харовых водорослей и у багрянок (*Lithothamnium*). После смерти таких растений и сгнивания их органического вещества известковая инкрустация клеточных стенок полностью воспроизводит их внутреннюю гистологическую структуру, что имеет существенное значение для палеонтологии. У подавляющего большинства водных растений карбонаты, однако, не инкрустируют клеток, а образуют внешнюю прозрачную корку на листьях и стеблях (элодея, рдест, роголистник, нитчатые водоросли и др.). Характерно, что в одном и том же сообществе, при одних и тех же условиях среды поверхностные обрастания и вообще выделения карбонатов у разных растений резко варьируют. У пресноводных растений они наиболее сильны у харовых водорослей; за ними идут: элодея, рдест, роголистник и т. д. Внутри одного и того же растения разные части его также неодинаково сильно объизвествлены. Молодые побеги харовых и элодеи практически лишены инкрустаций, старые нагружены ими. Разные одновозрастные части клеточной ткани, даже разные элементы одной и той же клетки, объизвествлены различно. Этот дифференцированный ход отложения карбонатов неоднократно был источником различных предположений относительно его возможных причин. Наиболее правдоподобной нам представляется старая мысль Н. Принсгейма (1889), согласно которой причиной резких различий интенсивности карбонатоотложения является неодинаковая интенсивность фотосинтеза у разных растений, в разных частях одного и того же растения и даже в разных частях одной и той же клетки.



Фиг. 26. Суточные колебания O_2, HCO_3' и pH в р. Оке (по С. В. Бруевичу).

I — 20 км выше г. Калуги, 30.VI 1930; *II* — на 11 км выше г. Серпухова, 15. VII 1930.

Для познания процесса образования карбонатных пород имеет существенное значение химико-минералогический состав карбонатных инкрустаций на растениях, а также массы их на сухой вес растения. Данные-

этого рода были недавно подробно сведены А. П. Виноградовым в его капитальной монографии «Химический элементарный состав организмов» и дальнейшее изложение построено в основном на этой сводке.

Систематизируя существующие знания о карбонатовыделении морских водорослей, можно изобразить их следующим образом (табл. 30).

Таблица 30

Карбонатообразование у морских водорослей

(по А. П. Виноградову, 1935—1944)

Типы водорослей	Инкрустации отсутствуют или редки и выражены крайне слабо	Инкрустации $CaCO_3$ хорошо выражены отлагается арагонит (оч. редко—кальцит) $MgCO_3$ ничтожно мало	Инкрустации $CaCO_3$ + + значительные массы $MgCO_3$. $CaCO_3$ в виде кальцита. Форма $MgCO_3$ не установлена
I. Phaeophyceae (бурые водоросли)	Подавляющее большинство; обитают гл. обр. в морях высоких широт с пониженной температурой	Очень немногие виды, обитающие в теплых и тропических морях (*Sargassum*, *Cystoseira* и др.)	Нет
II. Chlorophyceae (зеленые водоросли)	Большинство родов	Тепловодные формы, принадлежащие гл. обр. двум семействам: Codiaceae (с родами *Halymeda*, *Udothea* и др.) и Dasycladaceae (*Acetabularia*)	Единичные виды с невысокой концентрацией $MgCO_3$
III. Rhodophyceae (багряные водоросли)	Большинство родов и видов. Содержание $MgCO_3$ в них близко к содержанию в бурых водорослях. Виды из теплых вод имеют тенденцию обогащаться $MgCO_3$	Многие виды и роды сем. (Galaxauraceae (*Lourentia*, *Liagora*, *Galaxaura* и др.)	Сем. Corallinaceae. Содержание $MgCO_3$ измеряется обычно 4—12%, достигая 36% золы. Наиболее выражено накопление $MgCO_3$ у теплолюбивых форм

Из рассмотрения этой таблицы можно установить несколько весьма интересных закономерностей. Из трех больших групп морских водорослей— бурых (Phaeophyceae), зеленых (Chlorophyceae) и багряных (Rhodophyceae) — минимальную наклонность образовывать карбонатные инкрустации обнаруживают бурые водоросли. Это свойство присуще у них немногим родам, обитающим в теплых морях (*Sargassum*, *Cystoseira* и др.). При этом отлагается исключительно $CaCO_3$ в виде арагонита. $MgCO_3$ подмешивается в ничтожной степени (доли %). У зеленых водорослей инкрустирование выражено резче: два крупных семейства, обитающие в теплых морях, Codiaceae и Dasycladaceae (роды *Halymeda*, *Acetabularia* и др.), являются характерными карбонатообразователями. При этом «все морские водоросли сем. Codiaceae и Dasycladaceae концентрируют только $CaCO_3$ (арагонит), а Chlorophyceae, живущие то в море, то в пресной воде,— $CaCO_3$

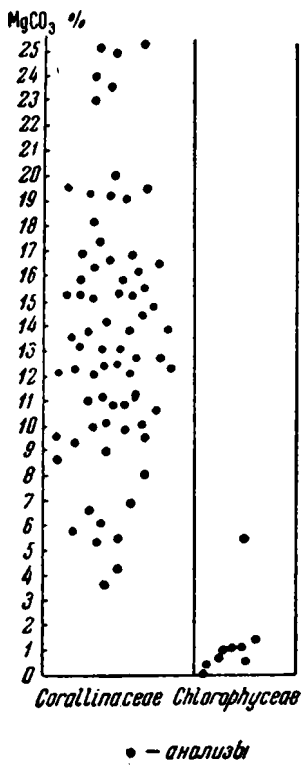
Таблица 31

Среднее содержание $MgCO_3$ в различных родах Corallinaceae, в % золы

(по А. П. Виноградову, 1935—1944)

Название подсемейств и родов	Число анализов	Минимум	Максимум	Среднее содержание
Lithothamnium	29	3,76	36,36	12,30
Lithophyllum	24	5,30	24,95	14,81
Melobesiae	1	—	—	14,44
Archaeolithothamnium	1	—	—	13,09
Paralithon	2	13,75	16,80	15,28
Goniolithon	8	13,66	29,98	20,61
Amphiroae	3	15,80	19,29	17,52
Corallinae	3	11,13	12,06	11,69

со значительным содержанием $MgCO_3$ до 9%». У багрянок инкрустации карбонатом наиболее распространены, особенно у теплолюбивых родов; именно багрянки являются характерными компонентами рифовых построек, образующими главную их массу. В то же время внутри багрянок обозначается сем. Corallinaceae, интенсивно аккумулирующее не только $CaCO_3$, но и $MgCO_3$ в количествах до 36% $MgCO_3$ при 60—90% $CaCO_3$ в золе. Это — типичные известково-магнезиальные организмы, содержащие кальцит с максимальным известным для организмов количеством $MgCO_3$ (фиг. 27). Для полноты характеристики этой «магниевой функции» багрянок представляет интерес материал, приведенный в табл. 31.



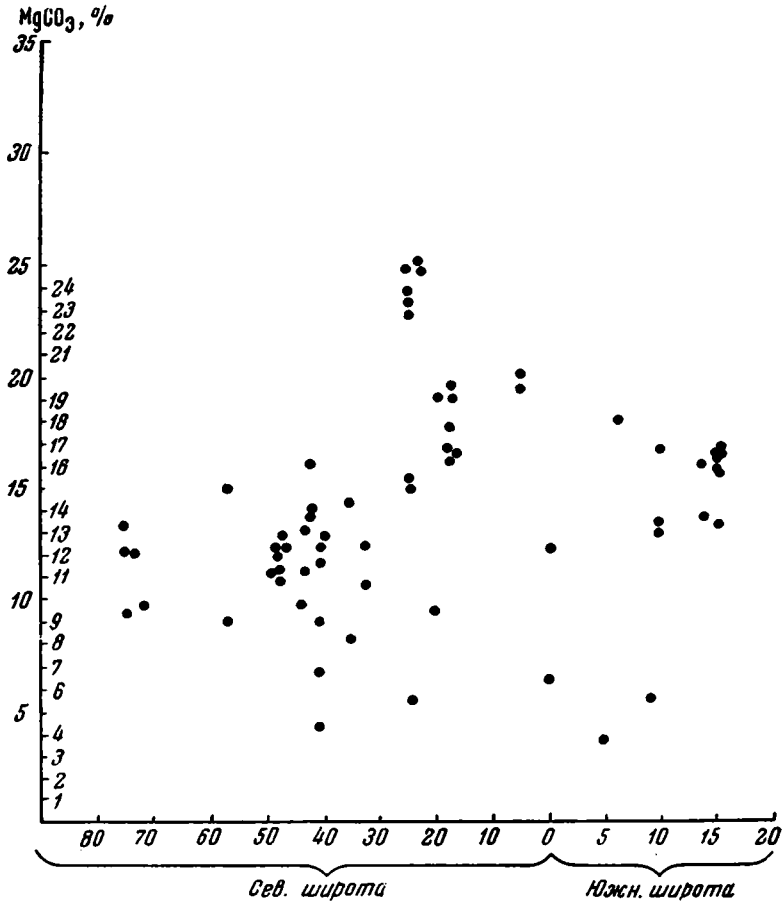
Фиг. 27. Содержание $MgCO_3$ в скелетных выделениях морских водорослей (по А. П. Виноградову).

Нужно при этом учесть, что зольный остаток багрянок составляет обычно около 50% их живого веса, а иногда поднимается до 73%.

Внутри известково-магнезиальных групп водорослей основным фактором, определяющим карбонатообразование, является уже не таксономическое положение рода или вида, а условия его обитания. У холодолюбивых северных форм инкрустации редки и слабо выражены, у теплолюбивых гораздо более распространены и интенсивны. Этой общей закономерности подчинена не только садка $CaCO_3$, но и $MgCO_3$, как это можно усмотреть из диаграммы (фиг. 28), на которую нанесена широта обитания анализированных видов Corallinaceae. «Имея в виду все исключения из правила,—пишет А. П. Виноградов,— когда виды из теплого моря имеют небольшие количества $MgCO_3$, а холодных вод содержат много Mg, все же можно сказать, что подавляющее большинство видов следует правилу, указывающему на зависимость содержания $MgCO_3$ от температуры. Достаточно сказать, что из холодных морей никогда не было получено видов с $MgCO_3$ выше, чем 13,19%, тогда как из теплых морей его содержание достигало до 36%. Большинство видов

с низким содержанием $MgCO_3$ относится к холодным и умеренным областям».

Это тяготение фитогенного карбонатоосаждения к теплому климату имеет выдающийся литологический интерес. Как будет подробно изложено ниже, вода теплых морей пересыщена $CaCO_3$, холодных — недосыщена им. Это сопоставление показывает, что фитогенное карбонатоосаждение идет интенсивнее в водах, характеризующихся пересыщением их $CaCO_3$, и ослаблено в водах, недосыщенных углекальциевой солью. Характер среды прямо отражается на интенсивности биологического карбонатоосаждения.



Фиг. 28. Содержание $MgCO_3$ в скелетах кораллиней в зависимости от широты их местообитания.

Отмечая это обстоятельство, нужно, однако, подчеркнуть и другую сторону дела. Фитогенная садка $CaCO_3$ хотя и ослаблена в водах, недосыщенных $CaCO_3$, но все же идет в них. А фитогенная садка $MgCO_3$ в море вообще происходит из растворов, резко недосыщенных углемагниевой солью. Стало быть, биологический процесс садки карбонатов растениями возможен и осуществляется на деле не только в такой обстановке, когда возможно чисто химическое осаждение $CaCO_3$ и $MgCO_3$, но и тогда, когда химическое осаждение, так сказать, запрещено. Иными словами, фитогенное карбонатообразование в природе гораздо шире по своему физико-гео-

графическому диапазону, чем чисто химическая садка $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Это простое обстоятельство необходимо подчеркнуть сейчас потому, что многие исследователи чисто химического направления склонны закрывать на него глаза и сильно его недооценивать.

Что касается минералогической формы $CaCO_3$ и $MgCO_3$, то она до сих пор еще не вполне выяснена. В чисто углекальциевых инкрустациях (с ничтожной примесью $MgCO_3$) встречается арагонит; в известково-магнезиальных инкрустациях $CaCO_3$ представлен кальцитом. Минералогическая форма $MgCO_3$ не установлена совсем. Во всяком случае, это — не доломит, а может быть или изоморфная примесь $MgCO_3$ к $CaCO_3$, либо (что нам кажется вероятней) примесь основных солей $MgCO_3$ к кальциту.

Наряду с водорослями, в пресноводных бассейнах карбонатные инкрустации свойственны также высшим (цветковым) растениям, вторично перешедшим к обитанию в воде. Состав этих инкрустаций неоднократно изучался и в табл. 32, 33 сведены известные мне их анализы.

Таблица 32

Состав карбонатных инкрустаций пресноводных цветковых растений, в %

(по Л. С. Селиванову, 1937)

№ п/п.	Анализированный объект	Нераствор. остаток	SiO_2	Ca	Mg	Fe	SO_4	CO_2	Сумма
1	Корка с *Elodea* . .	1,20	0,049	39,09	0,22	Сл.	Нет	59,10	99,66
2	» с *Potamogeton*	2,07	0,21	37,67	0,53	—	—	57,81	98,29

Таблица 33

Состав инкрустаций на растениях группы Лихенских озер, в %

(по Пассарге, 1904)

№ п/п.	Растения	Озера	CO_2	CaO	MgO	$CaCO_3$	$MgCO_3$
1	*Elodea canadensis* . .	В. Пфуль	23,90	29,73	0,47	53,11	0,99
2	» » . .	Нессель—Пфуль	25,91	32,25	0,51	57,61	1,07
3	» » . .	М. Пфуль	24,79	—	—	56,34	—
4	» » . .	В. »	—	31,72	—	56,64	—
5	*Stratiotus aloides* . .	» »	—	—	—	60,00	—
6	*Myriophyllum* . . .	Зенс	23,79	—	—	54,07	—
7	» . . .	»	—	34,55	—	61,69	—

Как видим, общее количество карбонатов, осаждаемых в виде инкрустаций высшими цветковыми, весьма значительно, но представлены эти инкрустации почти исключительно $CaCO_3$, лишь с ничтожной примесью $MgCO_3$.

Характерно, что описанные явления карбонатного инкрустирования свойственны лишь донным растениям прибрежной зоны морей и озер. Подавляющее большинство морского фитопланктона свободно от инкрустационных карбонатов.

Таким образом, в природных водоемах фитогенная садка $CaCO_3$ есть характерный процесс прибреж-

ной зоны и внутрь водоемов она постепенно сходит на-нет.

Многократно наблюдалось, что инкрустации растений прибрежной зоны неустойчивы. Попадая в ил, они постепенно исчезают в нем, то ли в силу растворения под влиянием выделяющейся в процессе диагенеза CO_2, то ли в силу распада на тонкозернистый (порошкообразный) $CaCO_3$. Последний процесс во всяком случае вероятен. Признавая же его, следует, очевидно, признать, что истинная роль фитогенного процесса в образовании прибрежных накоплений озерных карбонатов больше, чем это можно думать по количеству имеющихся в илах растительных инкрустаций.

Для правильной оценки роли растений в садке карбонатов из природных вод необходимо подчеркнуть и еще одно существенное обстоятельство. Из опытов Принсгейма вытекает, что фитогенная садка $CaCO_3$ осуществляется только в непосредственном соседстве с работающей клеткой и реализуется здесь в виде инкрустаций. Отсюда можно было бы думать, что если в природных условиях растительные индивидуумы не несут никаких признаков карбонатной инкрустации, они не являются активными факторами садки карбонатов из воды. Но это неверно. Интенсивность фотосинтеза может быть такою, что карбонатных инкрустаций на растениях не образуется; однако растения все же, изымая из водной среды CO_2, увеличивают степень насыщения воды карбонатами и тем самым способствуют их химической садке. К сожалению, отделить точно это косвенное влияние растений на карбонатоосаждение от действия других, чисто физико-химических факторов и выразить его роль числом—пока не представляется возможным, почему мы в дальнейшем в понятие химической садки карбонатов будем включать и это косвенное влияние фотосинтеза. Поскольку в данном случае садка карбонатов все же идет реально именно как физико-химический процесс и растения здесь действительно являются только его своеобразными катализаторами, такое включение стимулирующего влияния растений в понятие химического карбонатообразования нам представляется допустимым, для современного состояния знаний во всяком случае.

2. О влиянии животных на карбонатные равновесия природных вод

В воздействии животных на карбонатные равновесия природных вод нужно различать две стороны. В процессах метаболизма животные непрерывно отдают в окружающую среду CO_2 (дыхание) и тем самым стабилизируют растворы $CaCO_3$ и $MgCO_3$, удаляя их от точки насыщения и предохраняя от выделения карбонатов в твердую фазу. В этом отношении животные действуют на карбонатные равновесия прямо противоположно тому, что мы видели у растений, непрерывно нарушающих в процессе фотосинтеза устойчивость $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Но с другой стороны, очень большое число животных используют $CaCO_3$ и $MgCO_3$ для построения своих скелетов, для чего извлекают из воды физиологическим путем эти соли. Тем самым животные являются по существу как бы осадителями карбонатных солей, но особым, своеобразным путем, существенно отличным от обычной химической их садки. Поскольку в илах подавляющего большинства водоемов в изобилии встречается органогенный кальцит, эта вторая функция животных — физиологическая экстракция $CaCO_3$ и $MgCO_3$, очевидно, резко превалирует над первой, так что и животные, подобно растениям, в конечном итоге являются экстракторами карбонатов.

Для целей литолого-геохимического исследования карбонатных пород представляло бы большой интерес точное знание физиологических процес-

сов, приводящих к образованию карбонатного скелета раковин. Однако, как это вытекает из сравнительно недавней сводки Ю. Пиа (1933, 4), этот вопрос не вышел еще из стадии самых предварительных наметок. Фюрт[1] (1903) полагал, что $CaCO_3$ находится в крови животных в виде бикарбоната и при понижении давления CO_2 в крови выпадает в осадок. Эта простая схема, однако, не встретила поддержки. По Штеммелю [2] (1900) $CaCO_3$ раковин получается в организме благодаря редукции сульфатов до CaS и последующей реакции с CO_2. Ирвин и Вудхэд [3] (1889), напротив, думают, что кальций растворен в крови как фосфат. Клетки эпителия, генерирующие кальцит, образуют CO_2, которая и осаждает кальций в виде карбоната; одновременно садится и бóльшая или меньшая доля фосфата кальция. Доказательством такого хода процесса считается тот факт, что в золе мантии *Anodonta* и *Unio* было обнаружено до 84% фосфатов, в том числе 24% фосфата кальция. Нужно иметь в виду, однако, что CO_2 является растворителем фосфатов кальция, так что для садки их, равно как и $CaCO_3$, необходима не генерация CO_2 клетками, а удаление ее из клеток. По Бючли,[4] кальций находится в крови в виде карбаминовокислой соли $Ca(NH_2CO_2)_2$, либо в виде монокарбоната. По его опытам, если кровь речного рака (*Astacus*), или анодонты, или садовой улитки (*Helix*) подвергнуть испарению, то при низкой температуре возникают кристаллы, которые Бючли определяет как непостоянную водосодержащую углекальциевую соль $CaCO_3 \cdot 6H_2O$. Наконец, Шмидт допускал, что кальций находится в крови в соединении с белковым веществом, от которого потом и отщепляется.

Разнообразие толкований указывает, что действительный механизм образования карбонатных скелетов к 1933 г. (к сводке Пиа) был еще очень далек от разъяснения. Насколько мне удалось выяснить, с той поры какого-либо заметного сдвига в этом отношении не произошло.

Успешнее были микроскопические исследования раковин, которые обнаружили одну существенную черту их структуры. Не только внутренние карбонатные раковины, но и наружный карбонатный скелет беспозвоночных в прижизненном состоянии находится под защитой органического вещества, предохраняющего его от растворения. Защита эта выражается, во-первых, в том, что раковина всех беспозвоночных покрыта снаружи роговой (конхиолиновой) пленкой, изолирующей скелет от окружающей воды; во-вторых, в том, что кристаллы, образующие саму раковину, склеены тонким слоем органического вещества, которое не только скрепляет все сооружение, но одновременно и укрывает его от воды. В этом — радикальное отличие карбонатного скелета животных от карбонатных инкрустаций у растений, лишенных органического скрепления и защиты.

Нетрудно видеть, что наличие органической защитной пленки у раковин беспозвоночных имеет крупный литолого-геохимический интерес. Оно делает возможным выделение и прижизненное сохранение животными наружного карбонатного скелета не только в теплых морях, где $CaCO_3$ насыщает и пересыщает воду (см. часть вторую, главу II), но и в морях северных, где углекальциевая соль недосыщает воду. Действительно, раковинные беспозвоночные заселяют моря под всеми широтами, вплоть до самых высоких, и хотя животный мир теплых тропических морей гораздо богаче мира холодных морей, а сами раковины на юге несравненно крупнее и толще, богаче скульптурированы сравнительно с северными, но биогенная экстракция $CaCO_3$ осуществляется все же и на севере. Мы видим здесь то же, что у растений. Биогенное извлечение карбонатов пространственно развито шире, чем собственно химическая садка их, и осуществляется при условиях, запрещаю-

[1–4] Цитируется по Ю. Пиа (1933, 4).

щих их чисто химическое осаждение. Правда, судьба отложенного биогенного $CaCO_3$ после смерти животного в разных условиях оказывается разной. В южных морях с их насыщенной $CaCO_3$ водой раковина под влиянием бактерий, разрушающих органический цемент, самое большее разваливается на составляющие ее кристаллы, превращаясь в тонкозернистый (или даже пелитоморфный, смотря по размерам зерна) кальцит; обратного растворения $CaCO_3$ здесь не происходит или же это растворение является лишь временной фазой, после чего $CaCO_3$ опять выпадает из раствора (см. раздел 3 о бактериях). В северных морях с недосыщенной карбонатами водой происходит не только распад раковин на их компоненты, но и обратное более или менее полное растворение раковин. Нужно сказать, однако, что лишь в редких случаях дело доходит до полного 100% растворения раковинного карбоната. Обычно от раковин остаются хотя и очень небольшие, но уловимые следы $CaCO_3$ порядка нескольких процентов. Это — карбонат, захороненный в осадке в полном противоречии со средой осаждения, которая запрещала какую бы то ни было химическую садку $CaCO_3$. Физико-химическое равновесие, нарушенное биогенным процессом, здесь так и не восстанавливается до конца — факт, который принципиально весьма существенен, независимо от его количественного значения в общем процессе природного карбонатообразования.

Минералогические формы $CaCO_3$ в раковинах животных довольно разнообразны: кальцит, арагонит, фатерит, аморфный $CaCO_3$. Гидратные формы $CaCO_3$ в раковинах не встречаются, ограничиваясь лишь мягкими тканями организмов, где находятся в рассеянном состоянии. Распределение названных форм $CaCO_3$ по разным группам животных видно в табл. 34, заимствованной у А. П. Виноградова (1935—1944).

Таблица 34

Разности $CaCO_3$ в скелетных частях морских организмов

(по А. П. Виноградову)

Кальцит	Арагонит	Кальцит + арагонит	Фатерит аморфный
Foraminifera (Perforata) Porifera (Calcareae) Tetracorallia Alcyonaria (Octocorallia) Tabulata Archaeocyathinae (?) Receptaculidae (?) Bryozoa (Ectoprocta) Brachiopoda (Articulata) Vermes (Serpulidae) Echinodermata Lamellibranchiata (Anisomyaria) Heteropoda Gastropoda (Cyclobranchia и др.) Cephalopoda (Argonauta) Belemnoidea (?) (Rostrum) Pteropoda (?) (Tentaculidae (?) Ostracoda Cirripedia Decapoda Pisces (отолиты)	Hexacorallia Hydrocorallia Octocorallia (Heliporaceae) Stromatoporidae Lamellibranchiata (Homomyaria) Scaphopoda Pteropoda Amphineura Gastropoda (многие Prosobranchia, Stenobranchia, Opistobranchia, Heteropoda, Pulmonata) Nautiloidea Ammonoidea (?) Belemnoidea (?) Tunicata (спикулы некоторых видов)	Lamellibranchiata Gastropoda Orthocerathidae (ископаемые Nautiloidea)	Foraminifera (Imperforata) Decapoda (и другие Crustacea на ранних стадиях)

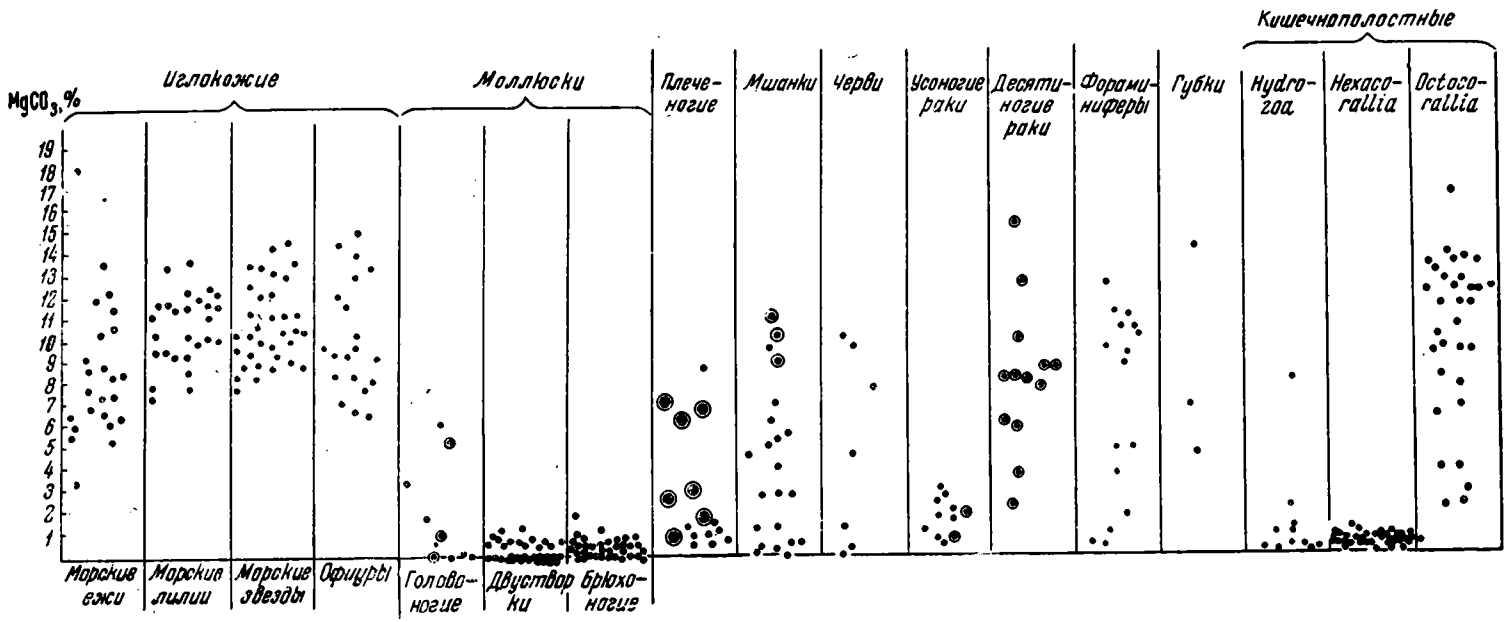
Уже более 150 лет тому назад было установлено, что в раковинах ряда животных помимо $CaCO_3$ отлагается еще более или менее значительная масса $MgCO_3$. Многочисленные, проделанные с той поры анализы, сведенные А. П. Виноградовым, конечно, далеко не исчерпали материала, но все же дают уже сейчас некоторое представление об интенсивности накопления $MgCO_3$ в минеральном скелете различных ветвей животного царства (фиг. 29). Оказалось, то тип Vertebrata является единственным, члены которого не используют $MgCO_3$ при построении скелета; во всех остальных типах $MgCO_3$ утилизируется в большей или меньшей степени тем или иным количеством родов и видов.

Масштаб этого использования весьма варьирует, что видно из следующих цифр:

	Содержание $MgCO_3$ в %
Foraminifera	0,30—12,52
Spongiae	6,84—14,10
Hydrozoa	0,26— 8,5 (оч. немного)
Hexacorallia	0,11— 1,11
Octocorallia	0,35—16,90
Vermes (Serpula)	0,0 — 9,72
Bryozoa	0,0 —11,08
Brachiopoda	0,45— 8,63
Cephalopoda	0,0 — 6,02
Lamellibranchiata	0,0 — 1,28
Gastropoda	0,0 — 1,78
Echinoidea	3,24—13,79
Crinoidea	7,28—13,74
Asteroidea	7,79—14,55
Ophiuroidea	7,62—14,95
Cirripedia	0,75— 2,49
Decapoda	2,34—12,58

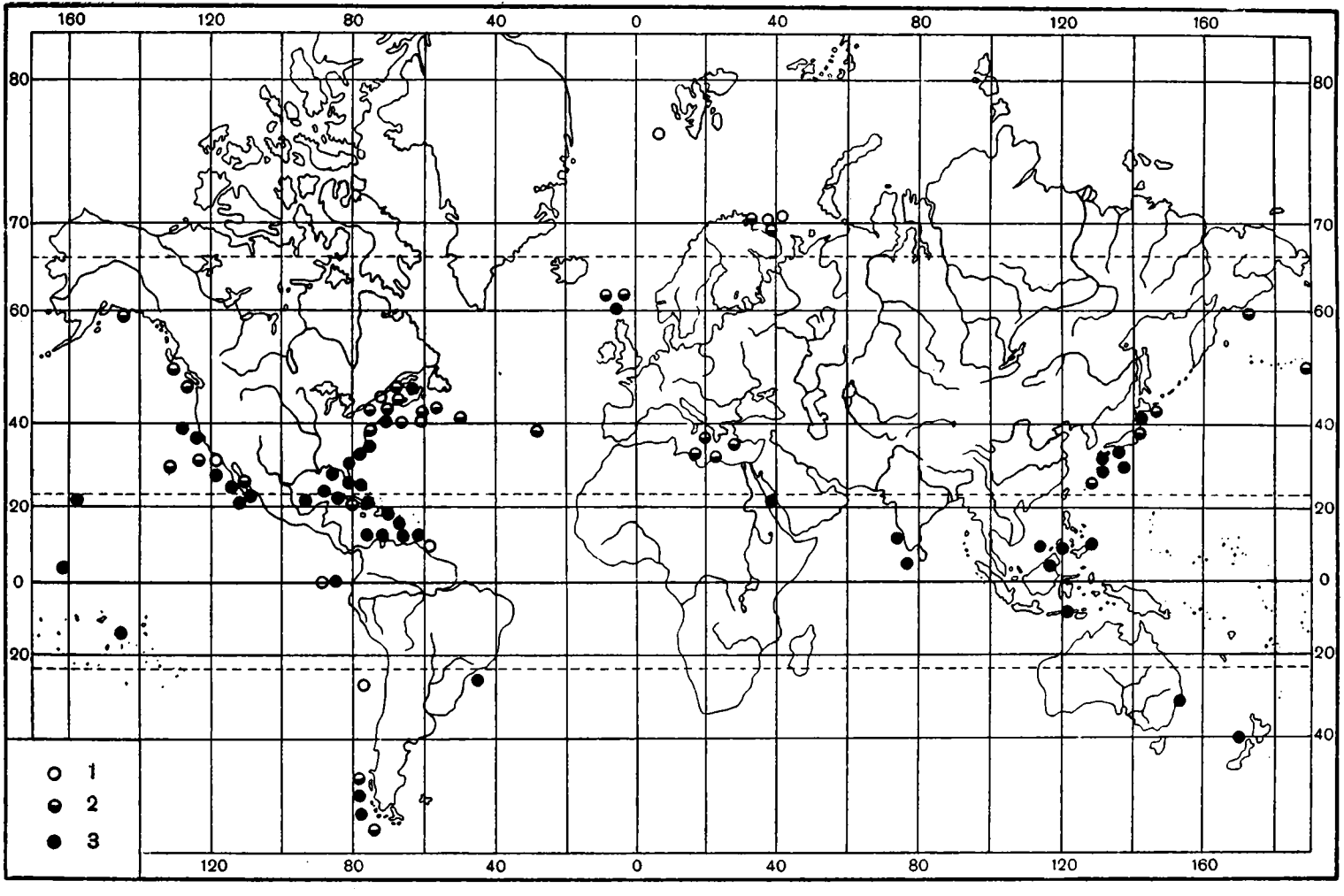
Если принять 2% $MgCO_3$ в минеральной части скелета за грань, отделяющую известковые организмы от известково-магнезиальных, то окажется, что последняя группа довольно многочисленна и вкраплена в самые разнообразные ветви животного царства, обычно непосредственно филогенетически не связанные. Нередко даже члены одного и того же рода резко варьируют по способности утилизировать $MgCO_3$ для постройки своего скелета. Повидимому, магниевая функция представляет собою физиологическую особенность протоплазмы, которая многократно (и легко) появлялась (и соответственно терялась) в ряде ветвей животного (и растительного) мира вне зависимости их друг от друга.

Обращаясь к количественной оценке интенсивности магниевой функции у известково-магнезиальных форм, следует отметить, что, вообще говоря, она выражена очень слабо. В то время как наряду с известковыми скелетами существуют скелеты кремневые, фосфатные или комбинированные из кальцита и фосфата, чисто магнезитовые раковины полностью отсутствуют. Наибольшее из найденных пока содержаний $MgCO_3$ в раковине животных равно 16,90% от веса золы (Octocorallia). Обычно же даже у заметно магнезиальных организмов оно составляет всего 3—5—7%. Замечено, что интенсивность накопления Mg у магнезиальных организмов следует тому же правилу, что накопление $CaCO_3$: под низкими широтами, в тропическом климате, содержание $MgCO_3$ обычно возрастает, в умеренном и холодном климате падает; увеличение глубины местообитания действует как перемещение в северные широты. Это отчетливо видно на фиг. 31 для Alcyonaria и на карте (фиг. 30) для всего типа Echinodermata. Повидимому, то же самое имеет место и для других классов, но только



Фиг. 29. Содержание $MgCO_3$ в скелетах морских животных разных систематических групп.

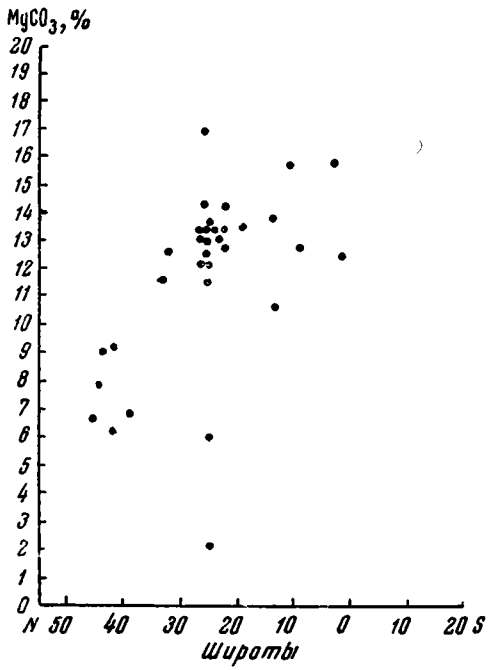
Мелкие точки — единичные анализы; точки с малым кругом — среднее из анализов; круглые точки с большими кругами — раковины фосфатные.



Фиг. 30. Содержание $MgCO_3$ в скелетных частях иглокожих в зависимости от температурного режима их местообитания (по А. П. Виноградову).

выражено менее четко (возможно из-за случайности аналитического материала). Установлено также весьма любопытное соотношение между минералогическими формами $CaCO_3$ и накоплением магния. Чисто известковые скелеты обычно арагонитовые (реже кальцитовые); при появлении заметных количеств $MgCO_3$ углекислый кальций встречается обычно в виде кальцита; это в точности отвечает тому, что имеет место и в осадках.

Уже давно был поставлен вопрос о минералогических формах $MgCO_3$, но, к сожалению, так и остался пока нерешенным. Авторы, касавшиеся его, применяли: 1) изучение растворимости скелетных частей организмов в уксусной кислоте и в воде, обогащенной CO_2, и 2) термический анализ. При постановке опытов с растворимостью исходили из мысли, что если $MgCO_3$ находится в форме доломита, то в результате селективного растворения кальцита остаток должен обогатиться магнием. Эксперименты обнаружили, однако, что никакого обогащения магнием остатка не происходит и что, наоборот, магний иногда даже теряется. Отсюда умозаключили, что $MgCO_3$ находится не в форме доломита и даже не в форме магнезита, а в виде какой-то новой, особо неустойчивой минералогической разности.



Фиг. 31. Содержание $MgCO_3$ в скелете Alcyonaria в зависимости от широты их местообитания.

Термические определения дали противоречивый результат. По одной термограмме, снятой Я. В. Самойловым и Л. В. Пустоваловым, выходило, что в раковинах Echinodermata находится доломит. По другим термограммам, снятым К. Ф. Терентьевой, ясных указаний на доломит не получилось.

Внимательный разбор всех определений показывает, что они не могут сейчас считаться достаточно надежными. Опыт работы с осадками оз. Балхаш свидетельствует, что при большой дисперсности доломита он растворяется достаточно хорошо 3% уксусной кислотой и может быть таким путем нацело удален из осадка. Поскольку в раковинном материале живых организмов мы имеем дело со «свеже осажденным» и достаточно тонкодисперсным материалом, естественно, что опыты с растворимостью не могут иметь большой убедительности. Что же касается термографического метода, то он был применен достаточно давно, в первую стадию его развития, без применения дифференциальных кривых, повидимому, без предварительной отмывки хлоридов, почему его показания также не могут пока рассматриваться как достоверные, тем более, что сами опыты термоанализа были единичны. Все сказанное делает необходимым новое и самостоятельное рассмотрение вопроса о минералогической природе $MgCO_3$ в скелетных частях морских организмов. К сожалению, по ряду обстоятельств это пока не выполнено мною и моими сотрудниками и составляет одну из актуальных задач дальнейших исследований. Как бы, однако, ни решался вопрос о формах нахождения $MgCO_3$ в раковинах живых организмов, очень быстро после захоронения их в илах из $CaCO_3$ и $MgCO_3$

раковин (в результате молекулярных перегруппировок?) возникает доломит, который затем устойчиво существует в последующей истории породы. Биогенно внесенный в осадок $MgCO_3$ таким образом действительно становится одним из источников доломитизации осадочных пород.

При этом опять-таки нужно ясно представлять себе, что поскольку $MgCO_3$ далек от насыщения морской воды, появление его в морском осадке чисто физико-химическим путем исключено. Биологический (физиологический) процесс в данном случае еще в большей мере, чем в случае с $CaCO_3$, творит в осадконакоплении нечто новое, стоящее в противоречии с физико-химическим характером морской среды. Выражаясь так, мы далеки от каких-либо виталистических идей, а хотим лишь сказать, что физиологический акт, в силу крайней сложности образующих его физико-химических процессов, способен в условиях данной физико-химической среды произвести такую работу и дать такой конечный результат, какие не могут быть осуществлены обычными чисто гидрохимическими процессами, протекающими в воде.

3. О влиянии бактерий на карбонатные равновесия в природных водах

Вопрос о роли микроорганизмов (бактерий) в образовании современных карбонатных осадков и древних карбонатных толщ принадлежит к числу таких проблем литологии, по которым можно найти очень большое разнообразие суждений, колеблющихся между возведением бактерий в ранг важнейших карбонатообразователей, с одной стороны, и почти полным отрицанием их сколько-нибудь существенной роли в этом процессе — с другой. Совсем недавно первая из этих точек зрения была поддержана Б. Л. Исаченко (1948), вторая — Л. В. Пустоваловым (1940).

Изучая эти, а также и многие другие, высказывания по данному вопросу, нельзя, однако, не обратить внимания на одну их особенность. Все заявления литологов о громадной роли бактерий в карбонатообразовании представляют собой, в конце концов, не что иное, как смелую, но достаточно голословную экстраполяцию из лабораторных опытов бактериологов, притом, главным образом, старых опытов Дрью, реже Надсона. Противоположное мнение, почти отвергающее значение бактерий, является также смелым, но голословным отрицанием правомерности этой экстраполяции. Таким образом, конкурирующим схемам нехватает основного качества серьезных научных гипотез: обстоятельного, всестороннего, чисто фактического (неспекулятивного) анализа проблемы, нехватает объективных критериев для оценки роли интересующего нас фактора.

Первая попытка найти объективные «меру и вес» в этом вопросе была сделана, если не ошибаюсь, Е. Байером в 1937 г., причем он высказал ряд ценных и верных замечаний. Но эта работа прошла, как кажется, вовсе незамеченной советскими литологами, как это можно заключить по полному отсутствию каких-либо ссылок на нее. За 13 лет, истекших с того времени, появилось много новых фактических данных, позволяющих сейчас анализировать тот же вопрос много увереннее, чем это было сделано Байером. Наша задача и заключается в сопоставлении новых данных и в извлечении из них тех заключений, какие они подсказывают.

Остановимся предварительно на кратком изложении фактических данных, добытых бактериологами.

Первые указания на участие бактерий в осаждении $CaCO_3$ (и $MgCO_3$) в природных водоемах были сделаны в 1903 г. русским бактериологом Г. А. Надсоном при исследовании илов Вейссового озера (вблизи г. Славянска). При этом, однако, автор не рассматривал кальцитоосаждение

как физиологическую функцию каких-то специфических «кальцитовых бактерий» и не вводил самого этого термина. К сожалению, работы Г. А. Надсона остались почти неизвестными бактериологам, и дальнейшая разработка идей о биогенном карбонатообразовании пошла иным путем, намеченным английским бактериологом Г. Дрью.

В 1913 г. Г. Дрью после исследования денитрификации в илах Багамской отмели выдвинул идею о существовании микроорганизмов, специфической биологической функцией которых является осаждение $CaCO_3$, и назвал один из этих микроорганизмов *Bacterium calcis*. Годом позже (1914) Келлерман и Смит переименовали эту бактерию в *Pseudomonas calcis*. Это подвижная цилиндрическая бактерия со жгутом. В 1925 г. Г. Молиш описал другую морскую известковую бактерию *Pseudomonas calcipraecipitans*. В сравнении с *Ps. calcis* вид Молиша «много у́же, но несколько длиннее» (1,5—3,6 микрона длиной, 0,5—0,8 микрона шириной). Тогда же Молишем была установлена еще *Ps. calciphila* — известьвыделяющая бактерия из пресных вод (Японии), палочковидная форма со слизистым чехлом и жгутиком (1,7—2,5 микрона длиной, 1—1,3 микрона шириной). Всеми этими наименованиями в сознании исследователей укреплялась идея о кальцитоосаждении как о специфической функции специфической группы бактерий — «известковых бактерий» (Молиш, 1925). Что же удивительного, если в широких кругах геологов, не имеющих возможности изучать вопрос по первоисточникам, такого рода представление наконец вошло в плоть и кровь, и специфические «известковые бактерии» стали мыслиться как реальность, не подлежащая сомнению.

Между тем, как показал длинный ряд исследований, выполненных частью еще до Дрью[1], главным же образом после него, осаждение кальцита представляет процесс, сопровождающий жизнедеятельность очень многих бактерий. Так, $CaCO_3$ оседает в лабораторных культурах: при гниении практически всех видов животных белков, т. е. при работе весьма разнообразных аммонифицирующих гнилостных бактерий; при брожении мочевины и простых аминокислот; при денитрификации нитратов и нитритов; при питании бактерий кальциевыми солями многих органических кислот (молочной, муравьиной, уксусной и др.); при процессах десульфатизации, и, наконец, при работе некоторых железобактерий и серобактерий. Насколько разнообразны и широко распространены кальцитоосадители в природе, видно из следующего весьма поучительного опыта, проделанного Ф. Вильямсом и Е. Маккой в 1934 г. В две серии чашек были налиты — в одном ряду $CaSO_4$ с агаром, в другом — агар с молочнокислым кальцием и заражены обычными культурами аэробных бактерий. Рост бактерий контролировался микроскопически через некоторые промежутки времени в течение четырех недель. Оказалось, что почти во всех культурах можно было наблюдать кристаллы $CaCO_3$ внутри колоний или в окружающей среде. Результаты сведены в табл. 35.

Из сказанного вытекает с очевидностью, что специфической физиологической функции кальцитоосаждения у бактерий нет, и следовательно, специфических известковых бактерий в природе не существует. Об этом совершенно отчетливо писали Бавендамм (1932), и Е. Байер (1937). «Название «известковые бактерии» — в смысле Дрью, Молиша и Надсона,— указывал Байер,— ошибочно и ведет к недоразумениям (ist irreführend). Производимое этими бактериями осаждение извести не является их специфическим физиологическим признаком». Имея это в виду, Бавендамм настаивал даже на упразднении таких наименований, как *Pseudomonas calcis*, *Ps. calcipraecipitans*, *Ps. calciphila*.

[1] История исследований до 1932 г. обстоятельно сведена Бавендаммом (1932).

Таблица 35

Опыты по выделению $CaCO_3$ бактериями

(по Вилльямсу и Маккой, 1934)

Организм	$CaSO_4$ — агар					Ca — лактат				
	Дни					Дни				
	3	7	14	21	28	3	7	14	21	28
Azotobacter chroococcum	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Rhizobium leguminosarum	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Staphylococcus aureus	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sarcina lutea	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Serratia marcescens	+	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Serratia fuchsina	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pseudomonas fluorescens	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—
Pseudomonas phosphorescens	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Achromobacter hartlebi	—	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Escherichia coli	+	+	+	+	+	—	—	—	+	+
Escherichia communior	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Escherichia acidilactici	+	+	+	+	+	—	—	—	—	+
Aerobacter aerogenes	+	+	+	+	+	—	—	—	—	+
Proteus vulgaris	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Proteus mirabilis	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Proteus ichtyosmius	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+
Alcaligenes viscosus	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Bacillus subtilis	—	—	+	+	+	—	—	+	+	+
Bacillus graveolens	+	+	+	+	+	—	+	+	+	+
Bacillus megatherium	—	+	+	+	+	—	—	+	+	+
Bacillus mesenthericus	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Bacillus fusiformis	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Oidium lactis	—	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Mycoderma menosa	—	—	—	+	+	—	—	—	—	—
Saccharomyces cerevisiae	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Saccharomyces ellipsoideus	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

«Предложенные Дрью и Молишем наименования,— писал он,— следует снять и не употреблять больше в литературе». Мне кажется, что это забытое предложение очень целесообразно и было бы верным путем к рассеиванию многих недоразумений, особенно в литологической и геохимической литературе[1].

[1] Не могу не привести интересного указания Бавендамма, что даже в 1911—1913 гг., когда работал Г. Дрью, его идея о специфических кальцитовых бактериях была анахронизмом и не отвечала совокупности имевшихся тогда фактических знаний.

Оказывается, что в период 1900—1911 гг. опубликована серия работ (Надсона, ван-Дельдена, Волльни и др.), показывавших, что выпадение $CaCO_3$ может быть обусловлено различнейшими бактериями, если только им даются кальциевые соли органических кислот, мочевина, белки. «Дрью,— по утверждению Бавендамма, — не знал ни массы этих исследований, ни основополагающей работы Надсона» (стр. 213). «Характерно,— добавляет он,— что пренебрежение литературой, проявившееся уже в начале (исследований), может быть прослежено и в дальнейшем. Почти никто из исследователей, как кажется, не дал труда рассмотреть (кроме своих) другие работы, которые могли бы ближе подвести к решению проблемы» (стр. 213).

Так обстояло дело в области бактериологии. В литологии оно было еще хуже. Простые и внешне правдоподобные идеи Дрью о возможно бактериальном генезисе плотных известняков были сразу восприняты литологами и геохимиками и потом без конца повторялись и в учебниках и в специальных работах. У нас в СССР пионером в пропаганде «биохимических идей» Дрью был, как кажется, проф. П. А. Православлев (1923), подробно изложивший работу Дрью и указавший на геологическое приложение его идей. Статья П. А. Провославлева была опубликована в эпоху расцвета у нас биогеохимических идей и была, конечно, принята полностью. С той поры не появилось, насколько я знаю, ни одной работы, где вопрос о действительной роли бактерий в образовании карбонатных толщ подвергся бы рассмотрению на основе более новых

Физико-химический механизм, при помощи которого разнообразные по физиологическому типу бактерии воздействуют на карбонатные равновесия среды и осаждают $CaCO_3$, состоит в подавляющем большинстве случаев в выделении аммиака за счет гниения белковых азотсодержащих веществ и за счет денитрификации нитратов. При этом смысл процесса заключается в подщелачивании среды аммиаком, что, как известно, ведет к уменьшению растворимости $CaCO_3$ и к садке его.

Это выражается формулами [1] (по Келлерману и Смиту):

$$1)\ NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

$$2)\ 2NH_4OH + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + \underset{\downarrow}{CaCO_3} + H_2O$$

или

$$3)\ CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow \underset{\downarrow}{CaCO_3} + (NH_4)_2SO_4 \quad \text{(по Д. Меррею)}$$

Очень распространено также осаждение $CaSO_4$ при десульфатизации. При этом происходит новообразование $CaCO_3$ за счет $CaSO_4$, причем новообразованный кальцит в условиях пересыщенного раствора $CaCO_3$ рано или поздно выпадает. По Д. Меррею, суть процесса может быть выражена так:

$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$$

$$CaS + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2S$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow \underset{\downarrow}{CaCO_3} + H_2O$$

Гораздо меньшее значение имеют процессы расщепления бактериями кальциевых солей органических кислот. Установлено, например, В. Омелянским, что кальциевая соль муравьиной кислоты расщепляется *Bact. formicum* по уравнению:

$$Ca(HCOO)_2 + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Другие бактерии (в том числе и денитрификаторы) расщепляют ацетаты кальция:

$$Ca(COOCH_3)_2 + 4O_2 = CaCO_3 + 3H_2O + 3CO_2$$

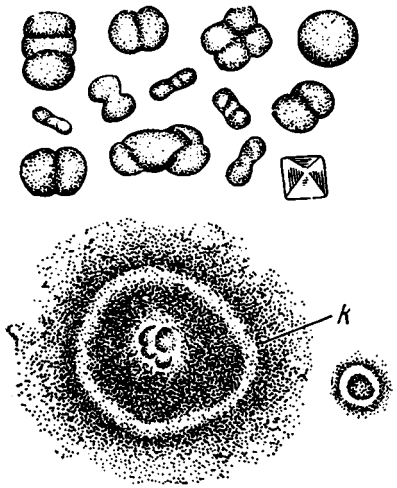
Что касается форм выделения $CaCO_3$ при участии бактерий, то лишь в единичных случаях, к тому же встречающихся исключительно редко, карбонат накопляется внутри бактериальной клетки или в стенках ее. Так обстоит дело, например, у *Bact. aquigranae*, найденной Брюсовым в

данных. Наличие бактериогенных карбонатных толщ подавляющим большинством геологов считалось прочно установленным и потому этого вопроса касались лишь мимоходом. При этом почему-то единодушно умалчивалось, что среди самих бактериологов вопрос о действительной роли бактерий в карбонатообразовании трактовался вовсе не единообразно и что некоторые исследователи, как Липман, Бавендамм, Байер, либо резко сужали роль бактерий, либо совсем отрицали ее (как Липман).

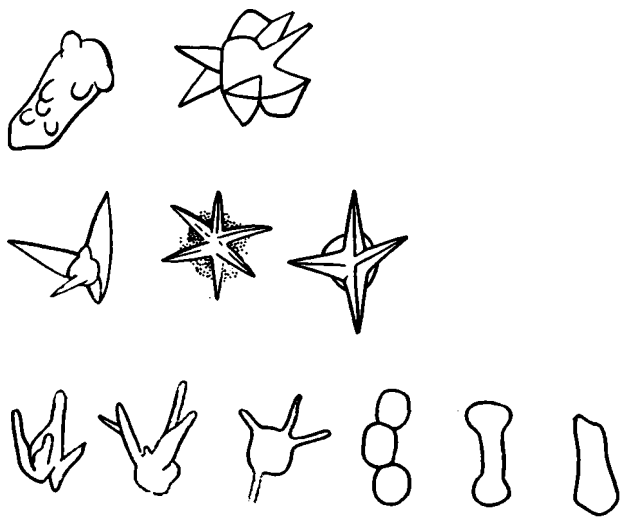
Мне кажется вообще, что вся история вопроса о бактериогенных карбонатных толщах являет в литологии пример того, как эффектная и внешне правдоподобная, но совершенно необоснованная и неверная по существу, идея, внесенная в литологию извне и ловко на первый взгляд заполняющая пробел в литологической теории, держится потом десятилетиями, тормозя прогресс науки. Сколько еще таких «мифов» царит в разных разделах литологии, нося ярлык общепризнанных истин!

[1] Следует подчеркнуть (особенно для дальнейшего), что формулы эти выражают лишь конечный результат бактериальной деятельности, но отнюдь не претендуют на передачу действительного течения химических процессов, происходящих в бактериальных клетках. Процессы эти, бесспорно, гораздо сложнее и установление кинетики их — дело будущего.

аахенских серных источниках; у железобактерии *Siderobacter calceum*, способной (по Науманну) при отсутствии железа накоплять в оболочке $CaCO_3$, и у некоторых серобактерий, накопляющих в своей клетке аморфный кальцит. Все другие микроорганизмы, которым когда-либо приписывалось кальцитоосаждение, в том числе и носящие название *Pseudomonas calcis*, *Ps. calciphila* и др., осаждают $CaCO_3$ вне клеток. На это прямо указал Г. Молиш, автор термина Kalkbacterien (известковые бактерии). «Известковыми бактериями, — писал он,— я называю краткости ради бактерии, которые обладают способностью выделять вблизи себя, но все же вне клеток, кристаллический $CaCO_3$» (1925). Что касается форм осаждающегося кальцита, то они разнообразны: кристаллы, радиально-лучистые шарики, часто двойные. Шарики эти образуют известковистые дворики вокруг бактериальных колоний, часто заметные простым глазом. На фиг. 32 и 33 изображены эти образования, зарисованные Молишем, а также и сфотографированные Б. Л. Исаченко. Важно подчеркнуть, что во всех этих формах «бактериального» кальцита нет ничего специфического, что однозначно отличало бы их от образований неорганогенных. Да по сути самого процесса образо-



Фиг. 32. Формы выделения углекислого кальция в бактериальных культурах (по Г. Молишу)
K — мелкие кристаллы кальцита.

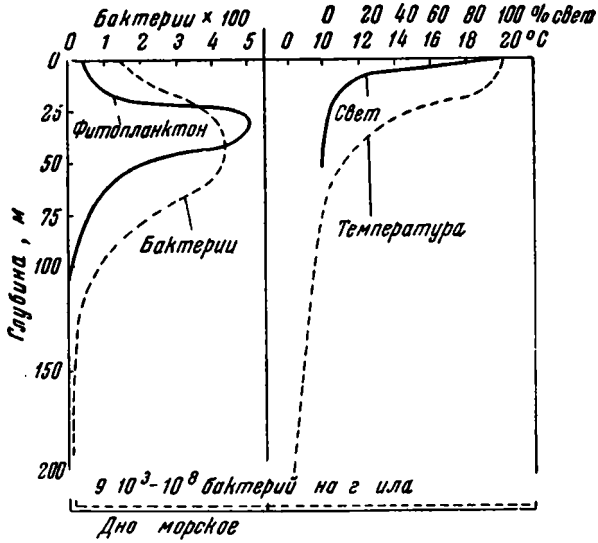


Фиг. 33. Формы выделения углекислого кальция в бактериальных культурах (по Б. Л. Исаченко).

вания «бактериального» кальцита такой специфики принципиально и быть не может.

Все вышеизложенное представляет факты, полученные экспериментально в лаборатории. По принципу аналогии из них заключают, что те

же явления должны иметь место и в природных условиях, почему бактерии и рассматриваются многими литологами как настоящие породообразующие организмы для известняков, особенно так называемых пелитоморфных, микрозернистых, без уловимых следов обычных органических остатков. Так ли, однако, обстоит дело в действительности? Действительно ли в природе влияние бактерий на карбонатные равновесия приводит к значительной садке $CaCO_3$ и образованию «бактериогенных» известковых илов? При анализе этого вопроса разберем отдельно ситуацию, имеющуюся в воде и осадках нормальных морей, как типе водоемов, наиболее распространенном и важном.



Фиг. 34. Вертикальное распределение бактерий в морской воде (по Зобеллу).

Работами многих бактериологов за последние 15—20 лет, особенно в Морском институте Ла Джоллиа в штате Вашингтон в США (Зобелл и сотрудники), к настоящему времени прочно установлено, что за пределами прибрежного загрязнения (зона в несколько километров шириной) количество бактерий на 1 $см^3$ воды ничтожно (фиг. 34). В поверхностных пробах оно измеряется немногими сотнями, в более же глубоких горизонтах — немногими десятками и даже единицами на 1 $см^3$; на больших глубинах в некоторых случаях бактерии в обычного размера пробах не обнаруживались совсем (Зобелл и Андерсон, 1936).

При столь ничтожных бактериальных популяциях естественно, что и концентрации продуктов бактериального метаболизма, выбрасываемых в морскую воду, в частности концентрации аммиака, будут, конечно, также ничтожны. Г. Брандт [1] дает следующее содержание аммиачного азота (в мг/л) на разных глубинах открытой части океанов (табл. 36).

Аналогичные цифры имеются по Северному морю, заливу Мэн и окрестностям Флориды, причем в годичном цикле содержание NH_3 отличается большой устойчивостью. Все эти концентрации аммиака настолько ничтожны, что никакого уловимого влияния ни на pH среды, ни, следовательно, на садку $CaCO_3$ оказать не могут, в чем можно убедиться экспериментально.

[1] Цитирую по книге Н. М. Книповича (1938).

Влияние NH_3 на карбонатные равновесия морской воды совершенно заслоняется воздействием других факторов (температуры и пр.).

Таблица 36

Содержание аммиачного азота, в мг/л

Глубина в м	Атлантический океан	Индийский океан	Тихий океан
0	0,047	0,052	0,046
400	0,044	0,052	0,039
800	0,051	0,042	0,040

К этому следует прибавить, что все гнилостные бактерии и денитрификаторы, освобождающие аммиак, являются гетеротрофными организмами, черпающими свою энергию за счет разрушения органических веществ, причем всегда в конечном счете генерируются CO_2 и вода. Важно отметить (как это указал Байер), что в составе органических веществ вообще количество атомов С гораздо больше (в пять-шесть раз) количества атомов N и стало быть масса CO_2, выделяемой при метаболизме денитрифицирующих и гнилостных бактерий, несравненно больше массы NH_3 — подавляет ее. Но NH_3 и CO_2 антагонисты в смысле воздействия на карбонатные равновесия, и если NH_3, подщелачивая морскую воду, способствует выделению $CaCO_3$ из воды, то углекислота, подкисляя раствор, нейтрализует влияние NH_3 и при достаточном обилии, напротив, способствует растворению новых масс $CaCO_3$ даже в присутствии $(NH_4)_2CO_3$. Соотношение атомов N и С в органическом веществе морских организмов таково, что позволяет говорить именно о таком обратном эффекте жизнедеятельности всех вообще выделяющих аммиак бактерий. В геохимическом цикле карбонатов в морской воде эти бактерии следует рассматривать не как осадителей кальцита, находящегося в растворе, а скорее как стабилизаторов карбонатных равновесий: всей совокупностью продуктов своего метаболизма они удаляют $CaCO_3$ от точки насыщения и тем самым стабилизируют карбонатный раствор.

Что касается десульфатизаторов, то в воде нормальных морских водоемов с нормальным кислородным режимом деятельность их вообще не имеет места.

Таким образом, разбор реальных условий жизнедеятельности бактерий, связанных с циклом $CaCO_3$ в морской воде, показывает, что заключения по аналогии с лабораторными экспериментами неправильны. Воздействие бактериального метаболизма на карбонатные равновесия в море, повидимому, прямо противоположно тому, что обычно наблюдается в опыте: бактерии не садят $CaCO_3$, а содействуют его растворению.

Причина этого заключается главным образом в осложняющем действии CO_2, выделяемой бактериями.

Очень характерно складываются условия в морских (и озерных) осадках.

Исследованиями Зобелла, Б. Л. Исаченко, В. С. Буткевича, Бавендамма, Дрью и других установлено, что в отличие от населения воды, бактериальное население илов колоссально и измеряется многими сотнями тысяч, миллионами и сотнями миллионов на грамм сырого ила. Но

пространственно это население распределено весьма неравномерно. Как показывает табл. 37, максимальной густоты достигают бактериальные популяции в тонкозернистых осадках — илах, наименьшей — в грубых осадках — песках. При этом основным фактором, регулирующим такую локализацию бактерий, является содержание органического вещества, как это вытекает из полного параллелизма концентраций органического вещества и густоты бактериального населения. Среднее содержание С (органического), воды и бактерий в илах области Каналовых островов (по Зобеллу, 1946) дано в табл. 37.

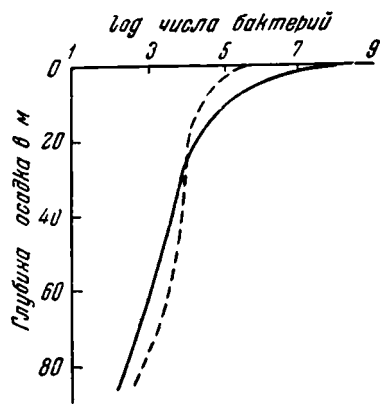
Таблица 37

Связь бактерий с грунтом

(по Зобеллу, 1946)

Осадок	Средний диаметр частиц осадка в микронах	Содержание С в %	Содержание воды в осадке	Число бактерий на 1 г сухого остатка
Песок	50—1000	0,09	33	22 000
Силт	5—50	0,19	56	78 000
Глина	1—5	0,37	82	390 000
Коллоид	1	1,00	98	1 510 000

В вертикальном разрезе главная масса бактерий гнездится в верхних немногих сантиметрах ила (особенно в пределах 1-го см), где органическое вещество наиболее свежо и доступно для разложения. Вниз же число бактерий быстро и резко убывает и с глубины 20—30 см они измеряются всего сотнями на грамм сырого ила (фиг. 35). Максимальная деятельность бактерий локализуется, таким образом, в ближайшем мыслимом соседстве с наддонной водой, в такой близости, которая, несомненно, «разрешает» более или менее оживленный обмен ионами с придонной водой. Это обстоятельство заставляет особенно внимательно отнестись к тому, как сказываются на карбонатных равновесиях процессы бактериальной жизнедеятельности в илу.



Фиг. 35. Вертикальное распределение бактерий в морских илах (по Зобеллу).

Мы можем составить себе представление об этом, изучая состав грунтовых растворов морских осадков по данным, опубликованным С. В. Бруевич и Е. П. Виноградовой (1947) для Каспийского моря.

Грунтовые растворы получались путем отжимания жидкой фазы илов (дночерпательные пробы) ручным прессом, либо отделением их центрифугой или на воронке Бюхнера, а затем анализировались. В табл. 4 указаны средние цифры по основным типам осадков, причем для сравнения даны показатели тех же компонентов в придонной воде. Состав грунтовых растворов Каспийского моря (по С. В. Бруевичу) представлен в табл. 38.

Два обстоятельства бросаются в глаза в этих цифрах. Во-первых, резкое отличие состава грунтовых растворов от состава придонной воды. pH грунтовых растворов всегда ниже pH придонной воды, щелочной же резерв, напротив, резко повышен. Еще в большей степени повышены

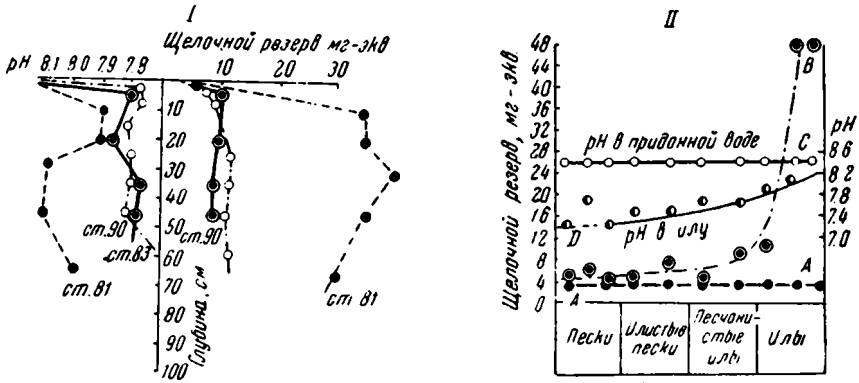
Таблица 38

Состав грунтовых растворов Каспийского моря

(по С. В. Бруевичу и Е. П. Виноградовой, 1947)

Наименование компонента	Илы	Песчанистые илы	Илистые пески	Пески
pH, придонная вода	8,34	8,36	8,36	8,36
pH, грунтовый раствор	7,91	7,64	(7,45)	7,47
Щелочность, придонная вода, в мг-экв.	3,64	3,64	3,69	3,71
Щелочность, грунтовый раствор, в мг-экв.	35,8	6,4	6,4	5,4
Фосфор, придонная вода, в мг/л	(0,16)	0,005	0,007	0,009
Фосфор, грунтовый раствор в мг/л	1,14	0,035	0,030	0,036
N аммиака, придонная вода »	(0,123)	0,090	0,102	(0,034)
N аммиака, грунтовый раствор »	19	2,1	2,8	0,57
Кремний, придонная вода »	—	—	—	—
Кремний, грунтовый раствор »	23,5	8,2	6,0	1,0
Железо, придонная вода »	—	—	—	—
Железо, грунтовый раствор »	—	0,7	0,21	0,31

концентрации SiO_2, P, NH_3, Fe. Содержание этих компонентов в грунтовых растворах (в мг/л) превосходит содержание их в придонной воде в десятки раз. Во-вторых, степень изменений состава грунтовых растворов



Фиг. 36. Характеристика карбонатного режима придонных и иловых вод Каспийского моря (по С. В. Бруевичу и Е. П. Виноградовой).

I — щелочной резерв pH грунтовых растворов в осадках на разных глубинах; *II* — то же в разных фациях; *A* — щелочной резерв в придонной воде; *B* — щелочной резерв в илу; *C* — pH в придонной воде; *D* — pH в илу.

у разных фаций неодинакова. Наибольшей силы достигает метаморфизм воды у тонкозернистых илистых отложений, наименьшей — у грубозернистых осадков, песков. Характерно при этом, что интенсивность метаморфизма грунтовых растворов возрастает прямо пропорционально содержанию в них органического вещества и плотности бактериального населения.

Это последнее обстоятельство особенно важно. Оно доказывает, что причиной метаморфизма грунтовых растворов является жизнедеятельность бактерий, вызывающих разнообразные изменения как в самом органическом веществе, так и во многих минеральных соединениях, попавших в ил.

Не вдаваясь в разбор всех процессов, происходящих в илу, остановимся лишь на тех из них, которые непосредственно касаются карбонатного режима иловых вод (фиг. 36).

Щелочной резерв грунтовых растворов всегда выше щелочного резерва придонной воды от 1,5 до 10 раз, pH понижен на 0,4—0,9 единицы. Механизм этого явления таков. В процессе разложения бактериями органического вещества выделяется много свободной углекислоты. Накопляясь в иловой воде в количествах, далеко превосходящих равновесную CO_2, эта агрессивная углекислота реагирует с твердыми частицами $CaCO_3$, имеющимися в илах, и переводит их в раствор. Естественно, что щелочной резерв при этом более или менее заметно растет, pH же по законам карбонатных равновесий падает. Интересно отметить, что растворение $CaCO_3$ происходит в илах, несмотря на одновременное накопление в них крупных масс NH_3, в десятки раз превышающих концентрации аммиака в придонной воде. Бессильной остановить растворение $CaCO_3$ оказывается и десульфатизация, несомненно (доказано !) происходящая в илах. Как видим, в осадках с большой интенсивностью протекают как раз оба те процесса — аммонификация (денитрификация) и десульфатизация, с которыми в лабораторных опытах связывается интенсивное выделение $CaCO_3$. И тем не менее в илах течение этих процессов сопровождается не садкой $CaCO_3$, а интенсивным растворением его. Происходит это потому, что в лабораторных условиях, как отмечал и Е. Байер, CO_2, получающаяся как побочный продукт жизнедеятельности бактерий, улетучивается в воздух и не мешает проявляться в полную силу осаждающему действию NH_3; в природных же условиях CO_2 лишь слабо удаляется из ила; крупные массы ее задерживаются в осадках и вызывают то растворение $CaCO_3$, какое мы с несомненностью устанавливаем по грунтовым растворам, как бы регистрирующим суммарный эффект процессов раннего диагенеза осадка.

Растворяющее, а не осаждающее действие бактерий на $CaCO_3$ в осадках морей и озер вполне доказывается специально поставленными опытами Ф. Вильямса и Е. Маккой (1934). Удостоверившись, что бактерии, извлеченные из ила оз. Мендота (штат Висконсин), в лабораторных условиях осаждают $CaCO_3$ (см. выше), авторы решили проверить, имеет ли место процесс в самом озере.

С этой целью ими были поставлены три серии опытов. В первой из них было приготовлено несколько мешочков из глазины (вещество, сходное с вискозой), которые затем были наглухо пригнаны (резиновой накладкой) к стеклянным трубкам в 1 дюйм диаметром. Глазиновая мембрана легко пропускала через себя растворимые органические соединения, как, например, соли органических кислот, сахара и другие питательные вещества, но не пропускала бактерий.

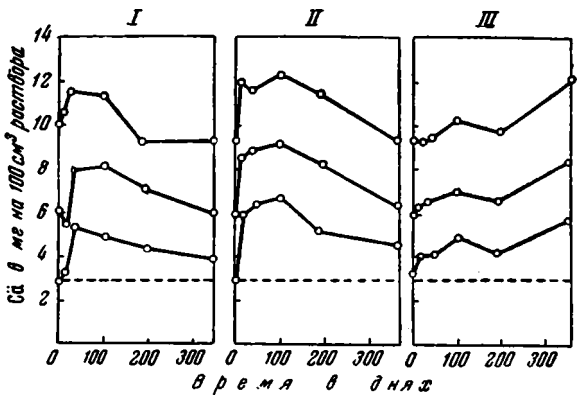
После стерилизации в автоклаве в четыре мешочка был помещен разбавленный водой озерный ил, трубки закрыты резиновой пробкой, мешочки вставлены в специальный футляр, позволявший воде диффундировать в мешочек, и затем погружены на дно оз. Мендота на глубину около 26 м. Иловая нагрузка в трех других мешочках была предварительно простерилизована и мешочки также опущены на дно. Шесть недель мешочки с илом стояли под водой, а потом были принесены в лабораторию и изучены микроскопически. В мешочках с нестирилизованным илом был установлен рост бактерий, тогда как в простерилизованном илу этого роста не наблюдалось.

Специальные микроскопические исследования показали, что ни в жидкости, ни на поверхности глазиновых мешочков никаких выделений $CaCO_3$ не произошло.

Во второй серии опытов в девять больших бутылей было помещено по 2 л свежего ила и по 6 л озерной воды. Три из них стерилизации не подвергались. Шесть других были простерилизованы, причем половина осталась после стерилизации нетронутой, другие же три бутыли были заражены 100—200 г свежего ила. В одной бутыли в каждой из трех групп не было

сделано никаких добавок $CaCl_2$; вторые бутыли в каждой группе получили добавку $CaCl_2$ с таким расчетом, чтобы содержание Ca в растворе удвоилось; в третьи бутыли также был прилит $CaCl_2$ для утроения запасов кальция. Все бутыли были заткнуты шелковой ватой и закрыты свинцовой фольгой, чтобы предупредить испарение, и оставлены при комнатной температуре на 358 дней. По истечении этого срока они были вскрыты и исследовались на рост бактерий и на pH. Кроме того, в отдельных пробах на суперцентрифуге Шарпле был отделен раствор и в нем определен Ca. Результаты определений представлены на фиг. 37.

Оказалось, что в зараженных бутылях везде концентрации Ca резко поднялись против исходных и хотя потом и понизились, но нигде не дошли до исходных. Налицо бесспорное растворение $CaCO_3$ из иловых проб



Фиг. 37. Первая серия опытов с бутылями при комнатной температуре (по Вильямсу и Маккой).

I — стерилизованная проба; *II* — добавка ила после стерилизации; *III* — сырой ил.

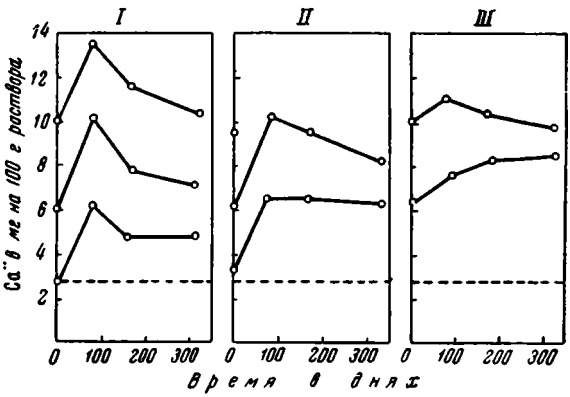
(илы оз. Мендота карбонатны), происшедшее в результате жизнедеятельности бактерий. Последующее падение содержания $CaCO_3$ вызывалось, очевидно, диффузией CO_2 через пробку. Характерно, что подъем растворенного $CaCO_3$ наблюдался даже в простерилизованных бутылях. Причиной является неполная стерилизация, ибо в бутылях были найдены плесневые грибки.

Третья серия опытов была поставлена аналогично второй, но бутыли после загрузки их были поставлены на 166 дней на дно оз. Мендота, после чего стояли еще 163 дня в лаборатории. Повышение растворенного $CaCO_3$ в них еще более отчетливо, чем во второй серии опытов (фиг. 38).

Нетрудно видеть, что в бутылях второй и третьей серий опытов Вильямса и Маккой протекали в точности те процессы, которые имеют место в илах вообще. И результатом их было не осаждение, а растворение $CaCO_3$ — наглядная демонстрация истинной роли «кальцитовых бактерий» в геохимическом цикле $CaCO_3$.

Интересна дальнейшая судьба $CaCO_3$, перешедшего в грунтовый раствор. Подчиняясь законам диффузии, избыточно высокие массы бикарбоната кальция, находящиеся в грунтовых растворах, мигрируют в сторону уменьшенных его концентраций, т. е. прежде всего в сторону придонной воды, а затем в сторону соседней более грубозернистой фации. Первый тип миграций особенно нагляден и легко уловим. Подобные миграции приводят к тому, что слои придонной воды, наиболее близкие к грунтам, характеризуются обычно явно и значительно повышенным щелочным резервом. Это давно установленный и общеизвестный факт, наглядно видный, например,

на диаграммах, данных Г. Ваттенбергом для Атлантического океана (см. часть вторую, главу II). Что касается миграций растворенного $CaCO_3$ в сторону соседней более грубозернистой фации, то непосредственных наблюдений над течением этого процесса пока нет. Однако самое наличие такой миграции едва ли может вызывать сомнения. Попадая в среду с пониженным давлением CO_2 (например, из илов в пески), бикарбонат кальция неизбежно теряет часть своей углекислоты и выпадает в осадок, цементируя пески или образуя конкреции. При всей разнородности описанных процессов миграции $CaCO_3$ у них есть одна общая черта: они перераспределяют и частью рассеивают массы $CaCO_3$, осевшие в процессе седиментации из воды непосредственно органогенным или чисто химическим путем. Иными словами, функцией бактериальной жизнедеятельности, прежде всего бросающейся в глаза при исследовании осадков морей, является диагенетическая переработка (частичная или полная?) и некоторое перераспределение масс карбонатов, осевших на дно в собственно седиментационную стадию.



Фиг. 38. Вторая серия опытов с бутылями при температуре дна озера (по Вильямсу и Маккой).

I — стерилизованная проба; *II* — добавка ила после стерилизации; *III* — сырой ил.

Исчерпывается ли, однако, только этим роль бактерий в карбонатообразовании, или же в илах происходит также в какой-то степени и новообразование карбонатов? И если происходит, то какие объективные критерии для оценки интенсивности этого процесса здесь могут быть использованы? На первый вопрос нужно ответить утвердительно: да, новообразование карбонатов в илах в процессе диагенеза происходит. Хотя появление NH_3 в иловых водах первое время (при интенсивном разложении органического вещества) и нейтрализуется влиянием CO_2, но впоследствии, при понижении давления CO_2, вследствие ее диффузии, осаждающее влияние аммиака, вероятно, восстанавливается, и он может высадить некоторую, только с ним генетически связанную, часть $CaCO_3$. Точно так же и $CaCO_3$, получающийся при работе десульфатизаторов, первое время может удерживаться в растворе, но затем, при падении pCO_2 (или при очень большой интенсивности десульфатизации) все же перейдет в осадок. Но какие массы $CaCO_3$ при этом возникают?

Интенсивность новообразования $CaCO_3$ под воздействием NH_3 должна определяться, очевидно, количеством аммонийных солей в породе[1]. По уравнениям, приведенным выше, каждая молекула аммонийной соли отвечает одной молекуле $CaCO_3$. Переходя на весовые количества, можно принять, что масса карбоната, осажденного в процессе диагенеза аммиаком, равна примерно утроенному весу аммиака, находящегося в породе. Но содержание аммиака в породе, как известно, ничтожно и измеряется

[1] Хотя NH_3 жадно поглощается илами (коллоидами), все же не исключено, что некоторая часть его уходит из илов в воду. Это обстоятельство нужно иметь в виду в дальнейшем.

сотнями и десятыми долями процента по весу. Отсюда и масса новообразованного карбоната кальция в процессе диагенеза не может быть большей, чем доли процента — до 1—1,5% от веса породы, т. е. величиной, совершенно ничтожной.

Новообразование кальцита при процессах десульфатизации может контролироваться двумя путями: учетом органического вещества в осадке и учетом FeS_2.

Напомним, что при десульфатизации поглотителем кислорода является органическое вещество, окисляемое при этом до CO_2. Из схематических уравнений, приведенных выше, видно, что на каждые два углерода образуется одна молекула $CaCO_3$. В весовом выражении это означает, что на каждый процент органического вещества садится 2—2,5% $CaCO_3$. При приложении этих вычислений к действительности нужно иметь в виду, что среднее содержание органического вещества в осадках нормальных морей по многочисленным определениям П. Траска и других авторов составляет у песков немногие доли процента, у мелководных илов — 1,24%, у синего гемипелагического ила — 1,26%, у зеленого ила — 2,07%, у глобигеринового ила — 0,45%, у глубоководной красной глины — 0,72% и т. д. У внутриконтинентальных морей содержание С в глинах поднимается до 2—4%. Если принять далее, вместе с Траском (1936), что в процессе диагенеза исчезает около 40% исходного количества органического вещества, то окажется, что эквивалентная масса новообразованного $CaCO_3$ у разных типов осадков нормального моря колеблется от 0,4 до 1,25—1,5%, у внутренних морей до 3,5%. Эти цифры, однако, значительно преувеличены, ибо органическое вещество в процессе диагенеза тратится не только на процессы десульфатизации, но и на многие другие.

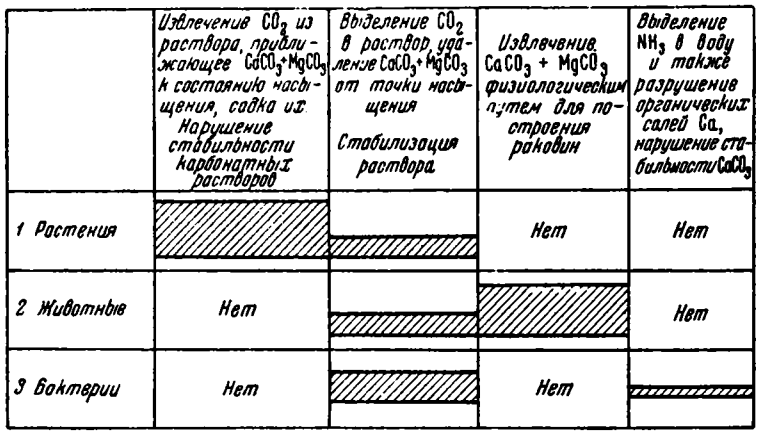
Сходные цифры получаются и при оперировании пиритом. Как известно, H_2S, возникающий в илу, связывается с железом в FeS_2. При этом на одну молекулу FeS_2 приходятся две молекулы H_2S, которым отвечают две молекулы $CaCO_3$. В количественном выражении это значит, что одному проценту FeS_2, находящемуся в илу, отвечают около 2% $CaCO_3$. Определений пиритной серы в породах известно немного, причем даже у наиболее обогащенных пиритом глинистых осадков содержание FeS_2 составляет обычно немногие десятые доли процента, как максимум — около 2%. Это значит, что эквивалентное количество новообразованного $CaCO_3$ в илу обычно около 1,0% и не превосходит 4%. При этом опять-таки нужно иметь в виду, что отнюдь не вся сера пирита возникла за счет разложения сульфатов; часть ее получилась при разложении органических веществ, следовательно не имеет эквивалентного ей $CaCO_3$.

Итак, хотя новообразование карбонатов в илу в процессе диагенеза несомненно имеет место, но по массе этот бактериальный кальцит ничтожен, составляя от долей до 2—4% от веса породы, как максимум. При этом распределение бактериогенного кальцита контролируется распределением органического вещества: в песках и известковых илах, характеризующихся малым содержанием этого вещества, и новообразованный $CaCO_3$ находится в минимуме; в глинистых фациях параллельно с накоплением органических веществ массы новообразованного $CaCO_3$ растут, оставаясь, впрочем, и здесь на крайне низком уровне.[1]

---

[1] За последние два года в микробиологической литературе появилось три новых исследования, посвященных бактериальному осаждению $CaCO_3$ — Б. Л. Исаченко (1948), В. О. Калиненко (1949) и Л. А. Розенберг (1950). Все эти работы сопровождались успешным результатом: под влиянием жизнедеятельности бактерий всегда выделялись большие количества $CaCO_3$, которые и изображены на прекрасных фотографиях, приложенных к статьям. К сожалению, условия эксперимента всегда были чрезвычайно удалены от природных. Так, Б. Л. Исаченко к 1 литру воды пятигорского источника добавлял 10 граммов пептона и 5 г глицерина; таким образом

Факты, изложенные выше, освещают роль бактерий в карбонатообразовании с совершенно новой стороны. В отличие от общепринятых воззрений, единственным местом, где в какой-то степени вообще генерируется бактериальный карбонат, являются осадки водоема, а не наддонная вода его. Бактериальный кальцит является, таким образом, типичным раннедиагенетическим образованием, а не минералом собственно седиментационной стадии осадконакопления. При этом массы возникающего бактериального карбоната совершенно ничтожны — от долей процента до 2—4%, как максимум, и потому ни о каком образовании бактериогенных карбонатных пород в нормальных морях не может быть и речи; это противоречит всей геохимической обстановке, в какой протекает работа бактерий в природных условиях. Наконец, параллельно



Фиг. 39. Влияние различных групп организмов на карбонатные равновесия природных растворов.

с новообразованием кальцита, бактерии обусловливают интенсивную диагенетическую переработку и частичное перемещение тех карбонатов, которые поступили на дно водоема в седиментационную стадию. В ходе такой переработки разрушаются органогенные формы карбонатов, происходит их перекристаллизация, арагонит заменяется кальцитом и нередко

концентрация легко доступного бактериям органического вещества была 15 000 мг/л; в природе же (в океанах) в 1 л всего 2 мг/л органических веществ, причем вещества эти принадлежат к числу весьма трудно доступных для бактерий. В опытах В. О. Калиненко на 1 л воды добавлялось 2 г (2000 мг/л) одного из следующих органических веществ: пептонов, аминокислот, кальциевых, натриевых или калийных солей органических кислот, маннита, глицерина. В опытах Л. А. Розенберга на 1 л добавлялось 2000 мг уксуснокислого натра. Таким образом, бактерии во всех опытах работали в условиях даже отдаленно не напоминающих природные условия; кроме того, опытные сосуды по возможностям диффузии CO_2 в атмосферу также радикально отличались от обстановки в природных водоемах. Что же удивительного в том, что бактерии в опытах «сработали» так, как от них ожидали и осадили кальцит? По сути дела все эти опыты доказывают только одно, что бактерии способны в разных условиях среды давать резко разные продукты. Тогда, когда их обильнейше кормят легко усвояемым материалом, они резко меняют обстановку в культуральной среде, накопляют в ней NH_3 и садят кальцит. Когда питание чрезвычайно слабо, а возможности для удаления CO_2 нет (как в природных бассейнах), кальцит бактериально не садится. Мне кажется, что до тех пор, пока опыты бактериологов будут ставиться в условиях, резко отличных от природных, для литологов их работы будут неубедительны, несмотря на большой потраченный на них труд и как будто «несомненные» и ясные результаты в виде кристаллов $CaCO_3$ в экспериментальных сосудах.

генерируется диагенетический доломит (см. ниже). В общей картине участия бактерий в карбонатообразовании именно диагенетическая переработка и частичное перераспределение карбонатов в осадках являются наиболее демонстративной и бросающейся в глаза чертой бактериальной активности (фиг. 39).

4. «Ведущие» факторы карбонатных равновесий у разных типов природных вод

Разобрав влияние на карбонатные равновесия отдельных факторов, естественно попытаться оценить, какие же из них оказываются главнейшими у разных типов природных вод.

В целях простоты мы разберем всего три типа этих вод: пресные воды рек и озер, морскую воду ($S = 3{,}5\%$) и воду соленых озер с соленостями 10—25%.

Карбонатный режим пресных вод неоднократно был предметом исследований, из которых наибольший интерес представляют работы Шеперкло (1926), Станенберга (1932), С. В. Бруевича (1928, 1929), Л. С. Селиванова (1935, 1936, 1937, 1, 2) и др. Этими работами показано, что состояние карбонатного равновесия определяется практически лишь двумя факторами: давлением CO_2 в растворе и температурой его. Общая же соленость пресных вод и соотношения в них некарбонатных солей оказывают в данном случае столь ничтожное воздействие на карбонатные равновесия, что практически могут игнорироваться при расчетах степени насыщенности воды $CaCO_3$.

Для дальнейшей оценки роли температуры и pCO_2 для карбонатного режима пресных вод существенно знать, что pCO_2 в пресных водах колеблется от 0,0001 до 0,0130 атм. (или 0,25 — 25 мг/л), что отвечает изменениям растворимости $CaCO_3$ от 34 до 227 мг/л, т. е. почти в семь раз (при $T = 17°$ С). Температуры же в пресноводных водоемах колеблются в годичном цикле от 0 до 25°, что отвечает изменениям растворимости всего в 2 раза. Таким образом, важнейшим фактором карбонатных равновесий в пресных водах оказывается pCO_2, а затем уже температура.

Но концентрации углекислоты в водах в общем случае определяются, как мы знаем, жизнедеятельностью организмов. Тем самым в карбонатном режиме пресных вод на первое место в качестве регулирующего фактора выступает живое вещество — и в частности — растительный мир; за ним следует температура и на последнем месте солевые концентрации.

Существенно иначе складывается обстановка в морской воде.

Г. Ваттенбергом была, на основании опытных данных, составлена нижеследующая табл. 39 растворимости $CaCO_3$ (в мг-экв. на л) в зависимости от температуры и pCO_2.

Эта таблица дает в общем пределы тех колебаний pCO_2 и температуры, какие наблюдаются в действительности в морской воде. Из нее видно, что при изменениях pCO_2 от 2 до $10 \cdot 10^{-4}$ атм. растворимость $CaCO_3$ изменяется в 2 раза (с 1,36 до 2,70 при 0°С и с 0,59 до 1,15 при 30° С). При изменениях же температуры от 0 до 30° С растворимость $CaCO_3$ падает в в 2,2—2,3 раза. Как видим, в морских условиях эффективность влияния pCO_2 и температуры становится в общем случае одинаковой, т. е. роль живого вещества и температуры выравниваются. Но на конкретных участках при разной амплитуде колебаний pCO_2 преобладающим может быть то один, то другой фактор.

Таблица 39

Растворимость $CaCO_3$ в морской воде ($S = 35\%$) в зависимости от pCO_2 и температуры (в мг-экв./л)

T °C	pCO_2 в $n \cdot 10^{-4}$ атм.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,0	1,36	1,63	1,84	2,04	2,20	2,34	2,47	2,60	2,70
5	0,89	1,20	1,43	1,64	1,80	1,94	2,06	2,18	2,29	2,40
10	0,76	1,05	1,25	1,42	1,55	1,68	1,80	1,90	2,00	2,10
15	0,67	0,90	1,08	1,22	1,34	1,46	1,52	1,65	1,75	1,84
20	0,59	0,80	0,96	1,00	1,20	1,30	1,39	1,47	1,55	1,62
25	0,52	0,70	0,85	0,95	1,05	1,14	1,22	1,28	1,35	1,40
30	0,44	0,59	0,70	0,80	0,87	0,94	1,00	1,05	1,10	1,15

Одновременно с этим выдвигается значение солености. Ревелл (1934) и П. Траск (1937) попробовали количественно сравнить влияние на степень насыщения морской воды $CaCO_3$ изменений солености на $1^0/_{00}$ и температуры на 1°. Ревелл получил, что одному градусу температуры соответствует изменение растворимости $CaCO_3$ на 5,2%, а одной промилле солености — на 5,0% $CaCO_3$. У Траска соответствующие цифры 4,6% и 8,4%. Из них видно, что в морской воде соленость выступает фактором столь же (если не более) значительным, как температура и pCO_2.

В сильно соленых озерах и лагунах роль отдельных факторов перераспределяется еще раз.

При рассмотрении растворимости $CaCO_3$ в солевых растворах мы уже отмечали, что здесь основным фактором, определяющим карбонатную емкость раствора, являются сами соли, тогда как влияние pCO_2 и температуры, по сравнению с солями, стоит далеко на втором плане (в тех пределах колебаний pCO_2 и температуры, какие встречаются в природе). Это же положение остается в силе, очевидно, и для случая сложных солевых растворов, какими являются природные соленые воды. Концентрации солей и их изменения в ходе эволюции бассейнов являются здесь первостепенным фактором карбонатных равновесий.

К сожалению, объективных данных для оценки влияния температурного режима, как такового, в соленых озерах пока нет. Но если подтвердятся в дальнейшем наши опыты с магниевыми солями, следует ожидать, что температурный фактор у сильно соленых водоемов окажется фактором существенного значения, вероятно прямо следующим за солевым фактором.

Что касается влияния pCO_2 на карбонатные равновесия у сильно солевых водоемов, то, принимая во внимание все уменьшающуюся величину коэффициента абсорбции CO_2, и, значит, все уменьшающуюся способность CO_2 растворяться в соленой воде, нужно признать, что влияние ее на карбонатную емкость раствора должно быть очень мало. С этим согласуется и факт нахождения карбонатных солей главным образом в виде монокарбонатов. Тем самым и значение живого вещества, как фактора карбонатных равновесий, в водах сильно соленых водоемов очень понижается.

Это не противоречит большому иногда развитию жизни в соленых водоемах, ибо растительный мир в этих случаях главную часть своих потребностей удовлетворяет, повидимому, не за счет разрушения бикарбонатов $CaCO_3$ и $MgCO_3$, а за счет диффузии CO_2 из воздуха и за счет выделения CO_2 животными и ее поступления из ила. Основной круговорот биогенной CO_2 идет здесь, повидимому, вне обычных карбонатных равновесий, связанных с $CaCO_3$ и $MgCO_3$.

Сказанное можно изобразить следующей схемой:

	Пресные воды	Морская вода	Сильно соленые воды
pCO_2 (живое вещество) . . .	+++	++	+
Температура	++	++	++
Соленость (S‰)	Практически близка к 0	++	+++
Гидростатическое давление .	0	+(на глубине свыше 1000 м)	0

Соотношение числа крестиков указывает на относительную роль того или иного фактора в определении карбонатных равновесий.

Часть вторая

ИЗВЕСТКОВО-ДОЛОМИТОВЫЕ ФАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ВОДОЕМОВ

Глава I. ПИТАНИЕ КАРБОНАТНЫМ МАТЕРИАЛОМ СОВРЕМЕННЫХ МОРЕЙ И ОЗЕР

Изучение карбонатообразования в современных водоемах, морских и озерных, естественно начать с разбора карбонатного питания их, т. е. с учета масс и форм поступающих в них карбонатов.

К сожалению, эта сторона проблемы до сих пор не подвергалась систематическому изучению. И хотя в гидрохимической литературе существует огромное количество определений $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и щелочного резерва, а частью и CO_2 и pH, непосредственно относящихся к этой теме, до сих пор никто не предпринял ни систематической сводки в этом направлении, ни тем более специальных работ. Экскурс в область карбонатного режима рек был сделан недавно мною (1947, 2), но он охватывает лишь часть проблемы, а не всю ее.

Формы карбонатного питания водоемов, вообще говоря, разнообразны: речной сток, сток подземных вод, атмосферные осадки, вулканические выделения. Для подавляющего большинства случаев основным среди них, однако, является речной поверхностный сток, тогда как другие формы карбонатного питания водоемов играют совершенно подчиненную роль. Поэтому в дальнейшем мы остановимся именно на выбросе карбонатов реками.

Поставив задачу таким образом, необходимо разобрать два кардинальных вопроса: 1) выяснить типы карбонатного режима рек; 2) установить, как складывается питание карбонатным материалом у водоемов разного физико-географического типа.

1. О показателях карбонатного режима рек

Карбонатная характеристика воды реки, как и любого водоема, складывается из определения общей массы и состава карбонатов, растворенных в воде, а также из констатации степени насыщения ими изучаемой воды.

Определение общей массы растворенных в воде карбонатов дается титрованием воды $^1/_{10}$ N (или $^1/_{100}$ N) HCl в присутствии метилоранжа, причем конец реакции определяется по смене оранжевой окраски индикатора на розовую. Из уравнения реакции:

$$R(HCO_3)_2 + 2HCl = RCl_2 + 2CO_2 + H_2O$$

видно, что на каждый пай (эквивалент) HCl приходится один эквивалент HCO_3', или бикарбонатной углекислоты, что позволяет сразу же по титру HCl и числу израсходованных кубиков ее определять величину гидрокарбонатной CO_2 в мг/л или в мг-экв.

Эту величину в гидрохимии называют обычно щелочным резервом, ибо она определяет щелочность раствора или, иначе, избыток в нем сильных оснований над сильными кислотами. Эта же величина является, как мы видели выше, одним из главных факторов, определяющих щелочную активную реакцию среды или ее pH.

Значительно условнее расшифровка химического состава карбонатов, находящихся в растворе. С современной точки зрения в водном растворе, как указывалось в части первой в главе I, реально существуют не молекулы, а ионы, причем между всеми анионами и всеми катионами раствора могут возникать временные комбинации. При полной несомненности этого представления все же остается фактом, что при выпаривании раствора в осадок переходят отнюдь не любые соли, а лишь некоторые, причем состав их строго определяется растворимостью солей.

При выпаривании обычных природных вод первыми выпадают карбонаты щелочноземельных металлов и, в частности, $CaCO_3$ как наименее растворимая соль, позже сульфат Ca (частью и Na) и еще позже NaCl и последними — комплексные сульфатно-хлоридные соединения K и Mg. Имея в виду этот примерный порядок выпадения (и значит растворимости) солей, можно по наличному количеству анионов и катионов вычислить отвечающие им массы $CaCO_3$, $CaSO_4$ и других солей, находящихся в растворе. Методика вычисления проста. Все весовые количества $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, CO_3'', Cl', SO_4'' переводят в миллиграмм-эквивалентную форму, что достигается делением числа миллиграммов на величину миллиэквивалента для каждого иона. Полученные значения мг-эквивалентов объединяют затем в солевые комплексы, идя от более растворимых к менее растворимым. Например: $Na^{\cdot}$ объединяется с Cl'; избыток $Na^{\cdot}$ с SO_4''; остаток SO_4'' с $Mg^{\cdot\cdot}$; остаток $Mg^{\cdot\cdot}$ с CO_3''; остаток CO_3'' с $Ca^{\cdot\cdot}$. Тот же результат получится, если идти в прямо противоположном направлении от $Ca^{\cdot\cdot}$, который надлежит в этом случае сопоставлять с CO_3'', к $Na^{\cdot}$, для которого обычно остается Cl с некоторой долей SO_4''. При неполных анализах, где определены лишь CO_3'', SO_4'', Cl', $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, этот обратный ход расчета особенно удобен практически. Обычно при таких вычислениях бывают некоторые неувязки, заключающиеся в избытке одних ионов и в недостатке других. Причина неувязок коренится в неточностях первичных цифр, даваемых анализом. Величина неувязок может служить одним из способов проверки самого анализа. У правильно сделанного анализа неувязки не выходят за пределы 1 мг-экв.

Указанные расчеты, как видим, условны, в том смысле, что вычисляемых молекул, как таковых, в растворе нет, но в то же время они весьма существенны, ибо предуказывают, какие соли могут быть получены и действительно получаются из раствора при его изотермическом испарении. Применяя расчет, можно глубже проникнуть в геохимию природных вод, разобраться в их типах, существе происходящих в них процессов и

в составе донных осадков водоемов. В дальнейшем изложении поэтому мы будем часто прибегать к расчетам молекулярного состава вод, понимая его не в буквальном, а в описанном выше условном смысле.

Вычисляя связи CO_3'' с катионами в разных водоемах, мы в одних случаях получаем, что CO_3'' способен насытить лишь часть $Ca^{..}$, тогда как остальные ионы его насыщаются уже SO_4''; в других водах CO_3'' насыщает весь кальций и некоторую долю магния; наконец, в некоторых водах CO_3'' насыщает весь $Ca^{..}$, весь магний и часть щелочей (Na + K).

Таким образом, химическая структура щелочного резерва в разных водах существенно различна: она наиболее проста в первом случае, наиболее сложна в последнем. В дальнейшем щелочной резерв сложного состава с $CaCO_3$, $MgCO_3$ и Na_2CO_3 мы будем называть карбонатностью п е р в о г о к л а с с а; щелочной резерв, представленный $CaCO_3$ и $MgCO_3$,— карбонатностью в т о р о г о к л а с с а; щелочной резерв только из $CaCO_3$ — карбонатностью т р е т ь е г о к л а с с а.

Что касается оценки степени насыщенности природного раствора каким-либо карбонатом, то эта задача наиболее трудна и в настоящее время может быть решена лишь частично, главным образом для $CaCO_3$.

Для пресных речных вод, нас сейчас интересующих, анализ насыщенности их $CaCO_3$ легко может быть проведен, пользуясь таблицами, вычисленными Пиа (1933, 1), на основании данных Джонстона и Вилльямсона (1916, 2) и др. Необходимой предпосылкой для таких расчетов является знание концентрации свободной CO_2 в мг/л (или $см^3$/л) и температуры воды, а также массы $Ca^{..}$ и CO_3'' (для вод с карбонатностью I и II класса достаточно только Ca).

2. Карбонатный режим р. Волги и ее географических аналогов

Характеристику карбонатного режима главнейших речных артерий удобно начинать с анализа р. Волги, по бассейну которой, благодаря работам советских гидрохимиков, в настоящее время накопилось много интересных материалов, частично сведенных в табл. 40, 41, 42.

Табл. 40, 41 и 42 показывают несколько весьма характерных сдвигов в карбонатном режиме речного потока по мере перехода воды от верховьев к нижнему течению реки.

Прежде всего бросается в глаза, что, несмотря на заметное возрастание общей солености волжской воды со 120 до 184 мг/л, никакого роста щелочного резерва не происходит. Напротив, он показывает даже некоторое — правда, чрезвычайно незначительное — снижение: от 70—75 мг/л в верховьях до 67—68 мг/л в низовьях. Более резкие изменения происходят в химической структуре щелочного резерва, т. е. в соотношениях CO_3

Химический состав воды р. Волги, в мг/л

Пункт и срок наблюдения	Ca	Mg	CO_3	SO_4
Выше устья р. Шоши, 1914—1915 гг.	36,18	9,0	70,0	3,7
У Савелова, 1914—1915 гг.	42,2	10,8	75,0	5,3
У Саратова, 1925 г.	49,5	10,4	68,0	54
У Сталинграда, 1911 г.	50,30	11,5	66,9	75,4(?)
У Астрахани, 1911 г.	46,33	8,8	68,0	51

с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. В верхнем течении CO_3 целиком насыщает Са, давая 90—105 мг/л $CaCO_3$, и, кроме того, связывает значительную часть магния, давая 16,8—22,26 мг/л $MgCO_3$. В низовьях имеющееся в наличии количество CO_3 способно связать лишь часть Са. Остаток этого катиона и весь магний связываются с SO_4. Эти своеобразные изменения приводят к тому, что концентрация $CaCO_3$ растет до 113 мг/л. Наоборот, $MgCO_3$ выпадает из состава солей, замещаясь $MgSO_4$, и появляется $CaSO_4$. Иными словами, вода изменяет класс карбонатности, переходя из второго класса в третий.

В верховьях Волги в зимний период (при ледоставе) содержание CO_2 достигает очень больших значений, поднимаясь до 11,0—14,7—17 мг/л. В среднем для всего холодного периода оно составляет у с. Мигалова 8,5 мг/л, а у с. Прислон 8,7 мг/л. Летом концентрация CO_2, в связи с повышением температуры и деятельностью фитопланктона, естественно, падает. Но все же, как показывают данные по притокам верхней Волги (табл. 41) и единичные определения в самой Волге (15.V у г. Савелова и 27.VII выше устья р. Сози), оно, повидимому, не доходит до нуля, а держится на уровне минимум 1—3 мг/л. Лишь в отдельные краткие промежутки времени среди дня, под влиянием интенсивного фотосинтеза, свободная CO_2 истребляется целиком.

В низовьях Волги картина совершенно иная. Зимой, в период ледостава, содержание свободной CO_2 в воде значительно и в феврале — марте достигает 11,6—13,0 мг/л. Все же в среднем за холодный период оно значительно меньше, чем на севере, и составляет всего 4 мг/л. «После вскрытия ледяного покрова,— пишет В. П. Радищев (1930),— содержание свободной CO_2 в воде начинает уменьшаться, так как благодаря ничтожному парциальному давлению углекислоты в атмосфере растворимость ее оказывается меньше имеющейся налицо концентрации... Это уменьшение содержания углекислоты происходит весьма постепенно в течение второй половины марта и почти всего апреля. Весь май и половину июня (период высокой воды) найденные количества углекислоты колеблются в пределах 1 $см^3$, т. е. содержание газа, вероятно, определяется наличными условиями его растворимости. В конце июня свободная углекислота исчезает, и с 29 июня (с этого времени начинается усиленное развитие планктона) волжская вода начинает уже окрашиваться от прибавления фенолфталеина в розовый цвет. Потребляемое водорослями количество полусвязанной углекислоты из бикарбонатов кальция и магния (отрицательная углекислота) мало-помалу возрастает в течение всего июля и августа. В конце августа и в сентябре недохваток углекислоты достигает своего высшего значения в году (3,2—3,5 мг/л)... [Обратное] понижение концентрации отрицательной углекислоты происходит в течение всего октября. В ноябре волжская вода уже едва окрашивается в присутствии фенолфталеина, причем окрашивание исчезает от прибавления 1—2

Таблица 40

(по круглогодичным данным С. А. Озерова, В. П. Радищева и др.)

Cl	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	NaCl	Σ солей	Избыток (+) или недостаток (−) SO_4 для связывания (в мг-экв.)
1,7	90	22,26	4,80	—	3,0	120	−0,14
1,7	105	16,8	26,88	—	30	135	−0,37
8,5	113	—	51,0	16,32	14,04	190,4	+0,11
13,9 (?)	111,5	—	56,4	18,64	23,3	218	—
10,6	113	—	44,20	4,08	17,55	184	+0,26

Таблица 41

Содержание свободной углекислоты и pH волжской воды в верховье и в нижнем течении

(по данным С. А. Озерова, В. П. Радищева, Б. А. Скопинцева и др.)

Пункт и срок наблюдения	pH	Свободная CO_2 в мг/г	Примечание
У Савелова, 15.V 1914 . . .	—	3,8	Среднее содержание CO_2 за холодный период времени равно 8,5 мг/л. Несколько ниже по Волге содержание CO_2 в 1932 г. равнялось 8 мг/л.
Выше р. Сози (середина русла), 25.VII 1933	7,94	3,8	
У с. Мигалова, 27.VII 1931 .	7,77	8,8	
Там же, 5.V 1931	7,74	3,3	
» » 20.XII 1931	7,67	8,6	
» » 20.I 1932	7,61	10,0	
» » 27.II 1932	7,56	14,7	
» » 10.IV 1932	7,71	5,4	
За промежуток времени с 11.VI по 31.X 1932	8,23—8,6	Не опред.	
У Саратова, январь 1925 . . .	—	1,2—6,0	
Там же, февраль 1925 . . .	7,3	6,0—11,6	
» » март 1925 . . .	7,9	11,6—13,6—9,9	
» » апрель 1925 . . .	7,5	8,7—1,5	
» » май 1925 . . .	—	1,0—1,5—1,0	
» » июнь 1925 . . .	8,0	1,2 до (—1,0)	
» » июль 1925 . . .	—	1,0 до (—2,2)	
» » август 1925 . . .	8,7	—1,9 до (—3,3)	
» » сентябрь 1925 . . .	—	—3,2 до (—5,2)	
» » октябрь 1925 . . .	—	—2,6 до (—0,6)	
» » ноябрь 1925 . . .	—	—0,5 до (—0,5)	
» » декабрь 1925 . . .	7,6	0—0,5	
» » январь 1926 . . .	7,8	1,2—4,4	
Среднее за год	—	2	
» » холодное время .	—	4	

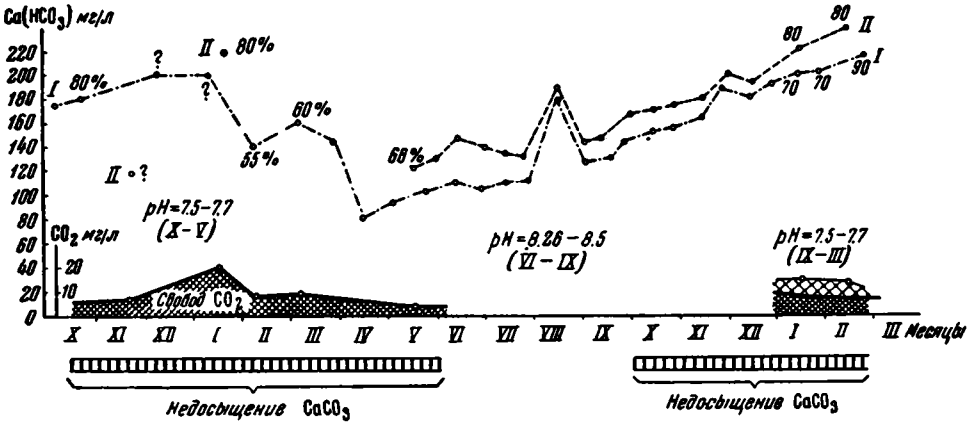
капель раствора децинормальной соляной кислоты. В декабре уже можно считать недохваток углекислоты исчезнувшим». В целом, в течение теплой части года нижневолжская вода еще отчетливее, чем в холодный период, отличается от верхневолжской своим дефицитом свободной CO_2.

При наличии данных о концентрации CO_2, температуре, содержании $Ca^{\cdot\cdot}$ и щелочном резерве можно, как указывалось выше, путем расчета выяснить, находится ли растворенный $CaCO_3$ в состоянии недосыщения или пересыщения, что важно для условий миграции этого соединения в реке. Такого рода работа была проделана автором для двух точек: верховой (несколько ниже г. Калинина) и низовой (у г. Саратова). Результаты расчетов изображены графически.

Из разбора калининской схемы (фиг. 40) видно, что в зимнее время вода явно недосыщена $CaCO_3$, наличная масса которого составляет всего 70—80% необходимой для насыщения. Летом, в моменты, когда CO_2 падает до нуля, несомненно достигается насыщение и даже пересыщение углекальциевой солью. Но при наличии всего 1 мг/л CO_2 наступает уже только насыщение, а при 2 мг/л — отчетливое недосыщение. И поскольку летние концентрации CO_2 (свободной) обычно находятся здесь в пределах 1—3 мг/л, следует считать, что верхневолжская вода и летом остается обычно недосыщенной $CaCO_3$. То же наблюдается и в Москва-реке (фиг. 41).

У Саратова картина существенно меняется. Как видно из фиг. 42, стадия недосыщения воды углекислым кальцием характерна лишь для очень ограниченного промежутка времени, охватывающего вторую половину февраля, март и половину апреля, причем и в это время недосы-

щение очень незначительно (0—5%). Затем наступает насыщение (период паводка), а с июня — резкое пересыщение, достигающее днем 8—13-кратного размера (ночью, в связи с понижением температуры и отдачей CO_2 в воздух, оно, конечно, меньше). Это продолжается большую часть года,



Фиг. 40. Годичный цикл карбонатов в верхнем течении р. Волги (по данным С. А. Озерова).

I — выше впадения р. Шоши; *II* — у с. Савелова; 60—70% — процент насыщения воды $CaCO_3$.

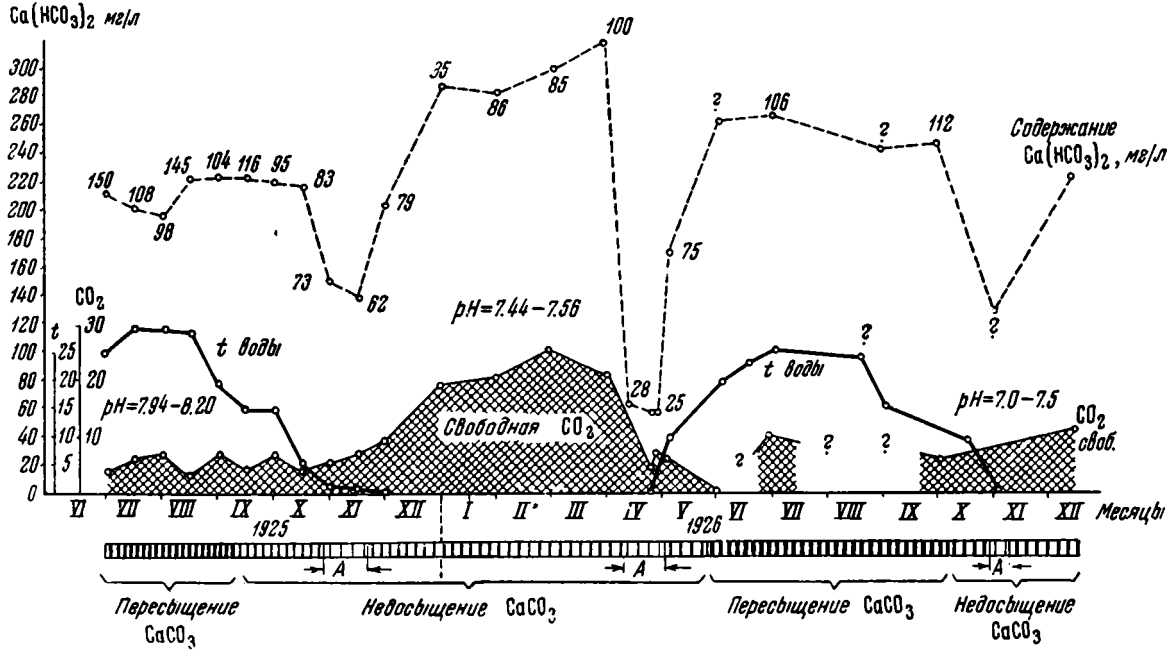
до новой зимы. В целом за год нижневолжскую воду, в отличие от верхневолжской, следует рассматривать как насыщенную и даже пересыщенную $CaCO_3$.

Таблица 42

Свободная углекислота и pH притоков Верхней Волги в летние месяцы

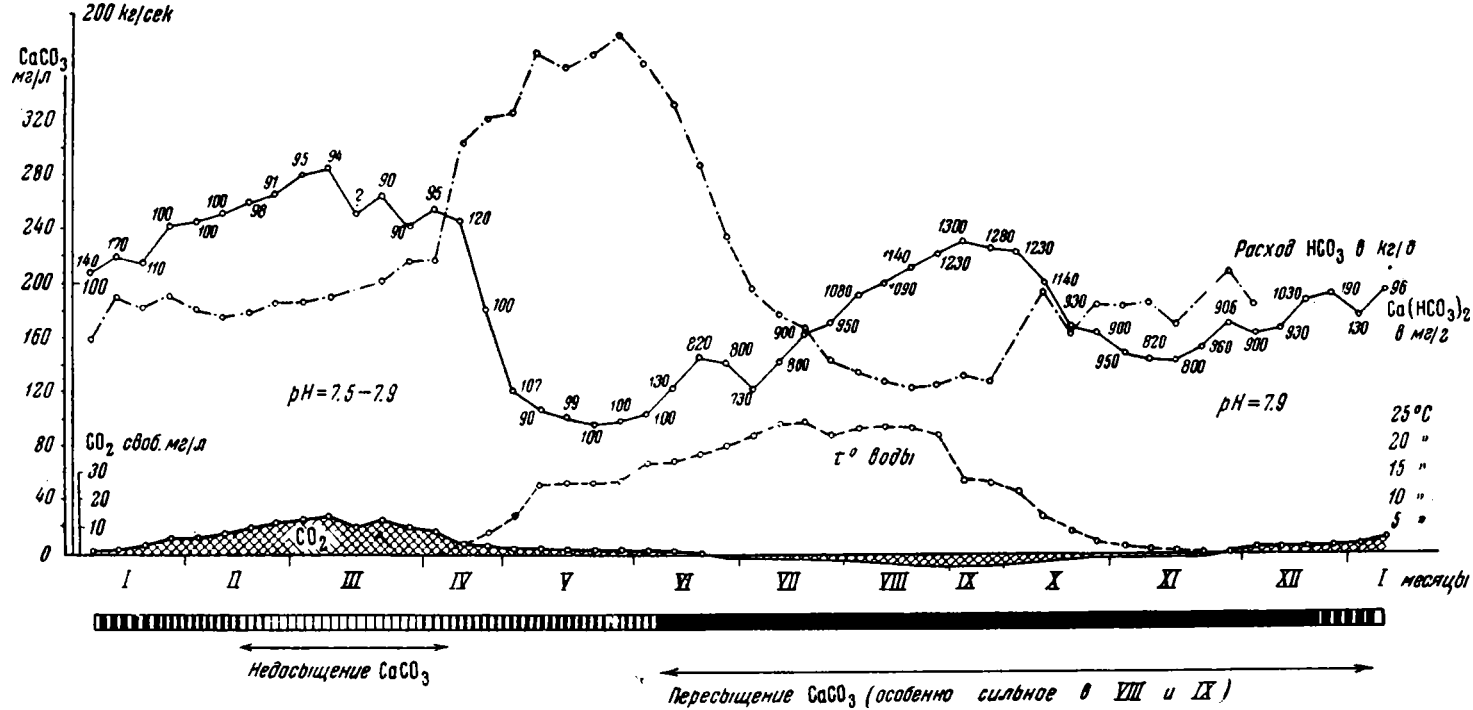
(по данным С. В. Бруевича, В. А. Скопинцева, Драчева и др.)

Пункт и срок наблюдения	pH	Свободная CO_2 в мг/л
Река Дубна у с. Никольского, 22.VI 1934	7,84	6,1
» » перед плотиной у с. Тарусова, 23.VI 1934	7,83	6,4
» » ниже с. Ногайцева, 26.VI 1934	8,15	3,0
Река Сестра, г. Клин (из пруда)	8,48	0,0
» » у плотины Назимовской мельницы	8,48	0,0
Река Яхрома, у ж.-д. моста, 27.VII 1934	8,19	5,2
» » у с. Кромино, 29.VII 1934	8,23	4,7
» » против Яхроминской фабрики, 21.VII 1934	8,00	7,4
» » с. Елизаветино, 22.VII 1934	8,00	7,4
» » ниже г. Дмитрова, 21.VII 1934	8,14	5,2
Река Икша, выше гвоздильного завода, перед впадением р. Каменки, 13.VII 1934	7,72	15,8
Река Икша, ниже гвоздильного завода, 13.VII 1934	7,74	15,3
» » ниже с. Шукалова, 13.VII 1934	8,22	5,2
Река Москва, у Каменного моста в г. Москве, 30.VI 1925	8,20	3,85
Там же, 15.VII 1925	7,94	5,9
» » 1.VIII 1925	7,94	6,6
» » 15 VIII 1925	8,25	2,8
» » 1.IX 1925	7,94	6,6
» » 15.IX 1925	8,16	4,4
» » 1.IV 1926	7,56	21,4
» » 6.V 1926	7,56	6,6
» » 2.VI 1926	8,30	0,0
» » 2.VII 1926	7,77	10,4
» » 25.IV 1926	6,99	7,4



Фиг. 41. Годичный цикл карбонатов в Москве-реке (по данным С. В. Бруевича).

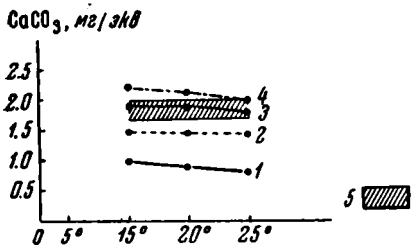
A — наличие агрессивной CO_2. Цифры над кривой $Ca(HCO_3)_2$ показывают процент насыщения.



Фиг. 42. Годичный цикл карбонатов в нижнем течении р. Волги у Саратова
(по данным В. П. Радищева)

Цифры над кривой $Ca(HCO_3)_2$ дают процент насыщения воды карбонатом кальция в данной точке кривой.

Таким образом, в состоянии карбоната кальция в волжской воде происходит чрезвычайно интересное и существенное изменение. Где-то в промежутке между Калининым и Саратовом $CaCO_3$ в теплый период года переходит из состояния недосыщения в промежуточную стадию насыщения, а затем и в стадию пересыщения. В целом за год нижневолжская вода пересыщена $CaCO_3$, особенно резко летом. Что касается причины такого перехода, то она заключается, главным образом, в постепенной потере свободной CO_2 вниз по реке, из-за повышения средней температуры воды и увеличения длительности теплого периода года.



Фиг. 43. Насыщение углекислым кальцием речной воды при различных температурах.

1—углекислота воды в равновесии с углекислотой атмосферы ($pCO_2 = 3 \cdot 10^{-4}$); *2* — углекислота воды равняется 1 мг/л ($pCO_2 = 5-6,\ 6 \cdot 10^{-4}$); *3* — $CO_2 = 2$ мг/л ($pCO_2 = 10-13 \cdot 10^{-4}$); *4* — $CO_2 = 3$ мг/л ($pCO_2 = 15-20 \cdot 10^{-4}$); *5* — действительно наблюденные концентрации $CaCO_3$ в реках первой группы в мг-экв. на литр.

Было бы чрезвычайно интересно выполнить аналогичный анализ карбонатного режима других рек, текущих из области влажного климата в засушливый, как например: Дон, Днепр, Рона, Нил, Миссисипи, Аму-Дарья, Сыр-Дарья [1] и др. К сожалению, сделать это в полной мере не удастся, так как для этого нехватает исходных данных. Все же кое-что сделать в этом отношении возможно.

В табл. 43 приведены анализы воды некоторых из перечисленных рек в их низовьях.

Для оценки состояния карбонатного раствора в низовьях мной построена расчетная диаграмма (фиг. 43). Так как растворимость $CaCO_3$ зависит от температуры и CO_2, то для расчета взяты температуры 15, 20 и 25° и для каждой из них рассчитано насыщение углекальциевой солью: 1) при количестве CO_2, находящемся в равновесии с воздухом (кривая *1*), 2) при содержании CO_2 в 1 мг/л ($pCO_2 = 5-6{,}6 \cdot 10^{-4}$ атм.), в 2 мг/л ($pCO_2 = 10-13 \cdot 10^{-4}$ атм.) и в 3 мг/л ($pCO_2 = 15-20 \cdot 10^{-4}$ атм.). Из диаграммы видно, что при равновесии CO_2 воды с углекислотой воздуха $CaCO_3$ в речной воде резко пересыщает раствор. То же имеет место и при содержании CO_2 в воде, равном 1 мг/л. Лишь когда содержание CO_2 поднимается до 2 мг/л, наступает насыщение, а при 3 мг/л углекальциевая

Таблица 43

Химический состав воды некоторых рек, текущих частично по засушливой зоне, в мг/л

Пункт наблюдения	Соленость	CO_3	SO_4	Cl	Ca	Mg	$CaCO_3$	$MgCO_3$
Днепр (среднее за 2 года), низовье	181	80,92	14,52	8,41	40,95	8,27	102,10	27,44
Днестр, низовье	197	64,04	46,53	17,59	49,74	10,50	125,0	36,12
Дунай у Будапешта	181	73,99	20,67	2,11	40,44	10,53	101,00	36,75
Нил, нижнее течение (круглогодичные наблюдения) .	168	61,32	29,30	7,51	33,77	6,74	85	14,28
Рона в нижнем течении . .	170	62,17	45,37	1,21	44,29	6,22	104,0	—
Миссисипи у Нового Орлеана	166	58,07	25,51	10,34	34,04	8,93	85,0	9,6

[1] Верховья Сыр-Дарьи и Аму-Дарьи располагаются среди гор, в зоне обильного увлажнения.

соль уже недосыщает речную воду. Но такие высокие концентрации CO_2 в реках засушливой части летом при 20—25°, как показывает пример Волги, Дона, Днепра, практически не встречаются. Углекислота речной воды либо находится в равновесии с воздухом, либо даже не достигает этого равновесия (недосыщает воду). Отсюда следует, что $CaCO_3$ в низовьях рассматриваемой группы рек в течение теплого периода, составляющего бóльшую часть года, находится в состоянии более или менее резкого пересыщения. Иными словами, Дон, Днепр, Рона, Нил, Миссисипи, Днестр, а также Аму-Дарья, Сыр-Дарья, р. Или и др. действительно образуют с Волгой естественную гидрохимическую группу. Характерная черта этой группы состоит в том, что $CaCO_3$, переносимый реками, по мере перехода от верховьев к низовьям, постепенно достигает насыщения и пересыщения, и в низовьях рек создаются возможности химической садки кальцита. В связи с этим взвешенные наносы и аллювий разбираемой группы рек отличаются (по крайней мере, в низовьях) заметной карбонатностью, как это видно в табл. 44.

Таблица 44

Карбонатность взвешенных наносов и аллювия рек

№ п/п.	Место взятия осадка	% $CaCO_3$
1	Днепр у Херсона, взвешенные наносы	2,32
2	Днепр у Днепропетровска, аллювий	3,31
3	Там же, аллювий	3,27
4	» » »	2,44
5	Дон у Ростова, взвешенные наносы	6,14
6	Аму-Дарья, устье » »	16,06
7	Сыр-Дарья » » »	21,13
8	Или » » »	16,06
9	Барскаун, приток Иссык-Куля, взвешенные наносы	19,93
10	Чон-Кызыл-су, то же	7,44
11	Джорганак, то же	11,83
12	Аракс, взвешенные наносы	18,4
13	Кура » »	15,2
14	Волга, устье, муть	2
15	Белый Яр, наилок на пойме	1
16	Остров против Белого Яра, то же	0,18
17	Белый Яр, то же	0,91
18	Белый Яр » »	0,46
19	Ниже с. Аннино, наилок на пойме	3,22
20	Там же » » »	0,82
21	» » » » »	3,31
22	» » » » »	2,45
23	Волга, муть у Саратова	6,21
24	Там же, фракц. $< 0{,}01\%$ в мути	38,99

Генезис карбонатов в данном случае сложный. Большая часть их представляет собою, вероятно, обломочный $CaCO_3$, полученный рекою при размывании ею своих берегов и при смыве почвенных горизонтов дождевой и снеговой водой. Дело в том, что почвенный покров засушливых районов всегда содержит значительную массу карбонатного материала, и за счет смыва этого покрова и формируется главная масса $CaCO_3$ взвешенных наносов и речного аллювия. Но какая-то, пусть и очень небольшая, часть $CaCO_3$, вероятно, возникает в русле хемогенно — в условиях пересыщения воды углекальциевой солью и наличия зародышевых центров кальцита (обломочный кальцит). Только благодаря пересыщению воды $CaCO_3$ обломочный кальцит, попавший в русло из почвенного покрова

(и из коренных пород), может длительно удерживаться в реке и быть устойчивым компонентом твердого речного стока и речного аллювия.

Существенно добавить, что в составе карбонатов, переносимых в виде мути, имеются не только кальцит, но и магнезиальные карбонаты, повидимому, доломит. Количества их можно видеть из табл. 45, как бы дополняющей предыдущую табл. 44.

Таблица 45

Состав карбонатов в речных взвесях в %

№ п/п.	Место взятия образца	$CaCO_3$	$MgCO_3$
1	Сыр-Дарья у Чиназ	25,20	1,78
2	» у Ленинабада	24,70	0,63
3	» у Казалинска	22,28	0,78
4	» у Кзыл-Орды	22,25	1,93
5	» у Чиназ	22,64	1,05
6	» у Туркестана	21,99	1,28
7	» у Яны-Кургана	22,04	1,09
8	Аму-Дарья у Чарджоу	19,38	0,53
9	Арысь, фракц. 0,01 мм	35,60	1,72
10	Или, устье	19,86	0,52
11	Лепса, устье	13,01	0,08
12	Барскаун, приток Иссык-Куля	16,25	3,68
13	Чон-Кызыл-су, приток Иссык-Куля	6,94	0,48
14	Джорганак » » »	11,83	Нет

3. Карбонатный режим р. Оби и других северных рек

Совершенно иной карбонатный режим характерен для рек, которые текут меридионально, но направлены с юга на север и, таким образом, целиком умещаются в пределах влажной зоны, впадая в океан нередко в Приполярье. Типичными представителями таких рек являются наши огромные сибирские артерии — Обь, Енисей, Лена, Яна, Индигирка, Колыма; в Европейской части Союза — Северная Двина, Мезень, Печора; в Северной Америке — Мэкензи. К той же категории должны быть причислены и более мелкие, иногда почти широтно ориентированные реки, как Юкон, Пясина, Хатанга, Нева, также целиком лежащие в пределах влажной зоны.

Орографически некоторые из таких рек протекают вдоль плоских, резко заболоченных пространств (Обь с притоками), другие — в условиях достаточно расчлененного рельефа. Поэтому и общий гидрохимический облик северных рек значительно варьирует, хотя основные черты карбонатного режима у них остаются общими.

Изучение этого режима удобно начинать с р. Оби и ее притоков, по которым, благодаря работам Сибирской рыбохозяйственной станции, проведенным в 1926—1928 гг., мы располагаем круглогодичным циклом и серией разрозненных единичных анализов.

В табл. 46 и на фиг. 44 приведен годичный цикл карбонатов р. Оби по среднемесячным данным наблюдательного пункта у устья р. Васюгана.

Рассмотрение этих материалов вскрывает ряд интересных фактов. Общее содержание $CaCO_3$ в среднем течении р. Оби довольно значительно. Оно колеблется от 42,59 мг/л (в июне) до 129,39 мг/л (в марте) и в общем близко к тому, что наблюдается в реках разобранной выше группы первой. Гораздо резче выражены отличия в степени насыщения воды карбонатом кальция. Круглый год $CaCO_3$ находится в состоянии резкого недосыщения

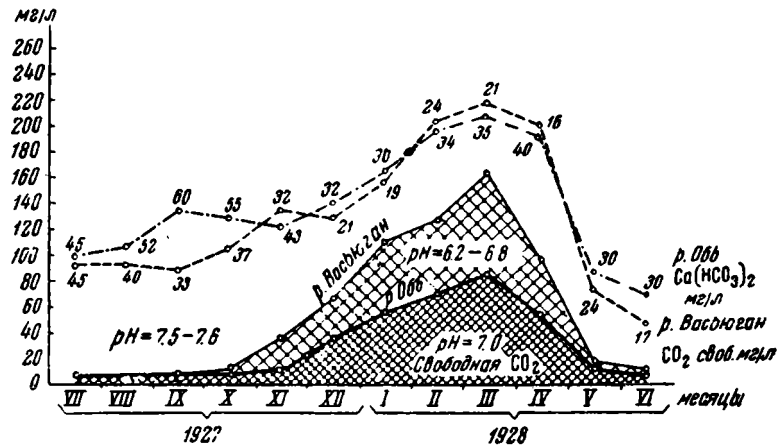
Таблица 46

Карбонатный режим р. Оби в 1927—1928 гг.

(по Юданову)

Дата	pH	T °C	Свободная CO_2 в мг/л	CaO в мг/л	MgO в мг/л	Фиксированная CO_2 в мг/л	$CaCO_3$ мг/л	Процент насыщения $CaCO_3$
VII 1927	—	19	5,35	34,06	2,06	59,78	60,63	45
VIII 1927	—	18	4,40	36,75	1,64	62,48	65,41	52
IX 1927	7,6	14	6,53	45,44	2,75	78,76	80,88	60
X 1927	7,8	4,7	6,86	43,81	2,46	80,35	77,98	65
XI 1927	7,5	0	11,23	41,28	2,30	73,83	73,48	43
XII 1927	6,7	0	35,17	47,74	2,97	85,74	84,98	32
I 1928	7,0	0	57,82	56,20	3,15	102,19	100,03	30
II 1928	7,0	0	68,65	66,91	3,5	118,14	119,09	34
III 1928	7,0	0	82,13	72,29	1,56	123,36	129,39	35
IV 1928	7,0	0	52,28	65,82	1,20	108,43	117,16	40
V 1928	7,2	4,4	10,55	29,45	1,29	52,10	52,42	30
VI 1928	7,4	15,5	7,12	23,93	1,29	43,78	42,59	30

речной воды; и даже летом, когда в реках первой группы всегда (в низовьях во всяком случае) наблюдается пересыщение, в Оби содержание $CaCO_3$



Фиг. 44. Годичный цикл карбонатов в среднем течении р. Оби близ устья р. Васюган
(по данным В. И. Юданова).
Цифры под кривыми показывают процент насыщения $Ca(HCO_3)_2$.

составляет лишь 45—60% количества, потребного для насыщенного раствора. Зимою же насыщение падает до 30—35%. Такое состояние $CaCO_3$ в воде р. Оби объясняется, помимо общего пониженного количества $CaCO_3$, также пониженной средней температурой года и, в особенности, обилием свободной CO_2. Содержание последней и летом и зимой многократно превышает количества, характерные для рек первой группы, и, по данным Юданова, приводит к постоянному наличию агрессивной углекислоты, которая, как мы знаем, присутствует лишь изредка в воде рек волжской группы.[1] Источником громадного количества CO_2 в данном случае являются

[1] Другим следствием обилия CO_2 является пониженный pH р. Оби. Для ее притока р. Васюган pH с сентября 1927 г. по май 1928 г. колебался от 6,8 до 6,2, т. е. река имела явственно кислую воду.

грунтовые воды огромного заболоченного пространства, которое Обь прорезает своим средним и нижним течением, начиная от р. Кеть.

Своеобразную черту р. Оби представляет также сложное строение ее щелочного резерва. Как можно убедиться из табл. 46, щелочной резерв не только связывает все наличное количество $Ca^{"}$, но и весь магний, и остается еще более или менее значительное количество его, которое необходимо отнести к щелочам. Если только во всех этих определениях нет какой-либо систематической ошибки (в частности, метод определения $Ca^{"}$ был очень несовершенный), то это значит, что карбонатность Оби на всем ее течении относится к первому классу,— факт исключительно интересный и неизвестный (в таком объеме) для разобранной выше волжской группы рек.[1]

Судя по данным экспедиции 1927 г. (А. Ф. Петров), те же черты характеризуют и все притоки р. Оби, причем в них содержание свободной CO_2 еще выше, чем для Оби, а процент насыщения $CaCO_3$ соответственно еще ниже.

Карбонатный режим северных рек, текущих по территории с расчлененным рельефом, несколько иной. Для характеристики его интересны данные о рр. Пясине и Ангаре (табл. 47).

Таблица 47

Карбонатный режим рр. Пясины и Ангары

Пункт наблюдения	T °C	Свободная CO_2 в мг/л	CaO в мг/л	MgO в мг/л	HCO_3' в мг/л	pH	Процент насыщения $CaCO_3$	Дата
Пясина, верховье	6,35	1,8	—	—	—	7,38	—	Август 1932
Агапа, приток Пясины	6,2	1,8	—	—	—	7,35	—	
Янгода » » . .	6,8	2,8	25,0	7,6	—	7,50	41	
Пясина, среднее течение .	6,7	2,5	10,4	4,3	—	7,25	17	
Пура, приток Пясины . .	5,2	2,8	10,2	7,6	—	7,42	17	
Пясина, низовье	4,8	—	11,0	7,2	—	—	—	
Ангара, середина реки, у Усть-Балея	7,50	2,07	23,0	3,24	68,27	7,90	41	С 19.VII по 22.VII
Ниже впадения р. Белой	9,38	2,90	25,4	2,70	69,56	7,90	41	
Ниже дер. Шивера	13,75	2,53	26,4	2,59	72,12	7,90	43	
Против с. Суворовского .	16,30	1,38	27,0	3,56	72,54	8,75	58	
Против Б. Мамыря . . .	16,50	1,84	26,2	3,24	71,00	8,10	53	
Иркут	—	2,76	25	2,70	68,70	7,45	—	
Китой	16,7	3,91	27	3,56	84,48	8,0	41	
Белая	—	2,85	22	3,78	58,9	7,7	—	

Из сравнения табл. 46 и 47 видно, что Пясина и Ангара с притоками содержат значительно меньше карбоната кальция, чем система р. Оби. Но в то же время они гораздо беднее и свободной углекислотой. Оба эти обстоятельства, противоположно влияющие на состояние насыщения воды углекальциевой солью, в какой-то степени балансируются, и в итоге насыщение воды $CaCO_3$ в обеих реках остается почти таким же низким, как у р. Оби. Иными словами, углекислый кальций в северных реках, дренирующих районы с расчлененным рельефом, остается в состоянии

[1] Нужно напомнить, что по крайней мере часть SiO_2 в водах рек, возможно, связана с Na в Na_2SiO_3. Это значит, по самой сути гидрохимической методики, что часть щелочного резерва, изображаемого как CO_3, в действительности представляет SiO_2. Балансирует ли эта SiO_2 весь избыток CO_3 — остается неизвестным. Нам представляется более вероятным, что не балансирует и что часть CO_3 действительно связана с Na.

такого же резкого недосыщения, как и в реках заболоченных равнин. Стоит отметить, что в Ангаре простое повышение температуры воды с удалением от оз. Байкал (с 7,5 до 16,5°) и одновременная потеря свободной CO_2 (с 2,90 по 1,38—1,84 мг/л) влекут за собой повышение степени насыщенности воды $CaCO_3$ при практически неизменном абсолютном содержании этой соли в растворе. Щелочной резерв воды Ангары (как и оз. Байкал) относится к первому классу.

Несколько отличную картину дают реки Аляски, данные о которых вкратце были сведены Ф. Кларком в 1924 г. (табл. 48).

Таблица 48

Карбонатный режим рек п-ва Аляски, в мг/л

(по Ф. Кларку, 1924)

Пункт наблюдения	CO_3''	SO_4''	Cl'	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$CaCO_3$	Тип карбонатности
Река Юкон у Игля	45,27	10,54	0,40	21,76	4,61	54,0	I
» » ниже Игля	29,67	7,36	Сл.	16,50	3,11	42,0	II
» » низовье	53,72	17,02	0,12	29,74	6,38	72,0	II
Река Тапана, среднее течение . .	53,78	13,26	3,06	31,55	5,00	78,5	II
» » на 5 миль выше устья	52,57	21,17	1,61	30,28	5,13	75,0	II
Река Нижняя у Вальдец	32,93	11,13	3,40	12,48	3,40	31,0	I
» Коппер	59,39	19,75	1,75	35,13	8,01	87,5	II
» Стикин, 15 миль выше с. Врангел	28,06	13,70	1,36	19,17	3,28	48,0	II

Как видим, содержание $CaCO_3$ здесь значительно превосходит концентрацию его в рр. Пясине и Ангаре. Если при этом массы свободной CO_2 остаются прежними, то это должно означать, что углекальциевая соль в системе р. Юкон значительно ближе к насыщению, чем в сибирских реках. Однако и здесь, даже в теплое летнее время, насыщение (а тем более пересыщение) ни в одном случае не достигается. К сожалению, отсутствие прямых данных о свободной CO_2 заставляет ограничиться только этими выводами по аналогии.

Итак, несмотря на наличие значительных местных вариаций в гидрохимии северных рек, касающихся общей массы $CaCO_3$, температуры, концентрации свободной CO_2 и т. д., общая картина карбонатного режима их вырисовывается с полной ясностью.

Реки эти несут растворы углекальциевой соли обычно пониженной концентрации сравнительно с реками волжской группы, причем в течение круглого года (и в холодное и в теплое время) $CaCO_3$ находится в состоянии недосыщения, порой крайне резкого. Характерно, что карбонатность речной воды чаще всего относится к первому классу, реже — ко второму, но в этом случае с очень малым содержанием $MgSO_4$ и большим $MgCO_3$. Вод с карбонатностью третьего класса пока не констатировано. К сожалению, мы не располагаем данными о химическом составе взвешенных наносов северных рек и о составе их аллювия и потому не знаем достоверно, присущи ли им карбонаты и в какой степени. Нужно иметь в виду, однако, что атмосферные воды смывают в северные реки верхние горизонты подзолистых почв, лишенные карбонатов. С другой стороны, резкая недосыщенность речных вод углекислым кальцием, несомненно, ведет к тому, что если бы даже местами в речной поток и подавались обломочные карбонаты, они должны были бы в норме исчезать благодаря растворению

речной водой. Среда северных рек резко неблагоприятна для миграции обломочных карбонатов и потому можно полагать, что в норме они этими реками и не переносятся. Отдельные исключительные случаи, особенно у маленьких рек с быстрым течением, не успевающих поэтому растворять поступающего карбонатного детритуса, конечно возможны. Но они не упраздняют общего правила — об отсутствии у северных рек переноса обломочных карбонатов в сколько-нибудь заметной степени.

4. Карбонатный режим рек тропического влажного климата

Нам остается разобрать карбонатный режим рек последнего типа — дренирующих площади влажного тропического пояса и протекающих целиком в пределах этого пояса. К числу таких рек относятся Амазонка с притоками, Нигер, Конго, Инд и Брамапутра, Меконг, Хуанхе и др. Большинство течет в широтном или субширотном направлении, иногда делая в среднем течении резкий коленообразный изгиб.

Реки тропического пояса представляют особый интерес, так как они принадлежат району с максимальными годовыми осадками и, следовательно, должны выносить очень крупные массы $CaCO_3$.

К сожалению, именно об этой наиболее интересной группе мы обладаем наименьшей информацией — и по числу имеющихся (единичных) анализов и по возможностям их объективной интерпретации и, в сущности, должны базироваться на данных по Южной Америке, собранных (табл. 49) в свое время Кларком (1924).

Таблица 49

Карбонатный режим р. Амазонки и ее притоков, в мг/л

Пункт наблюдения	Соленость	CO_3''	SO_4''	Cl'	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$CaCO_3$	Тип карбонатности
Река Амазонка, между Нарроу и Сантарем	59	20,50	4,34	2,27	10,59	1,51	25,0	I
Река Амазонка у Обидоса .	37	8,93	0,84	2,57	5,43	0,52	13,5	I
» Ксингу, приток Амазонки	45	12,05	4,76	3,13	7,09	0,76	17,5	I
Река Тапайос	38	11,25	2,81	2,19	6,40	1,37	16,0	I—II
» Плата, на 5 миль выше Буэнос-Айреса	91	15,88	6,99	11,46	5,62	3,01	14,0	I—II
Река Парана, нижнее течение	98	17,38	9,93	15,60	7,12	2,72	17,5	I—II
Река Уругвай, у Сальто . .	40	9,69	1,56	2,05	3,93	1,14	9,5	I—II
» Уругвай, выше Фрай Белтос	66	14,25	4,05	3,38	6,61	1,96	16,5	I—II
Река Рио-Негро, выше Мерседес	132	51,61	1,62	5,85	23,52	2,59	58,5	I

Бросаются в глаза крайне низкая минерализация вод Амазонки вообще и ничтожное содержание $CaCO_3$, в частности. Это последнее обстоятельство облегчает решение вопроса о насыщении углекальциевой солью тропических южноамериканских рек. С помощью ранее приведенной диаграммы (фиг. 43) вычисляем, что для насыщения кальцитом воды с температурой 25° при условии равновесия с атмосферной CO_2 требуется 40 мг/л $CaCO_3$. Между тем в Амазонке и ее притоках на литр приходится всего 13,5—25 мг $CaCO_3$. Совершенно ясно, что в этих условиях вода названных рек резко недосыщена $CaCO_3$. Следует также иметь в виду, что поскольку

Амазонка течет по девственному заболоченному лесу и вода ее изобилует органическими веществами, содержание CO_2 должно превосходить массу, соответствующую равновесию с атмосферной углекислотой. Это обстоятельство должно, очевидно, только повышать недосыщение воды кальцитом. По структуре щелочного резерва весь огромный водный бассейн Амазонки относится к первому классу, а отчасти ко второму (в его представителях, богатых $MgCO_3$ и бедных $MgSO_4$).

Можно ли распространять все эти заключения на реки влажных тропиков и субтропиков вообще, остается неизвестным. В порядке рабочей гипотезы, однако, мы вправе сделать такое обобщение, тем более, что, в сущности говоря, ничто пока ему не препятствует.

Что касается выноса обломочных карбонатов, то применительно к тропическим и субтропическим рекам приходится повторить то же, что было сказано выше относительно северных рек. Тропические и субтропические речные артерии представляют собой весьма неблагоприятную среду для миграций обломочных карбонатов и в норме не переносят их совсем. Исключения возможны лишь для небольших рек, дренирующих площади развития карбонатных пород.

5. Об особенностях карбонатного питания водоемов разного физико-географического типа

Посмотрим теперь, как складывается питание карбонатным материалом у водоемов разного физико-географического типа. К сожалению, вопрос этот до сих пор не разбирался в гидрохимической литературе и нам придется поэтому анализировать его самостоятельно. Интенсивность питания карбонатным материалом водоемов определяется двумя факторами: 1) количеством речной (и грунтовой) воды, поступающей ежегодно на единицу площади моря; 2) концентрацией в этой воде карбонатов. Разбирая с этой точки зрения многообразные современные водоемы, можно сгруппировать их в три естественные группы: 1) океанические водоемы; 2) внутриконтинентальные моря, заливы и озера влажных зон; 3) внутриконтинентальные моря, заливы и озера засушливых зон.

Характерную черту океанических водоемов составляют очень скромные размеры питающих их континентальных площадей относительно площадей самих океанов (табл. 50). Так, площадь стока у Тихого океана составляет всего 0,04 территории самого океана, у Индийского она равна 0,1, у Атлантического 0,3 и лишь у Полярного моря 0,97. Принимая, что дебит речного стока в первом приближении определяется его площадью, нужно признать, что на единицу площади океанов в годичном цикле поступает относительно очень небольшая масса речной воды и, значит, небольшая масса транспортируемых ею карбонатов. К этому следует добавить еще, что, как видно из табл. 49, речные артерии, питающие океаны, отличаются обычно пониженным содержанием карбонатов, составляющим от 0,3 до 1,6 мг-экв. на литр. По структуре щелочного резерва они принадлежат ко второму и первому классам карбонатности, т. е. несут в своем составе либо комбинацию из $CaCO_3$ и $MgCO_3$, либо комбинацию из $CaCO_3$, $MgCO_3$ и Na_2CO_3 (плюс Na_2SiO_3?). Как правило, эти воды круглый год находятся в состоянии резкого недосыщения карбонатами, причем даже наиболее трудно растворимый карбонат — $CaCO_3$ — насыщает воду лишь на 20—70% от нормы насыщения. Такой характер речного транспорта карбонатов в океаны не случаен. Речной сток в океаны осуществляется лишь во влажной северной и во влажной тропической зонах; области засушливые практически не питают океанов речной водой и не могут питать его по

Таблица 50

Соотношения площадей акватории и площадей питания у основных типов водоемов

Типы водоемов	L (поверхность водоема) км²	B (площадь питания) км²	$B : L$
I. Океаны			
1. Тихий	179 679 000	6 925 000	0,04
2. Индийский	74 917 000	7 463 000	0,10
3. Атлантический	93 363 000	28 002 000	0,30
4. Сев. Ледовитый	13 100 000	12 003 000	0,97
II. Внутренние моря			
1. Балтийское	400 000	580 000	1,45
2. Средиземное	2 300 000	3 060 000	Около 1,2—1,3
3. Черное	500 000	1 864 000	3,5
4. Каспийское	424 300	1 829 000	4,3
III. Озера			
1. Аральское море	63 900	446 000	7
2. Балхаш	17 300	132 000	8
3. Байкал	31 300	445 000	14,5
4. Женевское (Леман)	581,45	7 975,34	13,72
5. Боденское	475,48	10 922,17	22,97
6. Невшательское	215,81	2 671,38	12,37
7. Маджиоре	211,6	6 562	31,03
8 Фирвальдштедское	113,8	2 238	19,67
9. Цюрихское	88,5	1 828	20,66
10. Бенн	39,3	8 305	211,87
11. С. Мориц	0,78	171,80	220,31
12. Бренет	0,69	901,26	1 306,17

самой сущности своей. Но воды северных и тропических рек, как было показано только-что, как раз и отличаются низким содержанием карбонатов и резким недосыщением ими речной воды.

В условиях недосыщенности речной воды, питающей океаны карбонатами, транспорт реками обломочного кальцита (карбонатов вообще) естественно исключается, либо может осуществляться лишь в исключительных случаях и едва ли в сколько-нибудь больших количествах. Эта приходная статья карбонатного питания здесь практически выпадает из баланса. В некоторой (очень небольшой?) степени обломочный кальцит может поступать благодаря абразии морем своих берегов. В общем же с какой бы стороны ни оценивать приход карбонатов на единицу площади океанов, он оказывается очень небольшим — и по причине малой величины бассейнов речного стока (относительно площади океанов), и по низкой карбонатности стекающих вод, и по исключению из транспорта обломочных (взвешенных) карбонатов.

Питание карбонатами внутриконтинентальных морей, заливов и озер влажных зон (тропической и умеренной) складывается несколько иначе. При изучении табл. 50 бросается в глаза резкое возрастание площади речного (B) стока относительно площади самого водоема (L). Так, у Балтийского моря отношение $B : L$ равно 1,45; у Гудзонова залива свыше 10; у оз. Байкал 14,5; у оз. Боденского 23, у Цюрихского 20,66; у Сарнского 34,5 и т. д. до 220 у крошечного оз. С. Мориц в Швейцарии.

Согласно принципам, изложенным выше, это означает, что питание внутриконтинентальных морей и озер карбонатами на единицу площади гораздо выше, чем у океанов, и обычно в тем большей степени, чем меньше сам водоем; исключения встречаются, но общей картины не меняют.

Имеется, однако, обстоятельство, которое если и не сводит совсем на-нет благоприятное влияние соотношений $B : L$, то во всяком случае резко его ослабляет. Это проточность всех внутриконтинентальных водоемов влажных зон, определяемая самой природой влажной климатической зоны. Благодаря проточности карбонаты ежегодно не только вносятся в озеро, но и в значительной (иногда — главной) массе удаляются из них вытекающей водой, так что за год водоем получает лишь небольшую массу $CaCO_3$, далеко не соответствующую обширности питающей озеро площади речного (и грунтового) дренажа. Заливы (например Гудзонов) и внутриконтинентальные моря влажных зон типа Балтийского моря также являются по существу проточными слабо солеными водоемами, выбрасывающими более или менее крупную долю полученной ими углекальциевой соли в океан. Учесть количественно все эти процессы трудно, но характер влияния их на питание карбонатами внутриконтинентальных морей и заливов совершенно очевиден и бесспорен. Они в значительной мере уничтожают те преимущества в питании этих водоемов карбонатным материалом, которые кроются в повышенных и высоких значениях коэффициента $B : L$. Что касается концентраций карбонатов (в мг/л) в речных водах, стекающих во внутриконтинентальные моря, заливы и озера влажных зон, то они не отличаются сколько-нибудь заметно от концентраций, вносимых в океаны. Названные водоемы также получают воду с низкой карбонатностью, резко ненасыщенную даже $CaCO_3$ и с первым — вторым классом карбонатности; обломочные карбонаты для речного питания внутриконтинентальных водоемов влажных зон также нехарактерны. Только небольшие озера внутри площадей развития карбонатных пород питаются водою второго — третьего класса карбонатности, близкой к насыщению $CaCO_3$ или насыщенной им в течение теплого времени года.

В общем же внутриконтинентальные моря, заливы и озера влажного климата, если и имеют какие-либо преимущества пред океанами в питании их карбонатным материалом (относя это питание к единице площади водоема), то эти преимущества, по-видимому, незначительны.

Существенно иначе складываются обстоятельства у внутриконтинентальных морей, лагун и озер засушливой зоны.

Отношения $B : L$ у них так же, как у предыдущей группы, возрастают с уменьшением размеров бассейна. Так, у Средиземного моря $B : L$ равно 1,2—1,3; у Черного моря 3,5; у Каспия 4,3; у Аральского моря 7; у Балхаша 8; у мелких озер Кулундинской степи свыше 20—30 и т. д. Стало быть и приход речной (и грунтовой) воды на единицу площади водоема с уменьшением размеров бассейна увеличивается. Но озера засушливой зоны непроточны или же, в случае рядового их расположения, кончаются непроточным бассейном. Внутриконтинентальные моря частью, как Аральское море и Каспий, также непроточны, частью же (Черное море, Средиземное море) хотя и соединены с океаном, но сложным взаимодействием: они не только отдают в океан получаемую реками воду, но и получают взамен нее некоторую порцию воды обратным течением, что резко сокращает расход $CaCO_3$. Все эти обстоятельства ведут к тому, что у озер и материковых морей благоприятные соотношения $B : L$ в приходном балансе $CaCO_3$ используются целиком или (в единичных случаях) почти целиком. Мы можем сказать поэтому, что по питанию $CaCO_3$ внутриматериковые моря и особенно озера засушливой зоны

действительно находятся в гораздо более благоприятных условиях сравнительно с ранее разобранными группами. Эти обстоятельства еще усугубляются тем, что реки, питающие бассейны засушливой зоны, обладают гораздо большей концентрацией карбонатных солей, сравнительно с реками влажных зон. Так, волжская вода у Астрахани содержит 2,15 мг-экв./л $CaCO_3$, вода р. Урала 2,6, р. Терека 2,7, р. Сулака 2,06, р. Куры 2,7, р. Дона 4,7, р. Днепра 2,8, р. Сыр-Дарьи 2,63, р. Аму-Дарьи 2,7, р. Или 4,4. Эти цифры в общем в 1,5—2 (и более) раза выше соответствующих цифр для рек, питающих водоемы влажных зон. Щелочной резерв их относится обычно ко второму — третьему классу карбонатности, а вода всегда, в течение круглого года, насыщена $CaCO_3$, а в жаркое время года даже резко им пересыщена. Иными словами, преимущества, вытекающие из благоприятных соотношений $B : L$ дополнительно увеличиваются еще в в 1,5—2 раза благодаря насыщенности воды углекальциевой солью. С последним обстоятельством связывается и еще один благоприятный шанс в карбонатном питании водоемов засушливой зоны. Благодаря насыщению воды $CaCO_3$, карбонаты начинают перемещаться в речном потоке не только в растворенном виде, но также и в обломочной форме (тонкая взвесь смытого с водоразделов карбонатного материала + химически осажденного $CaCO_3$), составляя (как видно из табл. 44) от 2 до 25% массы взвешенных наносов.

Зная дебит воды, получаемый некоторыми водоемами, приход взвешенных наносов, ионный состав воды, можно было вычислить примерно соотношения между массами обломочного и ионно-растворенного карбоната кальция, поступающими в эти водоемы. Полученные цифры сведены в табл. 51.

Таблица 51

Соотношения $\frac{CaCO_3 \text{ взвеш.}}{CaCO_3 \text{ раств.}}$ в % у некоторых водоемов засушливой зоны

(в среднем за год)

Водоемы	$CaCO_3$ растворенный	$CaCO_3$ взвешенный
Черное море	>70	<30 (около 15—20%)
Каспийское море (по С. В. Бруевичу) . .	70	30
Аральское море (по Н. Г. Бродской) . .	Около 35	Около 65
Озеро Балхаш (по Д. Г. Сапожникову) .	70	30

Как видим, обломочный кальцит, как правило, составляет больше 30% от общей массы вносимого реками карбоната кальция, но иногда он становится его главной формой, как, например, у Аральского моря. Во всяком случае это заметная приходная статья, благоприятно сказывающаяся на балансе кальция в водоемах засушливой зоны.

Резюмируя изложенное, можно сказать, что питание карбонатным материалом у разных водоемов действительно складывается весьма индивидуально. В наиболее неблагоприятных условиях находятся в этом отношении океанические бассейны, особенно такие колоссальные, как Тихий океан. Почти в том же, или несколько лучшем, положении находятся внутриматериковые моря и озера влажной зоны, ибо очень благоприятное соотношение $B : L$ у них парализуется почти нацело их проточностью. Резко улучшено питание карбонатным материалом у внутренних морей

засушливой полосы и особенно у озер засушливой зоны, ибо у них благоприятное отношение $B : L$ комбинируется с непроточностью, высокой карбонатностью стекающих вод и состоянием пересыщения воды углекальциевой солью. Водоемы засушливой зоны самой физико-географической обстановкой предназначены к накоплению карбонатных осадков.

Глава II. КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЕ В ОКЕАНИЧЕСКИХ БАССЕЙНАХ (на примере Атлантического океана)

Знание условий питания водоемов карбонатным материалом позволяет судить о массах карбонатов, какие следует ожидать в том или другом физико-географическом типе водоема, но еще ничего не говорит о конкретном течении карбонатообразовательных процессов в этих водоемах.

Эти процессы контролируются совсем другими факторами: 1) карбонатным режимом водоема, создающим те или иные возможности для химической садки карбонатов; 2) степенью развития карбонатообразующих организмов, способных перехватывать поступающий в водоем карбонатный материал и осаждать его биогенным путем; 3) развитием бактерий, которые так или иначе включаются в этот процесс. Чтобы подойти к оценке значения перечисленных факторов в общем ходе карбонатообразования, разберем его на конкретных примерах водоемов разного физико-географического типа, начиная с океанических.

1. Карбонатный режим и возможности карбонатообразования у современных океанических бассейнов

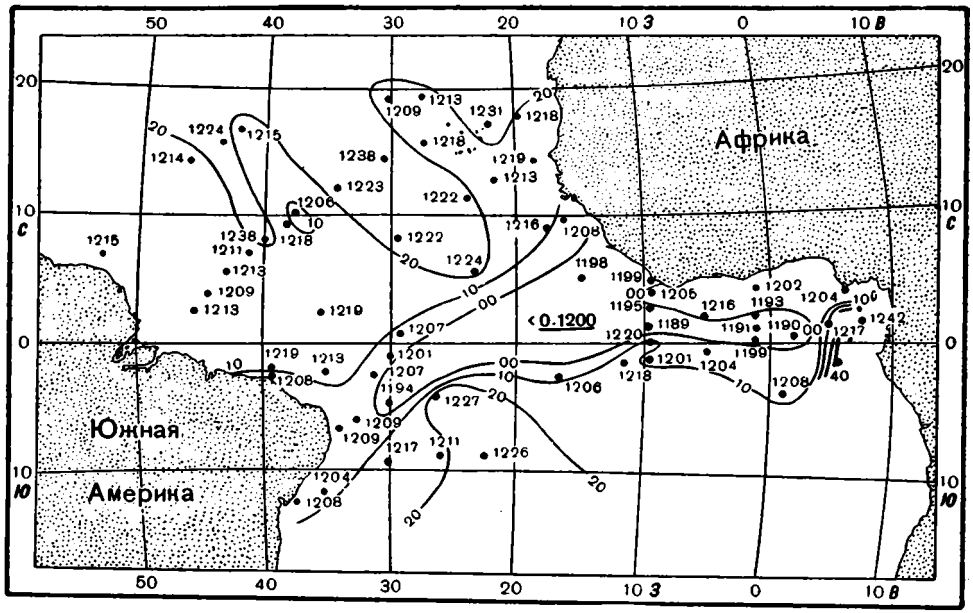
Из числа океанов наиболее изучены в настоящее время Атлантический океан и Полярное море. Поэтому при разборе карбонатного режима и карбонатообразования океанических водоемов мы остановимся прежде всего на данных по этим двум водоемам.

Щелочной резерв (A) океанической воды невелик, но изменчив и зависит от местонахождения анализируемого образца. В пелагических частях Атлантического океана щелочной резерв (A) на поверхности по данным экспедиции «Метеора» (1925) измеряется 2,194— 2,496 мг-экв; в Антарктическом море 2,37—2,55 мг-экв., в умеренных широтах Сев. Антлантики 2,068—2,415 мг/экв., в северо-восточной части Баренцова моря 2,111—2,409; к северу от Земли Франца-Иосифа и в районе этого архипелага (1929) 2,204 — 2,365 мг-экв.; в Северном море 2,17—2,39 мг-экв. В устьевых частях рек, впадающих непосредственно в океан, щелочной резерв обычно резко понижен. Так, вблизи Нью-Йорка (при впадении р. Гудзон) щелочность (A) составляет всего 1,342 мг-экв.; в устьевой части Амазонки от 0,831 до 1,141 мг-экв.; у устья р. Нигер 1,642—2,000; у р. Лены 1,1—1,2. Но Эльба, например, своими водами слегка повышает щелочной резерв, ибо в ее устье три станции дали 2,24—2,45—2,57 мг-экв.

В целях более точного сравнения режима щелочного резерва в разных частях моря удобно пользоваться не абсолютными значениями щелочного резерва (A), но его отношением к солености (S) или к хлору (Cl). Отношение $A : S$ или A : Cl называют удельной щелочностью или коэффициентом щелочного резерва.

По данным Г. Ваттенберга (1933) на меридиональном профиле через Атлантический океан наблюдается весьма характерная картина

(фиг. 45). Наименьшая удельная щелочность <0,1200 определена у экватора; к северу и югу она возрастает и уже на широтах свыше 10° достигает цифры 0,1220. Между 33 и 37° ю. ш. $A : Cl = 0{,}1223$ (19 определений); южнее 37° ю. ш. 0,1246 (6 определений). Еще далее к югу около 60° ю. ш. среднее из 4 определений «Метеора» равнялось 0,1235. По северу Атлантики данных мало, но при рейсе «Метеора» от Исландии до Гренландии было найдено (из трех определений) $A : Cl = 0{,}1235$. Можно принять поэтому, что удельная щелочность явственно возрастает от экваториальных участков к полярным.



Фиг. 45. Распределение удельной щелочности ($A : Cl$) на поверхности экваториальной части Атлантического океана (по Г. Ваттенбергу).

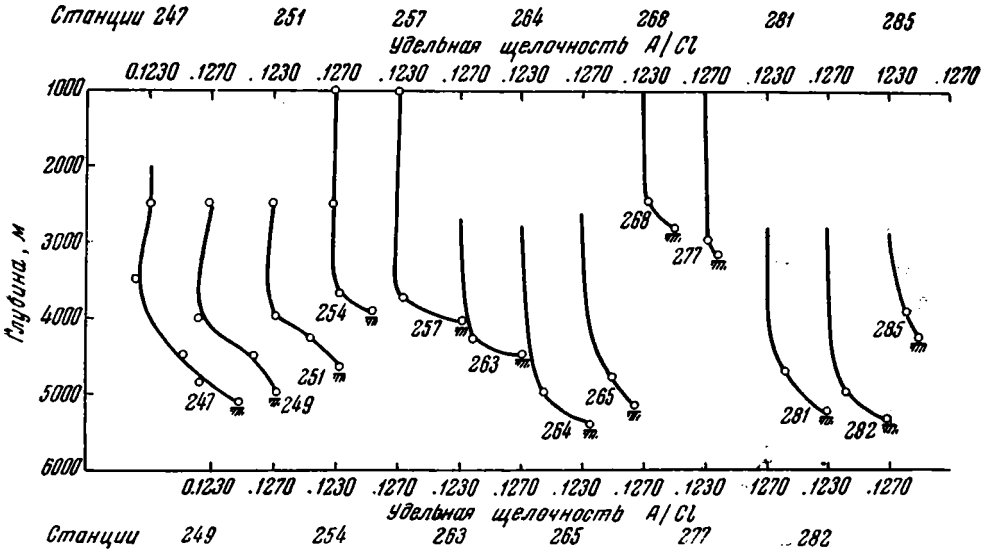
Весьма характерно вертикальное распределение коэффициента щелочности $A : Cl$. Г. Ваттенберг дает следующую таблицу $A : Cl$ для главных глубин на низких широтах Атлантического океана (табл. 52).

Таблица 52

Изменение $A : Cl$ по вертикали в Атлантическом океане

Глубина в м	Число наблюдений	Коэффициент щелочности $A : Cl$
0	64	0,1209
50	11	0,1207
100	6	0,1204
200	19	0,1210
250	9	0,1210
1000	25	0,1225
2500	40	0,1225
3000	—	0,1225
4000	—	0,1234
4500	—	0,1242
4900	—	0,1261
4950	—	0,1267
5000	Морское дно	—

Из таблицы отчетливо видно, что верхние 250 м и несколько ниже относительно обеднены $CaCO_3$; на глубине около 100 м отмечается особо низкая удельная щелочность. Вниз же содержание $CaCO_3$ скачком возрастает и с 1000 до 3000 м остается практически постоянной, после чего опять намечается прогрессирующее увеличение удельной щелочности



Фиг. 46. Вертикальное распределение удельной щелочности над морским дном на отдельных станциях в экваториальной части Атлантического океана. Заштрихованный участок под каждой кривой изображает дно океана. В большинстве случаев расстояние последней анализированной пробы воды от дна около 50 м (по Г. Ваттенбергу)

до величин 0,1270. Особенно значительное увеличение A : Cl происходит в непосредственном соседстве с дном, как это можно видеть из фиг. 46, 47 и из табл. 53.

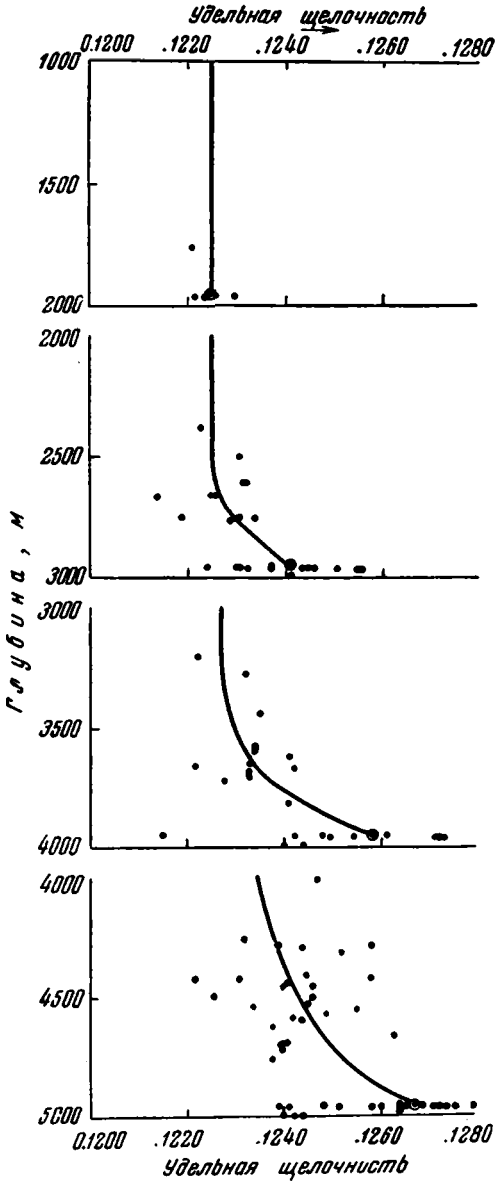
Таблица 53

Прирост $CaCO_3$ в придонной воде (на расстоянии 50 м от дна) **сравнительно с глубинной водою** (по Г. Ваттенбергу, 1933)

Глубина дна в м	A : Cl	$CaCO_3$ в мг/л	Прирост $CaCO_3$ в мг/л
2000	0,1225	125,7	±0
3000	0,1241	127,5	+1,8
4000	0,1258	129,0	+3,3
5000	0,1267	130,0	+4,3

Такое обогащение карбонатом кальция нижних горизонтов воды, особенно придонных, связано с минерализацией в них органических остатков и освобождением CO_2. Ее накопление приводит к обратному растворению падающих сверху кальцитовых раковин планктона, а также частично карбонатных илов и таким путем к увеличению щелочного резерва.

Как и в пресных водах, в океанической воде, помимо карбоната кальция, присутствует еще свободная CO_2, находящаяся в равновесии с $Ca(HCO_3)_2$. Концентрация этой формы углекислоты, выраженная в ее парциальном давлении, резко варьирует, начиная от $1 \cdot 10^{-4}$ до $12 \cdot 10^{-4}$ атм. При этом, как видно из рис. 48, построенного на данных экспедиции «Метеора», в поверхностных слоях экваториальной части Атлантического океана давление чаще всего около $4 \cdot 10^{-4}$ атм., на глубине 150 — 100 м понижается до $3 \cdot 10^{-4}$ атм., а затем растет и в интервале от 200 до 2000 м держится на уровне $5—6 \cdot 10^{-4}$ атм. Глубже концентрация CO_2 несколько падает. На других участках океана, в зависимости от расположения их относительно вертикальных конвекционных океанических течений, картина давлений CO_2 несколько меняется, но пояс обогащения воды углекислотой обычно всегда более или менее явственно выражен. Самое наличие его объясняется тем, что как раз на глубинах от 150 до 2000 м происходит в основном минерализация трупов планктонных организмов, что доказывается совпадением максимума свободной углекислоты с минимумом растворенного O_2.

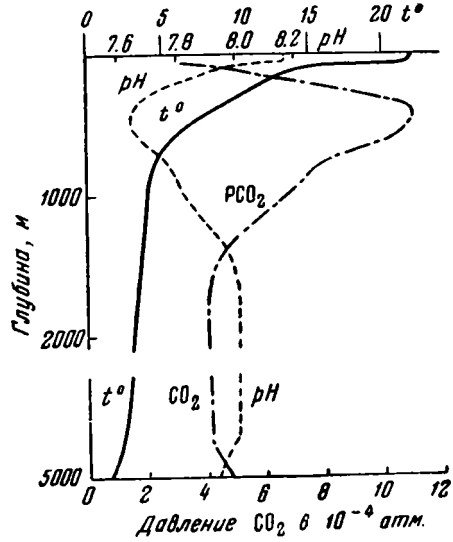


Фиг. 47. Среднее вертикальное распределение удельной щелочности ($A : Cl$) в последней тысяче метров над морским дном. Кривые построены для глубин 2000, 3000, 4000 и 5000 м (по Г. Ваттенбергу).

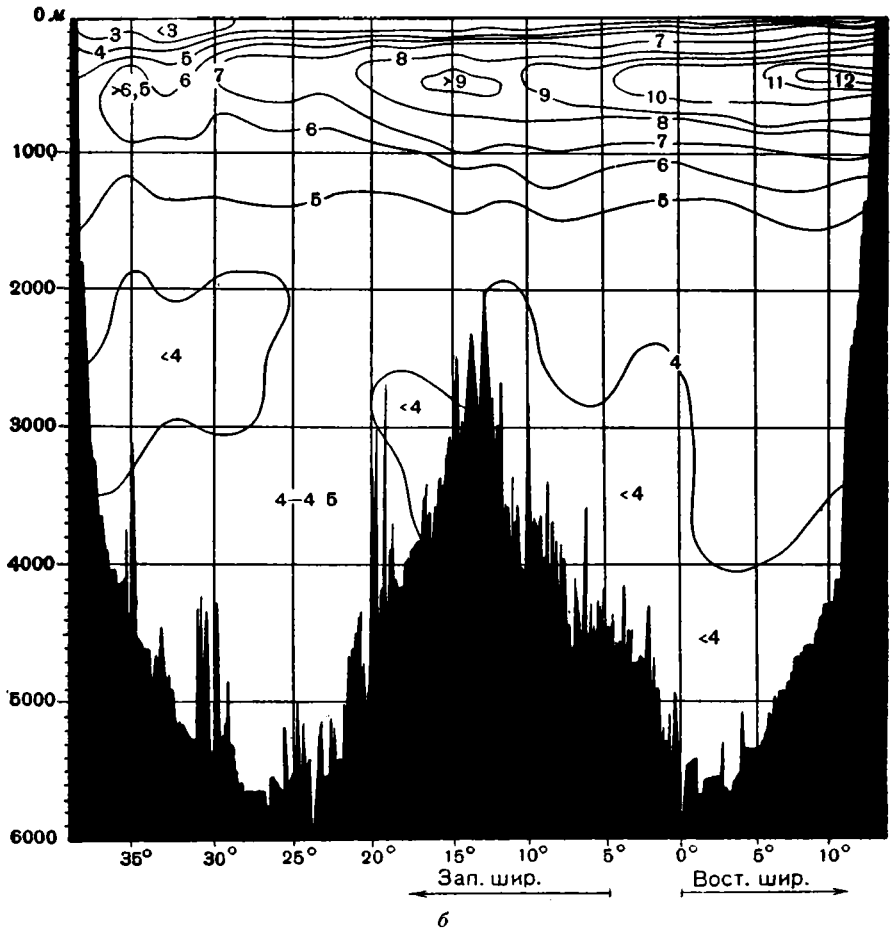
В теснейшей связи с концентрацией CO_2 и карбонатов кальция стоит pH морской воды. В поверхностных частях Атлантического океана pH варьирует обычно от 8,1 до 8,35, с глубиной же величина его постепенно убывает, спускаясь до 7,7—7,8 у дна на глубинах в 2000—3000 м.

Между pCO_2 и pH в океане существует, как и следовало ожидать, отчетливая обратная зависимость: с повышением pCO_2 pH понижается (фиг. 48). Эта зависимость, однако, имеет лишь статистический характер и в отдельных частных случаях существуют значительные от нее уклонения.

Из изложенного видно, что карбонатный режим Атлантического океана по средним величинам щелочного резерва, по pCO_2 и pH в общем напоминает режим речной, особенно в нижних частях таких рек, как Миссисипи. При более подробном сравнении, однако, выступают хотя и тонкие, но характер-



а



б

Фиг. 48. *а*. Распределение pH и свободной CO_2 в средней части Атлантического океана (по Г. Ваттенбергу). *б*. Давления CO_2 (в 10^{-4} атм.) на профиле через Атлантический океан по 10° ю. ш.

ные и закономерные отличия. Так как коэффициент абсорбции CO_2 в морской воде понижен сравнительно с пресной (см. гл. I), то естественно, что в поверхностных слоях моря масса свободной CO_2 в общем значительно меньше массы ее в реках. Прямым следствием этого является заметное увеличение в карбонатных равновесиях моря иона CO_3'' сравнительно с тем, что наблюдается в этих же равновесиях у воды пресной. Диаграмма К. Буха, воспроизведенная на фиг. 4 (часть первая), показывает этот сдвиг достаточно отчетливо. Конкретным примером соотношений разных форм CO_2, характерных для морской воды, может служить следующая таблица, вычисленная С. В. Бруевич для Баренцова моря (1937):.

	Баренцово море
T	3,8°
S (соленость)	34,99
pH	8,25
Щелочность в мг-экв.	2,38
CO_2 общая (миллимоли на литр)	1,974
CO_2 общая в %	100
CO_2 свободная в %	0,4
CO_2 в виде HCO_3	78,4
CO_2 в виде CO_3	21,2

Одновременно с ростом ионов CO_3'' (т. е. нормальных карбонатов) в морской воде растет ее pH и забуференность сравнительно с речной водой. Иными словами, при средней величине щелочного резерва, практически не отличающейся от средней величины его во многих реках, морская вода не только щелочнее пресной (по величине pH), но и устойчивее сохраняет свою активную реакцию сравнительно с водою речной. Все это — простое следствие ее осолонения по сравнению с водою речных водотоков.

Для наших целей первостепенный интерес представляют, однако, не столько вышеприведенные данные по абсолютным массам $CaCO_3$ в воде, сколько оценка состояния, в каком находится это соединение в море: насыщает ли оно воду или образует ненасыщенный раствор? В XIX в. этот вопрос решался гидрохимиками по-разному: одни склонялись к гипотезе недосыщения (Диттмар, Крог), другие — к предположению о пересыщении или насыщении (Вилльямсон, Коген и Ракен). Причиной таких колебаний была неразработанность физико-химической теории и недостаточность экспериментального материала. В настоящее время, однако, после обширных и детальных теоретических экспериментальных работ К. Буха, Ваттенберга, Тиммерманна, Смита и др. выяснилось с полной очевидностью, что состояние растворов $CaCO_3$ в морской воде на различных участках различное. Р. Ваттенберг и Тиммерманн (1936) на основании специально поставленных опытов рассчитали, что 100% насыщение $CaCO_3$ достигается при следующих значениях pH и pCO_2 (давление углекислоты в атм.):

T	0°	10°	20°	30°
pH	7,78	7,62	7,45	7,20
pCO_2	7,34	12,60	21,00	$46 \cdot 10^{-4}$

При более низких давлениях CO_2 и более высоких значениях pH, чем указанные в таблице, морская вода пересыщена $CaCO_3$. Так как на деле pH поверхностных вод обычно 8,2—8,3, а давление pCO_2 всего $3—6 \cdot 10^{-4}$ атм.,

то поверхностная вода океанов и морей повсеместно, исключая, может быть, лишь полярные области, пересыщена $CaCO_3$.

В табл. 54, составленной Г. Ваттенбергом, показана степень насыщенности $CaCO_3$ поверхностной воды Атлантического океана на разных широтах.

Таблица 54

Насыщенность $CaCO_3$ поверхностной воды Атлантического океана
(по Ваттенбергу,* 1936)

	Южная широта						Северная широта				
Широта . . .	60°	50°	40°	30°	20°	0°	20°	30°	40°	50°	60°
Температура в °С	0	4,4	13,3	19,5	22,1	26,2	25,1	22,4	17,5	10,9	6,9
Соленость в %	34,5	35,0	35,8	36,8	36,8	35,5	36,6	35,8	34,8	33,7	33,4
Степень насыщения $CaCO_3$ в %	144	165	214	262	280	300	298	272	235	190	168

* По данным других исследователей (например Ревелла), эти оценки степени насыщения воды $CaCO_3$ завышены и области перенасыщения значительно меньше указываемых Г. Ваттенбергом. Эти указания, однако, принципиально не изменяют выводов Ваттенберга, но лишь сужают (в вертикальном и горизонтальном направлениях) зону пересыщения морской воды углекислым кальцием.

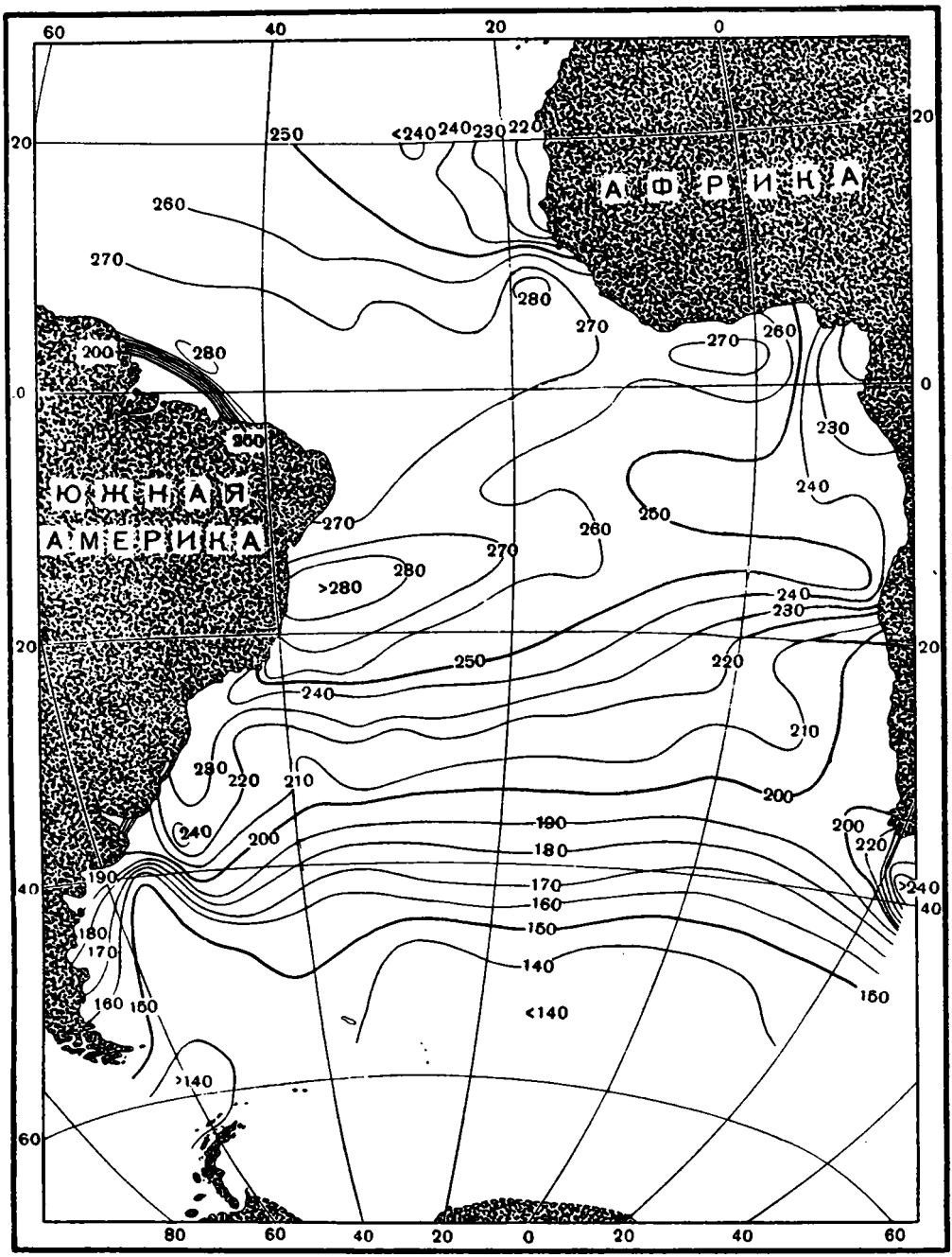
«В субтропиках,— пишут Ваттенберг и Тиммерманн,— пересыщение особенно велико и вода содержит втрое больше $CaCO_3$, чем это требуется равновесием» (фиг. 49). Это состояние пересыщения, однако, характерно лишь для 300—400 м верхних слоев океанической воды; ниже наступает насыщение, а затем и недосыщение (фиг. 50, 51). Последнее, впрочем, в незначительной степени, обычно не ниже 92,5%, чаще всего 98—99%. Все эти особенности состояния $CaCO_3$ в морской воде наглядно видны на картах и профиле, построенных Г. Ваттенберг по данным экспедиции «Метеор» (1933).

Что касается углекислого магния, на который можно было бы пересчитать щелочной резерв морской воды, то по отношению к нему Г. Ваттенберг и Тиммерманн указывают, напротив, что соединение это далеко не насыщает морскую воду. Так, произведение концентраций $Mg^{\cdot\cdot} \cdot CO_3^{''}$ для морской воды дает $1{,}2 \cdot 10^{-5}$, а произведение растворимости для тригидрата $MgCO_3$ в этих условиях равно $3 \cdot 10^{-4}$. «Таким образом,— пишут цитируемые авторы,— произведение концентраций $Mg^{\cdot\cdot} \cdot CO_3^{''}$ в морской воде всегда значительно меньше, чем произведение растворимости, так что морская вода в природных условиях всегда сильно недосыщена $MgCO_3 \cdot 3H_2O$» (1937).

Для анализа карбонатообразования в морской воде приведенные данные важны в том отношении, что они: 1) доказывают принципиальную возможность химической садки $CaCO_3$ из морской воды и невозможность этого процесса для $MgCO_3$; 2) дают возможность составить себе представление о районах моря, где может итти хемогенная седиментация карбоната кальция.

Химическое выпадение кальцита совершается, очевидно, только из поверхностного 100—300—400-метрового слоя воды,[1] всегда пересыщенного

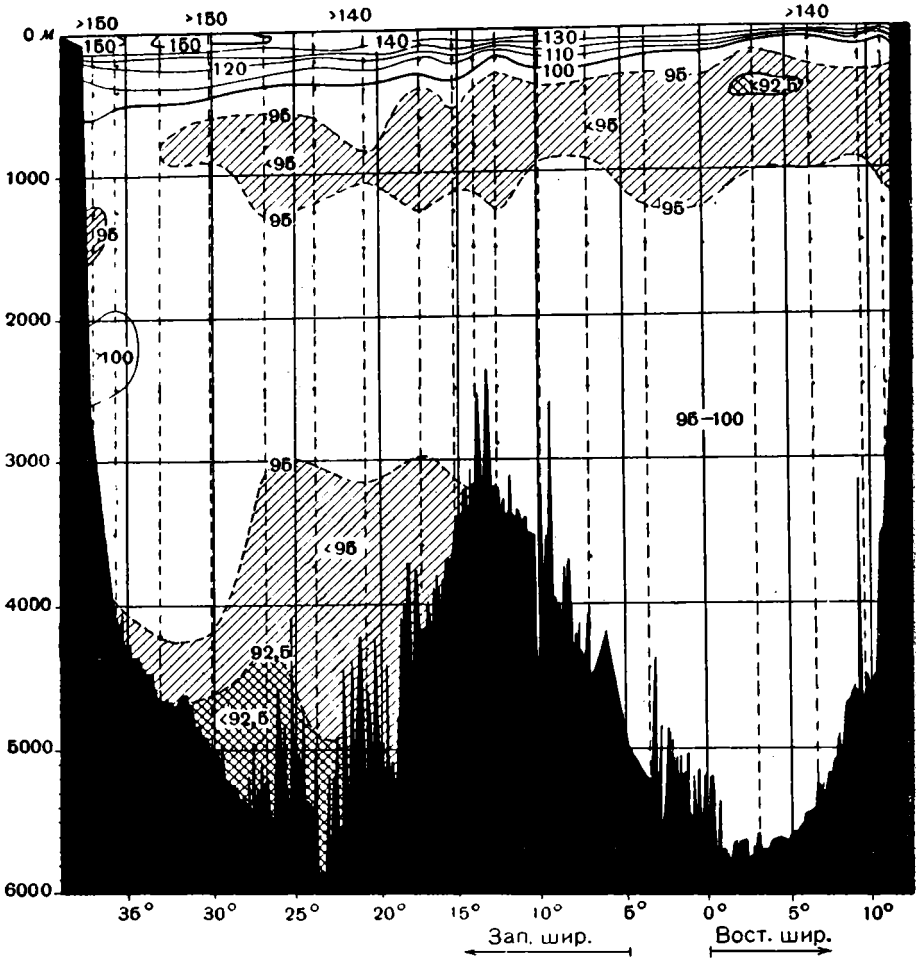
[1] Исключая, вероятно, лишь полярную зону, см. ниже.



Фиг. 49. Степень насыщения (в %) поверхностной воды $CaCO_3$, рассчитанная для постоянного давления углекислоты в $3 \cdot 10^{-4}$ атм., в предположении, что имеется полное равновесие с углекислотой атмосферы (по Г. Ваттенбергу).

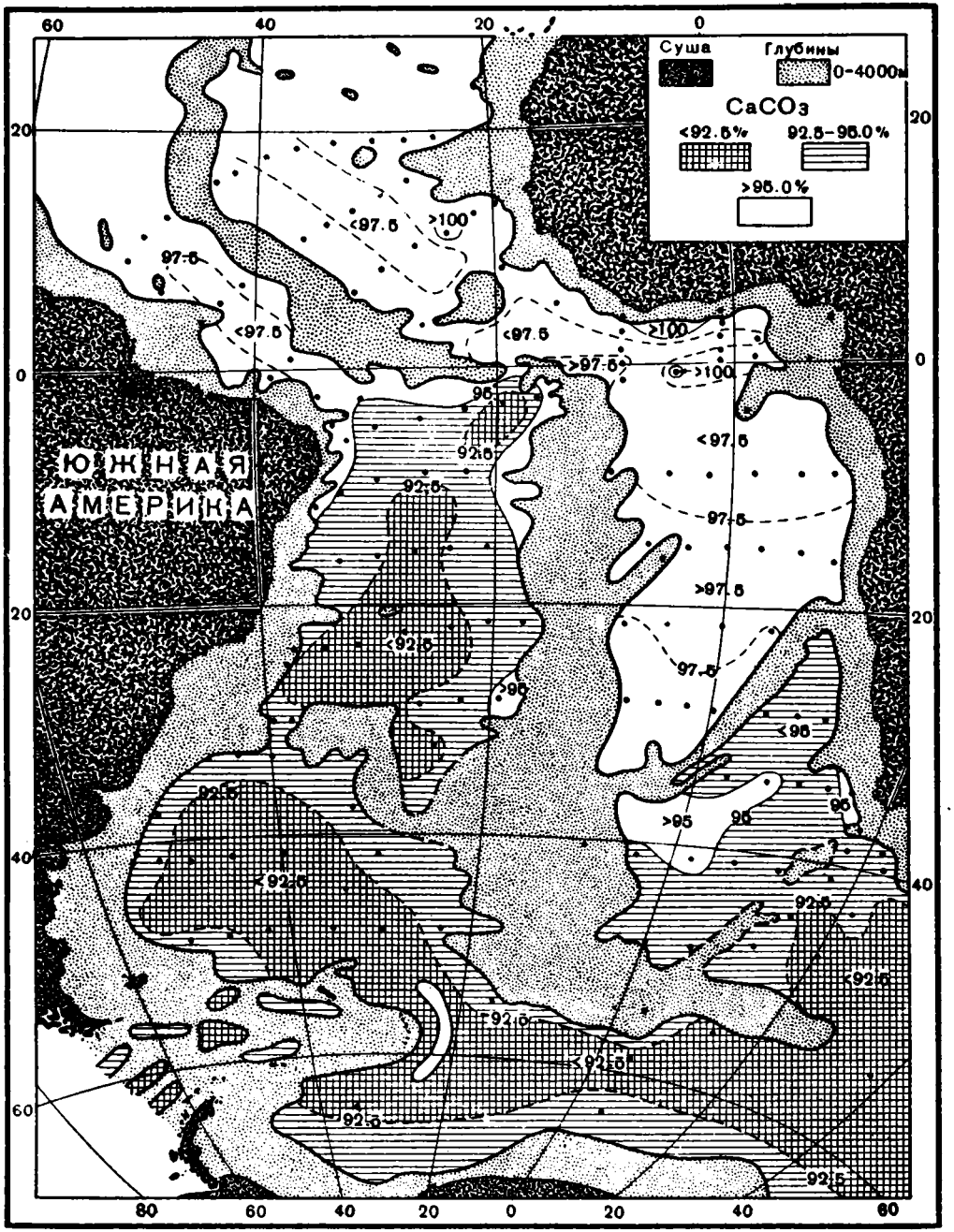
$CaCO_3$, и происходит на всей площади океана от берега до центральных его частей. Глубже указанного слоя химическое осаждение $CaCO_3$ итти не может, ибо эти глубокие горизонты воды не насыщены $CaCO_3$. Здесь, напротив, происходит частичное

обратное растворение падающего из верхних горизонтов кальцита, почему нижние слои воды обогащены $CaCO_3$ сравнительно с верхними. И только крайняя медленность этого обратного растворения $CaCO_3$, обусловленная малой степенью недосыщения морской воды, позволяет выпавшей твердой фазе кальцита достигать дна и накопляться в осадке. Если бы



Фиг. 50. Степень насыщения (в %) океанической воды на поперечном профиле через Атлантический океан на 15° ю. ш. Налево — Бразильская котловина со слабо карбонатными илами (красная глубоководная глина), направо — котловина Анголь-ская с глобигериновым илом (по Г. Ваттенбергу).

океанические воды были стабильны, то обратное растворение кальцита в их нижних горизонтах через некоторый промежуток времени неизбежно привело бы к насыщению морской воды углекислым кальцием на всем ее вертикальном разрезе, как это мы и наблюдаем, например, во внутренних Черном и Каспийском морях. Но океанические воды находятся в заметной вертикальной циркуляции: глубокие слои воды в тропической зоне подымаются на поверхность, поверхностные в высоких широтах погружаются вниз. При этом глубинные воды, приближаясь к поверхности, нагреваются, теряют избыток CO_2, становятся пересыщенными относительно $CaCO_3$ и освобождаются от некоторой массы его. Погружающиеся



Фиг. 51. Степень насыщения (в %) придонной воды $CaCO_3$ в южной части Атлантического океана (на глубинах свыше 4000 м)
(по Г. Ваттенбергу).

же поверхностные воды, обедненные карбонатом кальция, охлаждаясь и обогащаясь CO_2 (от гниения падающих вниз трупов микроорганизмов), становятся ненасыщенными $CaCO_3$ и начинают частично растворять падающий сверху карбонат кальция, вновь накопляя его в жидкой фазе.

Таким образом, приуроченность химического кальцитоосаждения лишь к верхней относительно маломощной пленке океанской воды определяется всей гидродинамикой океана и вне ее понята быть не может.

В пределах огромной площади Атлантического океана, химическое осаждение $CaCO_3$, однако, не везде идет с одинаковой интенсивностью. По расчетам некоторых исследователей в Полярном море оно, возможно, даже не идет совсем. По направлению к экватору химическая садка кальцита усиливается и в тропическом поясе, особенно в полосах бездождия, где пересыщенность поверхностных слоев $CaCO_3$ достигает максимальных значений (до 300%), химическая седиментация кальцита становится наибольшей. Такое размещение кальцитоосаждения по долготе находит свое отражение в коэффициенте щелочности, который под тропиками, как указывалось, наименьший (0,1200), в высоких же широтах наибольший.

На поперечном сечении от берега Атлантического океана к его центру наиболее благоприятные условия для осаждения кальцита наблюдаются в мелководной прибрежной зоне, во-первых, потому, что вода здесь наилучше прогревается до дна, что повышает пересыщение воды $CaCO_3$; во-вторых, потому, что сильное волнение, сопровождаемое взмучиванием ранее осевшего на дно кальцитового материала, способствует нарушению устойчивости пересыщенного раствора $CaCO_3$ (аналогично встряхиванию с порошком мрамора); в-третьих, потому, что именно в прибрежную зону непрерывно сгружается $CaCO_3$, поступающий с континентальными водами, и таким путем непрерывно пополняется убыль углекальциевой соли, происходящая за счет химической садки ее. По направлению к пелагической зоне Атлантического океана эффективность первого процесса падает, взмучивание кальцита со дна прекращается, а питание континентальными водами становится все более затруднительным и мало эффективным. Все это ведет к тому, что интенсивность химической садки $CaCO_3$ по направлению от прибрежных частей Атлантического океана к его пелагическим зонам постепенно ослабевает.

Беря картину химического осаждения $CaCO_3$ в Атлантическом океане в целом, нетрудно видеть, что этот процесс в океане поставлен в условия, которые отнюдь нельзя признать идеальными. Только небольшой сравнительно слой океанской воды и только в низких широтах способен продуцировать химический кальцит, в то время как в гораздо большей (вероятно в подавляющей) массе океанской воды $CaCO_3$ находится в состоянии недосыщения, хотя бы и незначительного, исключающего химическую садку углекальциевой соли. Для понимания специфики карбонатообразования в океанах отмеченное обстоятельство имеет огромное значение.

Параллельно с химическим осаждением $CaCO_3$ непрерывно совершается биологическое извлечение его организмами и отложение в виде скелетных их частей. Процесс этот общеизвестен, и потому мы отметим здесь лишь наиболее для нас интересные моменты. Прежде всего, нужно указать на исключительное богатство и разнообразие известьвыделяющих организмов в океанических водоемах. В них обитает наиболее качественно обильная и дифференцированная как донная, так и планктонная, извлекающая известь фауна и флора. Наличие в пелагических зонах океана богатого известкового планктона — фораминифер, кокколитофорид, птеропод — должно быть особенно подчеркнуто в целях сопоставления с гидробиологической характеристикой других водоемов (аномальных морских и озерных).

Подавляющее большинство известьвыделяющих форм, донных и особенно планктонных, обитает в субтропиках и тропиках, т. е. в морях с повышенной температурой воды и пересыщенных $CaCO_3$. Но заметная доля известкового бентоса живет и в северных широтах, где поверхностная вода только насыщена или даже несколько недосыщена $CaCO_3$. Здесь биологическое извлечение карбонатов, таким образом, осуществляется в условиях, запрещающих химическое осаждение их.

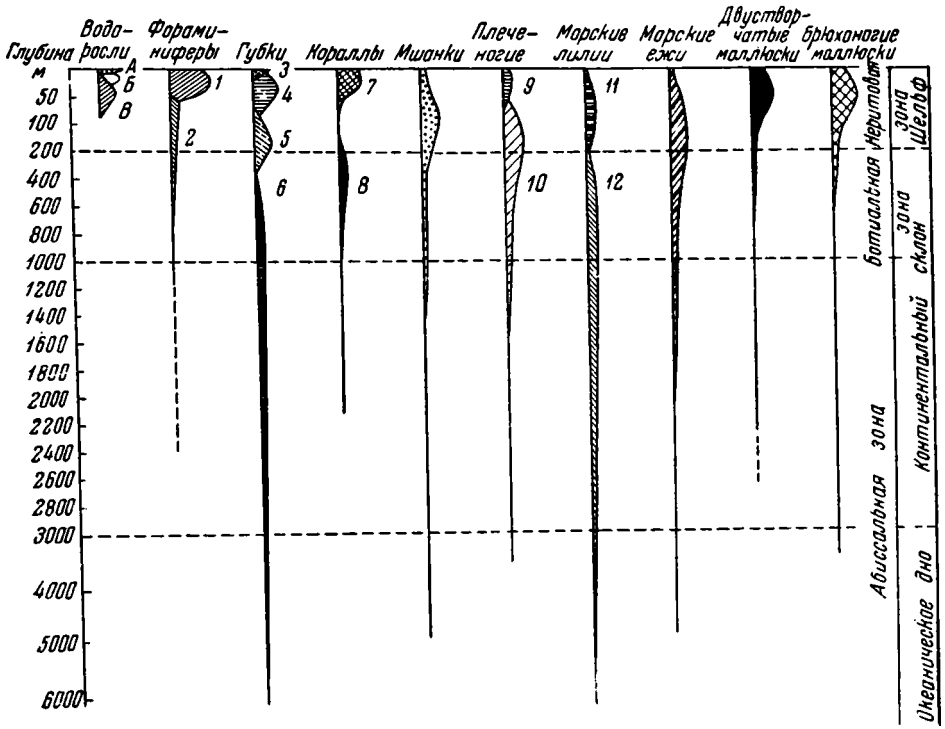
Таблица 55

Распределение глобигерин в океане

Глубина в м	Колич. индивидуумов на 1 л воды
0	100
50	67
100	60
200	7
400	3

Что касается глубины обитания известьвыделяющей фауны, то известковый планктон, как известно, ограничивается в океанах практически верхними 100 м воды, глубже делаясь крайне редким, что хорошо видно из нижеследующей таблицы (табл. 55), составленной Т. Ломаном.[1]

Известковый бентос ведет себя иначе. Как следует из фиг. 52, на которой графически изображено батиметрическое распространение основных групп морских организмов, главная масса известкового бентоса также приурочивается к малым глубинам, к шельфу и началу континентального



Фиг. 52. Распределение по глубинам основных групп бентоса (по сводкам Динера, Циттеля, Кашмана, Твенхофела и др.).

А — синезеленые водоросли; *Б* — бурые водоросли; *В* — красные водоросли. *1* — Miliolodae; *2* — Lagenidae; *3* — Calcispongia; *4* — кремнероговые и роговые губки; *5* — Lithistidae; *6* — Hexactinnelidae; *7* — колониальные рифостроящие кораллы; *8* — одиночные кораллы; *9* — Inarticulata; *10* — Articulata; *11* — Comatulidae; *12* — прочие группы морских лилий.

склона, но некоторые формы (криноидеи, морские ежи, ряд двустворок и т. д.) спускаются и до самых больших абиссальных пучин. По вертикали

[1] Цитирую по работе Шотта (1935).

известковый бентос также переходит границу пересыщения морской воды $CaCO_3$ и извлекает углекальциевую соль из ее ненасыщенных растворов.

Говоря кратко, непосредственно биологическое извлечение $CaCO_3$ из морской воды локализовано в мировом океане в общем по тому же плану, что и химическое осаждение его. Но пространственно процесс этот выходит за границы областей химической садки углекальциевой соли и осуществляется не только там, где $CaCO_3$ пересыщает морскую воду (что необходимо для химического осаждения), но и там, где углекальциевая соль находится в состоянии недосыщения и химические процессы исключаются (полярная зона, глубины свыше 300—400 м). Это обстоятельство чрезвычайно важно для нас. Оно показывает, что процесс биогенного кальцитовыделения в мировом океане находится в гораздо лучших условиях сравнительно с чисто химическим карбонатообразованием. Океаны и нормальные моря особенностями своей биономической обстановки и, в частности, исключительным богатством и разнообразием органического мира создают явное преимущество именно биогенному карбонатонакоплению перед чисто химическим. Полноты ради добавим, что, как указывалось в главе 2 (часть первая), бактериальная жизнедеятельность, как фактор осаждения $CaCO_3$ из океанской воды, в расчет не может итти, в силу чрезвычайной скудости бактериальных популяций. Напротив, бактерии в данном случае играют роль скорее растворителей, чем осадителей $CaCO_3$. Бактериальный кальцит возникает лишь в процессе диагенеза, но и тогда в очень ограниченной степени.

Вышеизложенное уже освещает процессы карбонатообразования в океанах и нормальных морях определенным образом. Посмотрим, насколько эти физико-химические и биологические данные вяжутся с результатами исследования морфологических типов карбонатов в осадках.

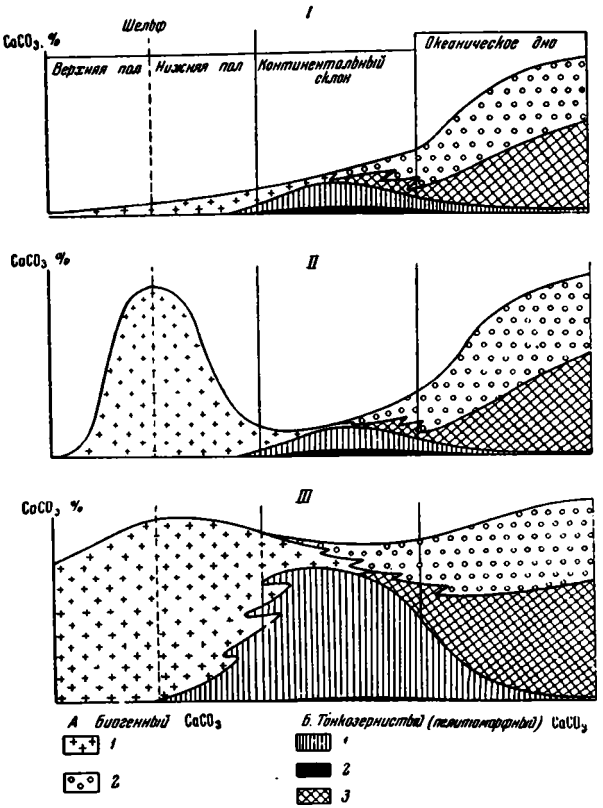
2. Морфологические и генетические типы карбонатов в осадках океанов
(на примере Атлантического океана)

На фиг. 53 [1] даны три типичных случая распределения разных морфологических и генетических типов $CaCO_3$ на поперечном сечении через Атлантический океан. В первом профиле на шельфе развиты лишь обломочные осадки — пески и алевриты; вглубь они переходят в гемипелагическую синюю глину и затем в глобигериновый ил. Это наиболее часто встречающаяся ситуация. На втором профиле представлен случай, когда в шельфовой зоне располагаются более или менее широкие раковинные поля, как, например, вдоль северо-восточного побережья Ю. Америки, вдоль западного побережья Африки и в других местах; при углублении осадки переходят в синюю глину и глобигериновый ил. На третьем профиле изображены соотношения у п-ова Флориды, около Багамской отмели и вдоль многих участков у о-ва Кубы; здесь, благодаря отсутствию речного стока, обломочные фации повсеместно практически отсутствуют, и известковые осадки, начинаясь у берега, уходят вниз по склону до больших глубин (вплоть до глобигеринового ила).

Из рассмотрения этих профилей видно, что несмотря на их различный вид у них имеются и существенные черты сходства. На шельфе, особенно в верхней его половине, в области песков, единственной практически

[1] Профили фиг. 53 составлены мною по материалам работ Корренса (1935), Торпа (1931, 1935) и Траска (1932).

формой карбонатов в осадке повсеместно являются цельные или битые раковины многочисленных донных форм животных и растений (ежей, двустворок, брахиопод, водорослей и т. д.). В условиях, отвечающих первому профилю, количество органических остатков очень невелико — немногие проценты, и распределены они неравномерно, хотя и показывают возрастание с углублением дна. Во втором профиле, пересекающем участки с раковинными полями, ракушнякам отвечает резкое повышение карбонатности осадка до 80—90%; однако и здесь совершенно подавляющей формой карбонатов являются органогенные выделения. К. Корренс (1935) подсчитал для некоторых из станций «Метеора» на таких полях (у Ю. Америки и З. Африки) встречаемость разных организмов и получил следующие цифры (табл. 56).



Фиг. 53. Распределение морфологических и генетических типов карбонатов на поперечных профилях через Атлантический океан.

I — обычный тип распределения $CaCO_3$; *II* — распределение $CaCO_3$ на шельфе с ракушниковыми накоплениями; *III* — распределение $CaCO_3$ на разрезе у п-ова Флориды и у Багамской отмели.
А. Биогенный $CaCO_3$: *1* — раковины зоо- и фитобентоса, *2* — фито- и зоопланктон. *Б*. Тонкозернистый (пелитоморфный) $CaCO_3$; *1* — тонкодетритусовый и химически осажденный; *2* — диагенетический — бактериальный; *3* — диагенетический — за счет распада раковин планктона.

На Флоридском побережье и на Багамской банке, где известковые осадки начинаются прямо у уреза воды, подавляющую массу карбонатов образуют также органические остатки. «Мелководные отложения примерно до 30 м (10 фатомов),— пишет Е. М. Торп (1935),— состоят главным образом из относительно крупных (макроскопически заметных) обломков раковин или из скелетов известьвыделяющих растений и животных. Более глубоководные осадки сложены главным образом более тонко раздробленным карбонатом кальция. Этот более тонкий осадок найден также в некоторых бухтах и заливах на поверхности подводных отмелей (banks)». Состав этих шельфовых мелководных известковых осадков можно видеть из следующей любопытной таблички, заимствованной из работы Торпа (1935) (табл. 57).

Аналогичные соотношения наблюдаются иногда и на глубинах около 200 м, как это видно из данных по одной станции (B_5, глубина 226 м), описанной Торпом в другой работе (1931). Здесь при общем содержании $CaCO_3$ в 57,7% на долю органических остатков приходится 50,7% (18,9%— пелагические, фораминиферы, 8,7%— донные фораминиферы, 23,1% — прочие органические остатки).

Таблица 56

Состав богатых известью мелководных осадков во фракциях > 0,1 мм

(по Корренсу)

Фракции в мм	№ станции	221	227	253	254а	269а	278а
	Глубина в м	94	66	70	81	124	64
	$CaCO_3$ в %	65	86	80	88	92	87
20—2	Главные карбонатообразователи	Гл. обр. известковые водоросли	Кораллы + + известковые водоросли	Главным образом известковые водоросли			
2—0,2	Карбонатообразователи в %:						
	Фораминиферы . .	41,8	11,8	5	11,3	7,4	25
	Известковые водоросли	53,3	8,7	64	51,3	92	75
	Обычный биогенный известковый материал				29,6		
	Минеральные зерна	2,9	1,2	31,0	7,8	0,6	—

Таблица 57

Состав известковых мелководных отложений

№ п/п.	Флоридский шельф, среднее из 50 обр.	%	Багамская мель, среднее из 24 обр.	%	Средний состав 74 обр.	%
1	Известковые водоросли	25,1	Известковые водоросли	18,0	Известковые водоросли	22,8
2	Моллюски . . .	17,5	Фораминиферы .	17,3	Моллюски . . .	15,8
3	Сильт	13,9	Глина	14,8	Сильт	13,2
4	Кораллы	9,3	Моллюски	12,2	Фораминиферы .	11,7
5	Фораминиферы .	9,0	Сильт	11,7	Глины	10,2
6	Глина	7,8	Кораллы	8,2	Кораллы	9,0
7	$CaCO_3$	5,3	$CaCO_3$	6,0	$CaCO_3$	5,5
8	Спикулы	4,8	Шарики	3,8	Спикулы	3,6
9	Минералы	3,9	Трубки червей .	3,0	Минералы	2,8
10	Ракообразные . .	1,4	Спикулы	2,1	Трубки червей .	1,8
11	Трубки червей .	1,4	Оолиты	1,6	Шарики	1,3
12	Мшанки	0,4	Агрегаты . . .	0,8	Ракообразные . .	1,2
13	Оолиты	0,4	Ракообразные . .	0,7	Оолиты	0,8
14	Шарики	Сл.	Минералы . . .	0,5	Мшанки	0,3
15			Мшанки	Сл.	Агрегаты	0,2
		$\Sigma = 100{,}2$		$\Sigma = 100{,}7$		$\Sigma = 100{,}2$

Уже в нижней части шельфа, наряду с несомненно органогенным кальцитом, начинает впервые проступать тонкозернистый (тонкоалевритовый и пелитоморфный) кальцит, без морфологически ясно видимых признаков

биогенного происхождения. Но особенного развития достигает он в области гемипелагической синей глины, покрывающей континентальный склон. Общее содержание $CaCO_3$ в этой глине колеблется от немногих процентов до 30%. При такой общей карбонатности содержание органических остатков в синей глине измеряется обычно немногими процентами, как это видно из табл. 58, составленной по данным Е. Торпа (1931).

Таблица 58

Формы $CaCO_3$ в глубоководной синей глине

Станции	$CaCO_3$ общий в %	$CaCO_3$ органогенный в %	Тонкозернистый кальцит в %
I4A	10,4	0,4	10,0
g1	24,0	12,2	11,8
g2	10,2	1,9	8,3
g3	32,0	6,5	25,5
g4	31,0	8,3	22,7
S27 } копролитовый ил	14,2	2,1	12,1
S29 } копролитовый ил	21,0	2,5	18,5

Таблица ясно показывает, что подавляющая масса $CaCO_3$, имеющегося в синей глине, представлена тонкозернистым кальцитом, тогда как органогенный кальцит составляет совершенно подчиненную его часть. К такому же выводу приводят и данные К. Корренса (1935), собранные в табл. 59.

Таблица 59

Формы $CaCO_3$ у синего ила, по данным Корренса

№ п/п	Станции	$CaCO_3$ общий в %	Фораминиферы + органические остатки в %	Пелитоморфный карбонат в %
1	228, верх	5,4	2,7	2,7
2	228, низ	8,7	4,7	4,0
3	235, верх	6,7	?	6,7
4	235, низ	4,1	0,5	3,6
5	268, верх	20,1	0,7	19,4
6	268, низ	38,1	0,2	37,9
7	279, верх	20	2,2	17,8
8	291, верх	26,0	19,0	7,0
9	291, низ	7,4	0,3	7,1
10	275, верх	13,2	0,4	12,8
11	275, низ	16,3	0,2	16,1
12	292, верх	9,3	0,8	8,5
13	292, низ	20,8	7,5	13,3
14	238, верх	34,8	5,1	29,7
15	238, середина	16,9	1,9	15,0
16	238, середина	24,7	3,1	21,6
17	238, низ	17,7	4,5	13,2
18	220, верх	7,5	0,1	7,4
19	220, низ	2,2	—	2,2

Те же соотношения имеются и в известковых илах, фациально замещающих на континентальном склоне синюю глину в тех местах, где поступление обломочного силикатного материала с берега резко ослаблено. Так, на ст. S10 (по Торпу) в таком известковом илу (глубина ~1800 м) при

общей карбонатности в 82,6% органические остатки (главным образом фораминиферы) составляют всего 9,5%; остальное — тонкозернистый (пелитоморфный) кальцит.

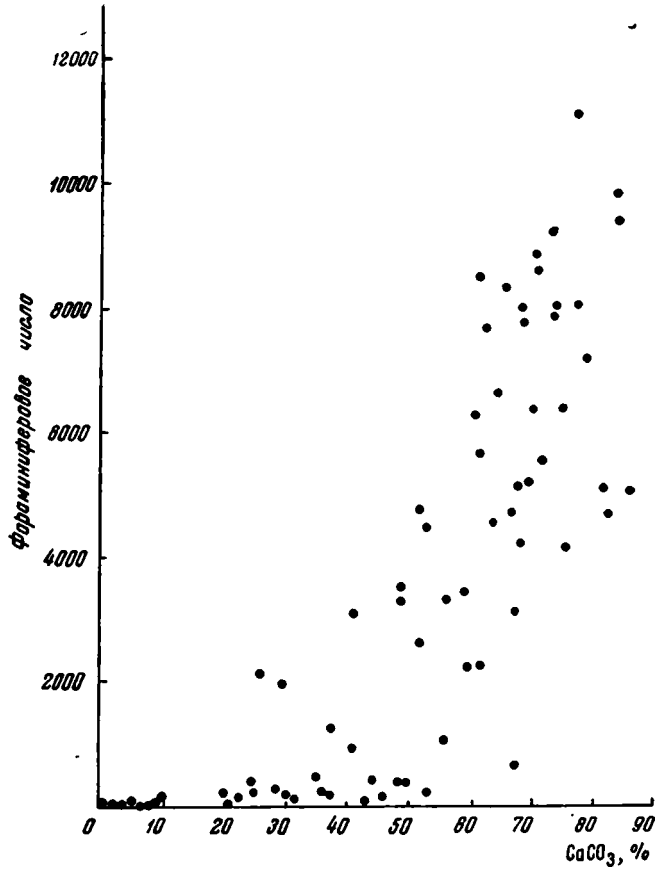
В пелагическом глобигериновом илу соотношения разных форм карбоната еще раз меняются. Органогенный кальцит, по детальным исследованиям К. Корренса и В. Шотта, образован здесь раковинками фораминифер, птеропод и кокколитами — известковыми пластинками водорослей кокколитофорид. Главную роль при этом играют фораминиферы, слагающие от 0 до 65% всей массы карбоната осадка. Значение фораминифер как карбонатообразователей хорошо демонстрируется диаграммой Корренса (фиг. 54), на которой по оси абсцисс отложено содержание $CaCO_3$, по ординате же так называемое фораминиферовое число (ф. ч.), т. е. число фораминифер, получаемых отмучиванием 1 г сухого осадка во фракции с $r>0{,}1$ мм. Из диаграммы видно, что с возрастанием процентного содержания $CaCO_3$ ф. ч. также (и очень резко) растет. Максимальная величина ф. ч. равняется 12700 (ст. 261), что отвечает 54% веса осадка и 65% содержащегося в илу карбоната. Нужно учесть, однако, что по принятой методике определения ф. ч. в число это не входят обломки фораминифер с $r<0{,}1$ мм, а также мелкие фораминиферы и юные стадии крупных форм, не задерживающиеся на сите. Реальное значение фораминифер в образовании глобигеринового ила, следовательно, значительно выше, чем об этом можно судить по ф. ч.

Кокколиты, по немногочисленным определениям В. Шотта, играют подчиненную роль в осадке, составляя от 0,8 до 13,2% веса его ила, от 1,8 до 17% веса карбонатов. Соответственно своим ничтожным размерам, кокколиты (в отличие от фораминифер) концентрируются в пелитовой фракции. Какой-либо связи с ф. ч. кокколиты не обнаруживают. Что касается п т е р о п о д, то в составе глубоководных осадков экваториальной части Атлантики они встречаются редко и составляют ничтожную долю их, концентрируясь вместе с фораминиферами во фракции $>0{,}1$ мм. Только на трех станциях (257, 256, 296) они слагают более 10% этой фракции (ст. 251—35%, ст. 296 — 15,9% и ст. 256—17,5%). Все эти станции лежат вдоль Бразильского побережья и вблизи от него; здесь же располагается и мелководная станция 254, также обогащенная птероподами. Таким образом, обнаруживается одностороннее тяготение птеропод к западному побережью океана, что, несомненно, имеет под собою чисто биологические причины.

М и к р о з е р н и с т ы й (п е л и т о м о р ф н ы й) к а р б о н а т к а л ь ц и я встречается в глобигериновом илу повсеместно, но в резко варьирующих количествах. Оценить его значение в осадке можно, воспользовавшись данными механического анализа глобигеринового ила. Примем, что песчаная и алевритовая фракции этого ила целиком сложены органогенным карбонатом, в пелитовой же фракции карбонат целиком пелитоморфный. В таком допущении есть двойная неточность. В о - п е р в ы х, в песчаной и алевритовой фракциях всегда имеется ничтожная примесь некарбонатного материала — глины, забившейся в пустоты раковин; этот глинистый материал составляет обычно около 8—10% веса всей фракции. В о - в т о р ы х, в карбонатах пелитовой фракции обычно присутствуют кокколиты в количестве 3—13%. Однако, пренебрегая в первом случае глиной, а во втором кокколитами, мы взаимно почти уравновешиваем неточности и получим отношения, приближающиеся к истинным. Определенный таким приближенным способом пелитоморфный кальцит составляет в глобигериновом илу от 5 до 75% всей массы $CaCO_3$, чаще же всего около 40% его.

Уже из приведенных данных видно, какую большую роль в карбонатообразовании у океанов играет непосредственное биологическое извлечение

$CaCO_3$ организмами. Несомненно, однако, что сохранившиеся в осадке форменные органические остатки лишь в весьма преуменьшенной степени передают действительное значение биогенного карбонатонакопления в геохимическом цикле океанов. Это вытекает из того, что в океане достоверно существуют и широко распространены процессы, разрушающие органогенные формы кальцита и превращающие органогенный кальцит в скрытокристаллический тонкозернистый (мелкоалевритовый и пелитоморфный).



Фиг. 54. Связь «фораминиферового числа» со степенью карбонатности (в %) осадков Атлантического океана (по К. Корренсу).

Первый из этих процессов приурочен к шельфовой зоне и состоит в перетирании раковин волнениями на мелкий и мельчайший детритус, который затем волнениями и течениями океанических вод выбрасывается из мелководной зоны и откладывается на континентальном склоне и далее к центральной части океана. Оценить цифрою роль этого процесса пока нельзя, но едва ли можно сомневаться в том, что тонкозернистый карбонат синей глины и замещающего ее известкового ила в значительной мере такого именно происхождения. С особой наглядностью этот процесс образования микродетритусового тонкозернистого $CaCO_3$ проявляется у коралловых островов, обычно окаймленных на глубине тонкозернистыми известковыми илами. Второй процесс локализуется в пелагических частях моря и состоит в распаде раковин фораминифер на слагающий их тонко-

зернистый кальцит. Выше было указано (часть первая, глава II), что тонкие известковые призмы, из которых состоят раковинки многих фораминифер, при жизни организма склеены органическим веществом — псевдохитином, представляющим белковое тело (альбумоид). К. Корренсу удалось искусственно, кипячением фораминифер с 10% KOH в течение 10 часов на водяной бане, вызвать частичное разрушение органогенной структуры исходного материала. В природе распад раковин фораминифер происходит при гниении органического вещества, склеивающего кристаллы, особенно же при прохождении фораминифер через пищеварительный канал илоядов (и планктоноядов).

Что распад раковин на тонкозернистый кальцит действительно имеет место, указывает целый ряд фактов. «Большая часть фораминифер, принадлежащих к сем. Globigerinidae,— пишет В. Шотт (1935),— при жизни обладает многочисленными известковыми щетинками, благодаря которым поверхность индивидуума увеличивается, а вместе с нею растет и способность к плаванию. Почти у всех отмерших фораминифер, лежащих на морском дне, плавательные известковые иглы отсутствуют; только пробы ила со ст. 296 «Метеора» с глубины 2396 м, и со ст. 56 с глубины 3328 м «Стефана» содержат единичные *Globigerinoides sacculifera*, у которых еще можно было видеть остатки игол. Можно поэтому принять, что после смерти животного известковые иглы растворяются (или распадаются?) в первую очередь» (стр. 108). Следы распада раковин обнаруживаются и при изучении распространения отдельных видов фораминифер. Так, наиболее распространенная из фораминифер экваториальной части океана *Globigerinoides sacculifera* встречается сравнительно редко на больших глубинах в котловине о. Зеленого мыса и глубоководном продолжении североамериканской котловины через перевал Пара к Бразильской впадине; между тем в поверхностных слоях воды над этими котловинами этот вид очень распространен; очевидно, большинство скорлупок *Gl. sacculifera* исчезает (распадается) при падении на дно. Соотношения с глубинами проявляются у этого вида местами столь отчетливо, что «изоплеты приблизительно совпадают с изобатами»; «вне пределов береговой зоны местами ход изоплет *Gl. sacculifera* в общих чертах передает морфологию морского дна». «У *Orbulina universa*, *Globigerinoides rubrum*, *Globorotalia crassa*, *Gl. truncatuloides* также наблюдается некоторая связь между изоплетами и изобатами, но, впрочем, не столь яркая, как у *Gl. sacculifera*...» Своеобразно распространение *Globorotalia tumida*. В отличие от всех вышеназванных форм, она очень сильно (в процентном отношении) накопляется именно на больших глубинах, так что глубоководные котловины являются как бы собирателями (накопителями) *Gl. tumida*. Причиною является плотная толстая раковина этого вида, противостоящая разрушающему действию воды и микроорганизмов и потому относительно накапливающаяся на глубинах океана.

Приведенные примеры доказывают, что разрушение раковин фораминифер при их падении на дно — реальный процесс. Почему-то принято считать, что это разрушение происходит в виде растворения раковинок. Скорее можно полагать, что оно осуществляется в виде распада раковинок на составляющие их микрокристаллы с превращением органогенного кальцита в порошкообразный. Характерно, что прямых следов растворения на раковинках фораминифер К. Корренс так и не нашел, несмотря на самые тщательные поиски в этом направлении. По рентгенометрическим исследованиям $CaCO_3$ оказался изобильным в самой тонкой коллоидной фракции таких участков дна, где по условиям насыщения воды казалось бы должно иметь место растворение $CaCO_3$. Все это указывает, что реально процессы растворения фораминиферовых раковин в илу идут в ничтожной степени, а главнейшим процессом их разрушения является распад

раковинок на образующие их микрокристаллы $CaCO_3$. В связи с этим надо отметить, что фораминиферовый детритус находится в глубоководных илах в изобилии. Имея в виду именно такого рода механизм исчезновения раковинок фораминифер и образования порошкообразного кальцита, представлялось интересным количественно проследить связь пелитоморфного $CaCO_3$ с глубинами. Для этой цели были использованы те приблизительные оценки пелитоморфного карбоната по каждой пробе глобигеринового ила, о которых была речь выше. Результаты оказались следующими (табл. 60).

Таблица 60

Распределение разных форм $CaCO_3$ по глубинам (по данным Корренса, переработано

№ п/п.	Интервал глубин проб глобигеринового ила	Число проб	Порошкообразный карбонат		Оформленный карбонат, органогенный	
			среднее в %	пределы колебаний в %	среднее в %	пределы колебаний в %
1	2	3	4	5	6	7
1	2000—2500	1	5	—	95	—
2	2500—3000	6	17	0—32	83	100—68
3	3000—3500	7	25	7—40	75	93—60
4	3500—4000	7	25	6—50	75	94—50
5	4000—4500	15	33	5—56	67	95—44
6	4500—5000	16	55	25—75	45	75—25
7	5000	7	58	16—65	42	84—35

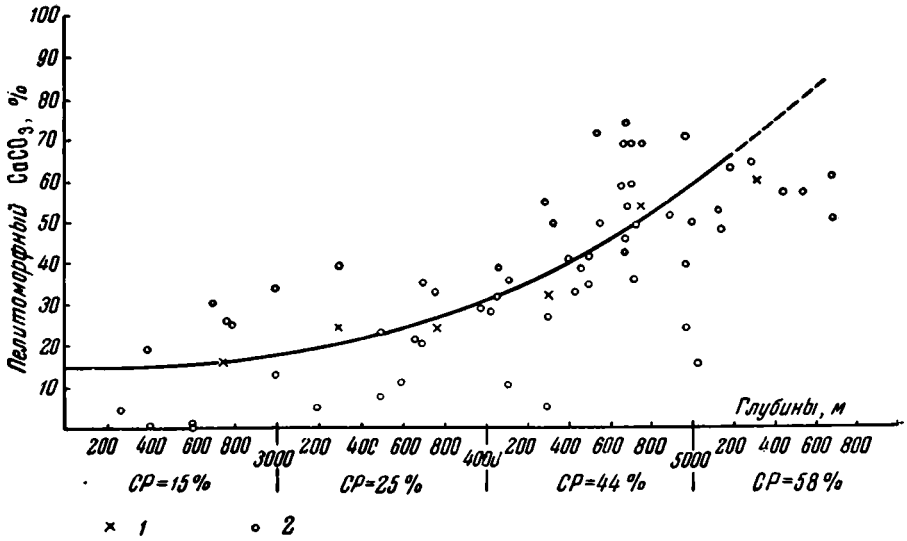
Как видим (см. также фиг. 55), по мере углубления дна все большая относительно масса карбоната кальция в глобигериновом илу переходит в аморфное порошкообразное состояние. Если на глубинах, меньших 3000 м, фораминиферы слагают подавляющую массу карбоната, то на глубинах свыше 4500 м господство переходит уже к порошкообразному кальциту. Смысл этих соотношений состоит в том, что с углублением дна увеличивается время падения раковинок и возрастают возможности бактериального разрушения органического вещества, склеивающего кристаллический $CaCO_3$, строящий раковины.

Итак, перетирание раковин в шельфовой зоне, с одной стороны, распад их при гниении органического вещества, склеивающего микрокристаллы раковин, с другой — маскируют истинную роль биогенного процесса в карбонатообразовании океанических бассейнов. Реальная роль биогенного процесса значительно выше, чем можно судить по распространению форменных остатков организмов, а роль хемогенного осаждения ниже, чем это можно думать по процентному содержанию микрозернистого карбоната.

Следует иметь в виду также, что некоторая, пусть и очень небольшая часть (см. часть первую, главу II) микрозернистого карбоната в океанических илах, несомненно, обязана деятельности бактерий. Это в еще большей степени сужает возможную роль чисто химических процессов в накоплении океанических карбонатов. При таких условиях естественно рождается вопрос: а существует ли вообще в океанах химическая садка карбонатов из воды? Из фактов, приведенных в предыдущем разделе главы,

следует, что единственными областями, где по современным физико-химическим данным, следует ожидать сколько-нибудь заметной химической садки кальцита, являются прибрежные мелководные зоны тропиков. И едва ли можно считать случайным совпадением, что как раз в этих областях мы только и находим доказательные следы химического кальцитообразования.

Классическими примерами являются площади карбонатных илов Флоридского мелководья и Багамской отмели. Схематический разрез через карбонатные фации этих мест показан на фиг. 53. Среди органических



Фиг. 55. Содержание пелитоморфного $CaCO_3$ в глобигериновом илу в зависимости от глубины, в % от общей массы $CaCO_3$ (по данным К. Корренса)

1 — средние значения; *2* — индивидуальные значения.

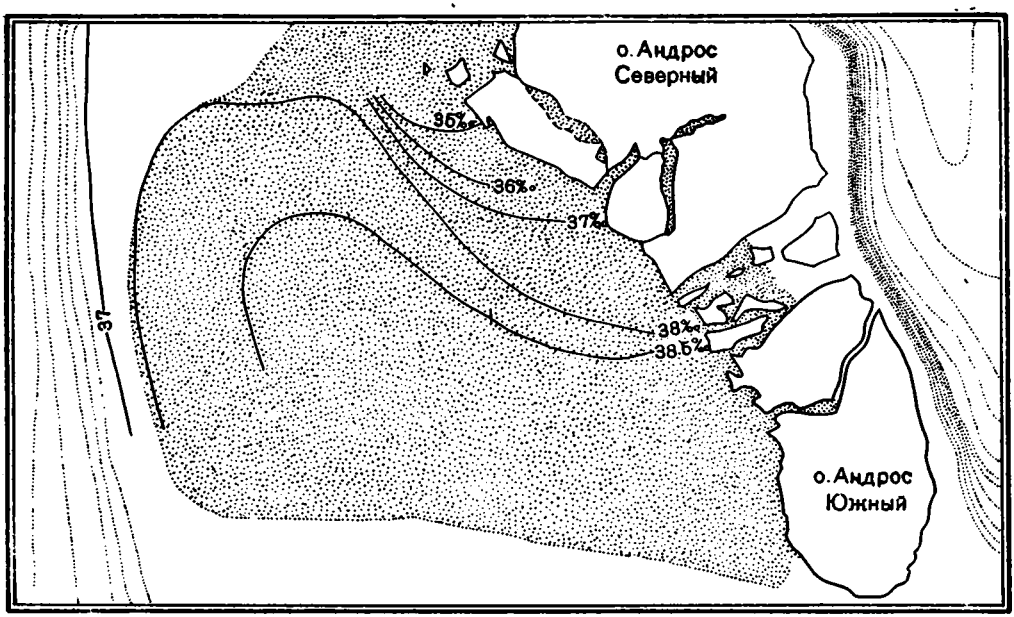
остатков мелководья в некоторых случаях, например, в Южной бухте, внутри лагуны Тортугас, лагуны Маркезас, встречается также и тонкораздробленный карбонатный ил, у которого пелитовая фракция составляет более 40%. Около половины карбонатных частиц пелитовой фракции состоит, по Торпу, из своеобразных арагонитовых иголочек, т. е. мельчайших удлиненных кристалликов арагонита. Эта своеобразная форма $CaCO_3$ впервые была установлена здесь Воганом (1917) и признана им за форму чисто химически образованного карбоната кальция. Фактические доказательства справедливости такого толкования были даны, однако, лишь много позже, работами М. Блэка (1933), Смита (1940) и Ги.

Резюмируя свои наблюдения над водой Багамской отмели в марте 1930 г. (во время интернациональной экспедиции на эту отмель), а также кое-какие литературные данные, М. Блэк установил два существенных факта.

В о-п е р в ы х, что температура воды над отмелью круглый год несколько выше, чем в открытом океане. «Средняя температура Гольфштрома во Флоридском проливе колеблется от 23,9° зимою до 29° летом. У Западного же побережья о. Андрос на мелководье в феврале и марте мы нашли от 23,9 до 27,2° в то время как в мангровых зарослях и болотах колебания были еще выше. По наблюдениям же Филда и Фиша в июле 1927 г. средняя

температура на мелководье была 30°, а непосредственно у побережья даже 31,1 и 33,3°».

Во-вторых, соленость на мелководье, как раз в области илов с арагонитовыми иголочками, была заметно выше, чем в открытом океане (фиг. 56). В то время как за пределами мелководья сумма солей составляла 36,6—37,0‰ (обычные в западной части Атлантики), на мелководье явственно обозначалась область с 38—38,5‰. Это обстоятельство отчетливо свидетельствует о том, что более теплая вода над мелководьем испаряется сильнее, чем в открытом океане, что и вызывает появление очага повышенной солености. Но при испарении воды и ее осолонении неизбежна химическая садка $CaCO_3$, ибо увеличение солености на 1‰ равносильно пони-



Фиг. 56. Соленость воды и распределение арагонитовых кристаллов на Багамской отмели (по М. Блэку). Точечная штриховка — область распространения арагонитовых иголочек.

жению растворимости на 5% от исходной (Траск, 1937). Арагонитовые иголочки, накопляющиеся в илах мелководья, очевидно, и демонстрируют этот химически выпавший $CaCO_3$. Последнее звено в цепи доказательств было найдено Смитом в 1940 г.[1] Непосредственными измерениями он показал, что щелочной резерв в воде мелководья ниже, чем в открытом море, т. е. что по мере испарения воды над мелководьем химическая садка $CaCO_3$ действительно происходит. Очень интересны также опыты Ревелла с водою, взятой над Багамской отмелью (1934). Этот исследователь продувал через нее воздух, лишенный CO_2, что содействовало разрушению имевшихся в воде бикарбонатов кальция. В результате из воды осел порошок, состоявший из иголочек арагонита, по размерам и виду в точности отвечавших арагонитовым иголочкам из осадков Багамской отмели.

Итак, вся совокупность обстоятельств, имеющихся на Багамской банке, такова, что химическое происхождение части карбонатов, в частности арагонитовых иголочек, здесь следует

[1] Цитирую по работе Свердрупа, Джонстона и Флеминга (1942).

рассматривать как безупречно доказанное. Тем самым доказывается вообще, что химическая садка $CaCO_3$ в океанах действительно происходит, причем идет как раз там, где это предуказывается гидрохимической теорией: на мелководье, в тропической зоне океанов. В глубь открытого моря, в пелагической зоне осадков, химический процесс постепенно ослабевает и следы его в осадке теряются. Мы нащупываем, таким образом, основную характерную черту — специфику процесса карбонатообразования в современных океанических водоемах. Она состоит в резком преобладании здесь прямого биологического извлечения $CaCO_3$ из воды над всеми остальными путями карбонатоосаждения. В частности, чисто химическое осаждение $CaCO_3$ в океанах резко ослаблено и в сколько-нибудь уловимой степени протекает лишь в прибрежной, мелководной зоне тропиков. Совершенно второстепенную роль играет также и микробиологическое осаждение карбонатов, локализующееся в илу и ограниченное ничтожными запасами потребного для его течения органического вещества.

Нетрудно видеть, что первенствующая роль в океанах прямого биогенного выделения $CaCO_3$ над всеми другими видами осаждения карбонатов прекрасно увязывается с питанием океанов карбонатным материалом и с их гидробиологическими особенностями. Как разъяснено в главе I, океаны получают сравнительно с прочими водоемами минимальное количество карбонатов на единицу их площади. Это минимальное годичное поступление $CaCO_3$ сочетается, с одной стороны, с обширно развитым миром донных и планктонных известьвыделяющих организмов, обитающих повсеместно географически и на всех глубинах; с другой — со сравнительно тонкой пленкой воды, пересыщенной $CaCO_3$, где только и возможен химический процесс; в остальной подавляющей массе океанической воды $CaCO_3$ находится в фазе недосыщения и химическое осаждение его исключается. Что же удивительного, если в этих условиях именно органический мир перехватывает главную массу поступающего карбонатного материала, а химический процесс в карбонатообразовании резко ослабляется и оттесняется на задний план. Других соотношений, пожалуй, трудно и ожидать.

Чтобы закончить рассмотрение механизма карбонатоосаждения в океанах, необходимо остановиться еще на одном вопросе: насколько доступны механическому переносу разные генетические типы карбонатов? Вопрос этот имеет существенное значение для правильного понимания соотношений между областью образования твердой фазы карбонатов и областями ее захоронения. По отношению к химически осажденному $CaCO_3$ ответ получается довольно определенный. Получающиеся при этом ничтожные по размерам кальцитовые кристаллы разносятся в составе тончайшей мути, взвешенной в морской воде, и могут садиться очень далеко от точек, где они образовались в воде. То же самое относится к тончайшей мути, получающейся от перетирания раковинного материала. Примером этому может служить пелитоморфный карбонат, участвующий в сложении синей гемипелагической глины. Возникает подавляющая масса этого пелитоморфного карбоната заведомо (т. е. по всей сумме наших знаний) в шельфовой зоне, но захороняется на континентальном склоне, куда сбрасывается суммой движений воды. Что дело обстоит таким образом, можно подтвердить следующими простыми подсчетами транспортабельности частиц. Пользуясь частью экспериментальными данными, частью формулой Стокса (для частиц $< 0{,}15$ мм), можно определить время падения частиц разной величины через столбы воды разной длины (т. е. для разной глубины моря). Зная эти времена и скорость горизонтального движения воды (течений) на разных уровнях гидрологического разреза, можно высчитать горизонтальный

снос частиц, который они испытывают в процессе падения на дно. Таким именно путем Кюненом (1943) и была построена таблица транспортабельности разных частиц одного и того же минерала в условиях Малайского архипелага, являющаяся модификацией, аналогичной более общей таблице, опубликованной Твенгофелом.

Таблица 60а

Дальность переноса минеральных зерен разного диаметра
(по Кюнену, 1943)

Диаметр частиц	Скорость падения в мм/сек.	Длительность падения	Дальность переноса		Примечание
			при глубине 0—1000 м	при глубине 1000—5000 м	
1 мм	50	6 часов	2 км	4 км	Скорость горизонтального перемещения в столбе 0—1000 м принята равной 10 см; для столба 1000—5000 м — равной 5 см в сек.
0,1 мм	4	2 суток	25 км	50 км	
0,01 мм	0,07	6 месяцев	1500 км	3000 км	
1 μ	0,0007	40 лет	150 000 км	300 000 км	

Так как величина химически осевших кристаллических индивидуумов $CaCO_3$ около 1 μ, а тончайшего карбонатного детритуса между 0,01—0,001 мм, то, как показывает таблица, хемогенные и обломочные карбонатные зерна имеют все возможности быть перенесенными с шельфа и отложенными на глубоком океаническом дне.

Существенно иначе обстоит дело с раковинными остатками бентоса. Благодаря крупным своим размерам, материал этот (даже если он не принадлежит прикрепляющимся формам) остается практически на месте, испытывая лишь ничтожные перемещения в пространстве. Раковинный детритус, конечно, более подвижен, но нужно обратить внимание на то, что средний диаметр частиц этого детритуса обычно гораздо больше среднего диаметра прочих (терригенных) обломочных частиц и, следовательно, подвижность раковинного детритуса существенно меньше, чем подвижность обломочных терригенных зерен. К сожалению, точных наблюдений над процессами перемещения раковинного детритуса в осадках Атлантического океана нет и мы вынуждены ограничиться здесь сказанным.

Как ни странным покажется это на первый взгляд, но известковый фораминиферовый (а тем более птероподовый) планктон также испытывает лишь ничтожное перемещение по горизонтали после своего отмирания.

Уже Меррей (1896), сопоставивший распространение отдельных фораминифер в воде и в осадках, пришел к заключению, что сильное горизонтальное перемещение падающих раковинок не имеет места. В. Шотт (1935) попробовал подойти к решению вопроса с расчетом. Пользуясь формулой $E = T \cdot \frac{S}{V}$, где T — глубина водоема, S — горизонтальная скорость течения, а V — скорость падения (равная у скорлупок с диаметром 0,4 мм 2,11 см в сек.), он подсчитал снос раковин для ряда конкретных станций. Так как главным местом обитания фораминифер является верхний 100-метровый слой воды, то при расчете из глубины водоема он вычитался. Полученные результаты сведены в табл. 61.

Несмотря на ориентировочный характер цифр, видно, что горизонтальный снос планктонного фораминиферового материала имеет, сравни-

Таблица 61

Горизонтальный снос падающих отмерших раковин фораминифер морскими течениями

Станция	Глубина моря в м	Снос фораминифер с диам. 0,4 мм при скорости падения 2,11 см в сек.
214	4055	До глубины 1000 м примерно 4,7 км в западном направлении
229	4668	» » 700 м » 4,9 км в южном »
241	4075	» » 2000 м » 9 км в восточном »
254	3972	» » 2000 м » 14 км в западном »
288	4404	До морского дна » 10,6 км в южном »

тельно с размерами самого водоема, ничтожную величину. Иными словами, «отмершие пелагические фораминиферы падают на морское дно в ближайшем соседстве с местом их обитания» (В. Шотт).

Кокколитофоридовый планктон, в особенности после распада раковин на составляющие их кокколиты, испытывает, конечно, более далекий перенос, но, поскольку общая роль этих организмов в карбонатообразовании совершенно второстепенна, указанное обстоятельство не может отразиться на общей картине распределения биогенного карбоната.

Таким образом, в отличие от химически осажденного и тонкообломочного, биогенный кальцит океанических бассейнов не подвергается сколько-нибудь заметному перераспределению гидродинамическим режимом бассейна, но, так сказать, прямо проектируется на дно. Процессы механической седиментации в локализации на дне биогенного кальцита всех видов практически не играют сколько-нибудь заметной роли. Схема распределения абсолютных масс этого кальцита есть слегка искаженная схема локализации живых масс организмов в океаническом водоеме.

Охарактеризованное различие в отношении к гидродинамическому режиму водоема разных генетических типов карбонатов имеет для литологии существенное значение, так как позволяет, как увидим далее, индивидуализировать картину течения карбонатообразовательного процесса в бассейнах разного физико-географического типа.

3. О доломите в составе осадков Атлантического океана

Как известно, в составе карбонатной части океанических осадков всегда или почти всегда констатируется еще и $MgCO_3$, то в очень незначительной «рассеянной» форме, то в виде крупных скоплений. Поэтому, касаясь характеристики океанического карбонатонакопления, необходимо хотя бы вкратце остановиться и на этой стороне дела.

Для глубоководных отложений до сих пор наши знания базируются на анализах экспедиции «Челленджера». К сожалению, солянокислые вытяжки здесь не сопровождались определениями CO_2 и, значит, дают завышенные значения $MgCO_3$.

Из табл. 62 видно, что общее (среднее) количество $MgCO_3$ в глубоководных илах ничтожно, колеблясь в разных типах осадков в общем между 1 и 2%. Если же учесть, что содержание $MgCO_3$ здесь заведомо завышено (из-за несовершенной методики анализа), то мы должны будем признать, что степень магнезиальности глубоководных и мелководных илов

Таблица 62

Состав карбонатов гемипелагических и пелагических осадков
(по Меррею и Ренару)

№ п/п.	Наименование осадков	Общая карбонатность осадка в %	$CaCO_3$ в %	$MgCO_3$ в %	Число анализированных проб
1	Синий ил	12,48	2,35	0,85	2
2	Зеленый песок	37,65	49,46	2,02	1
3	Зеленый ил		46,36	0,57	1
4	Вулканический ил . .	24,62	36,44	1,43	3
5	Глобигериновый ил	64,47	66,60	1,12	21
6	Птероподовый ил . .	79,25	82,54	0,90	3
7	Красная глина	6,70	6,59	1,84	16
8	Радиоляриевый ил . .	4,01	3,21	1,98	3

приблизительно одинакова (противоположный вывод С. В. Бруевича и А. И. Белева (1941) сделан при игнорировании отмеченного методического дефекта и потому неверен). Поскольку глубоководные карбонатные илы океанов органогенны (см. выше), с этим генезисом их следует связывать и их магнезиальность. Минералогическая форма $MgCO_3$ установлена не вполне точно. К. Корренс указывает на неоднократное нахождение в глобигериновых илах экваториальной части Атлантического океана ромбоэдров доломита. Раджиевским доломит указывается в числе минералов тяжелой фракции из осадков у Гвинейского побережья и у о. Зеленого мыса. Исчерпывают ли эти доломитовые зерна всю массу $MgCO_3$ в осадке или же имеется еще $MgCO_3$ обычного «раковинного» типа (т. е. неопределенной минералогической формы) — остается неясным.

Близкая картина содержания и распределения $MgCO_3$ обнаружена Е. Торпом (1931, 1935) в мелководных известковых илах Багамской отмели и Флоридского мелководья, где, как мы знаем, накопляются осадки с некоторой примесью химически осажденного материала. По многочисленным анализам Е. Торпа оказалось, что $MgCO_3$ всегда присутствует в осадке, но в весьма незначительных количествах, колеблющихся от 0,4 до 3% $MgCO_3$, редко выше. Это всегдашнее наличие углекислого магния среди карбонатов мелководных известковых осадков стоит, вероятно, в связи с тем, что сами эти осадки в основе своей биогенны и состоят из обломков кораллов, водорослей, иглокожих и т. д., т. е. таких групп организмов, которые концентрируют в своем скелете наряду с $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Е. Торп специально анализировал скелеты известковых водорослей, кораллов и других организмов с Флоридской отмели и убедился в том, что они содержат $MgCO_3$. В связи с этим интересно отметить, что оолитовые зерна, представляющие собою нацело химическое образование, почти не содержат $MgCO_3$, лишь в одном случае углемагниевая соль составляла 0,38%, в трех же других образцах ее масса определялась следами. Форма $MgCO_3$ в осадке осталась Торпом не определенной. Возможно, это та своеобразная форма $MgCO_3$, которая присуща раковинам.

На фоне слабой доломитизации подавляющей массы океанических осадков встречаются отдельные точки, участки, где доломитизация эта выражена гораздо резче. Такими участками в экваториальной части Атлантического океана являются места развития известковых конкреций среди карбонатных осадков.

Доломитизация конкреций была описана Е. Филиппи (1907) на примере отмели «Сена». Отмель эта находится под 33°47′ сев. шир. и 14°20′ зап. долг.,

к северо-востоку от о. Мадейры. Глубина отмели всего 146 м, но склоны ее уходят под углом 11—25° на глубины до 4000 м.

18 августа 1899 г. экспедиционное судно «Вальдивия» драгировало на этой отмели и драга принесла с глубины 150 м «известковый песок, который состоял из обломков мшанок, кораллов и гидрополипов, раковин птеропод и других моллюсков, игол и скорлупок ежей, пелагических и донных фораминифер, отолитов, обломков ракообразных, твердых частей *Alcyonaria*, известковых водорослей, спикул губок, кусков пемзы и пр. Вместе с этой пестрой смесью главным образом органогенных составных частей драга принесла несколько своеобразных крупных кусков пород. Большинство их представляло собою светлый желтоватый известняк, со всех сторон пронизанный ходами животных и покрытый трубками серпул. Самый крупный кусок был уплощен, имел треугольные очертания и весил 2,1 кг. Вместе с известковыми кусками был найден обломок гранатового гнейса с ясно выраженной ледниковой шлифовкой. На нем были видны примазки известняка и, кроме того, поверхность куска усажена трубками червей и колониями губок».

На расколах известковых кусков было установлено, что поверхностная их часть рыхлая и дырчатая, но внутренние участки весьма крепкие и сплошные. Под микроскопом оказалось, что известняки представляют собою «скопление малоизмененных обломков организмов; преобладают двустворки и гастроподы, наряду с которыми часты обломки известковых водорослей. Достаточно обильны также пелагические и донные фораминиферы (Globigerina), но очень редки иглокожие, мшанки и кораллы. Эти органогенные обломки скреплены чрезвычайно тонкозернистым карбонатным цементом, окрашенным несколько темнее, чем органические остатки».

Химический анализ отдельных кусков выявил значительно повышенное содержание $MgCO_3$, как это видно из табл. 63.

Таблица 63

Химический состав известковых конкреций отмели «Сена» в %

№ п/п	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cl	SO_3	H_2O
1	81,61	14,36	4,39	0,38	—	—	—	—	—
2	79,92	18,17	—	0,61	—	—		—	—
3	88,32	11,11	—	0,04	0,01	—	—	0,19	0,59
4	80,91	17,28	—	0,26	0,33	0,54	Сл.	—	0,26

Для выяснения формы нахождения $MgCO_3$ шлифы были обработаны реактивом Лемберга ($AlCl_3$ + раствор кампешевого дерева), причем кальцит по истечении нескольких минут прокрашивается, доломит же остается неокрашенным. Выяснилось, что в конкрециях повсеместно имеется доломит, причем он встречается в трех формах. Наичаще доломит приурочен к цементу органических остатков. «Среди тонкозернистой основной массы лежат многочисленные более крупные зерна с угловатыми, по большей части явственно ромбоэдрическими, очертаниями, которые даже после 10-минутного воздействия реактива Лемберга остаются неокрашенными и таким образом, несомненно, являются доломитными. Распределение ромбоэдров доломита в известковой массе цемента весьма неравномерное: на отдельных участках они скучиваются настолько, что составляют $^9/_{10}$ цемента, на других преобладает тонкозернистая известковая масса». Второй формой доломита является замещение раковинных остатков, что

особенно хорошо видно на известковых водорослях. Замещение это протекает в несколько стадий. «Вначале доломит выполняет внутренние поры скелета водоросли, потом происходит доломитизация стенок перегородок скелета; при этом остаток $CaCO_3$ все же прослеживается посередине перегородок, разделяя две доломитные краевые ее полоски. Доломитизация происходит таким образом снаружи во внутрь и обычно в середине остается еще участок скелета с наибольшим содержанием кальцита. Когда доломитизация становится полной, структура водоросли исчезает полностью». Третьей формой доломита является выполнение им пор.

Специальные пробы на арагонит (реакция Мейгена с азотнокислым кобальтом) обнаружили полное его отсутствие, что, как мы увидим ниже, вообще характерно для доломитного парагенезиса.

Из приведенных данных вытекает, что доломитизация происходит после отложения осадка, в процессе диагенеза, почему доломит и замещает раковинные остатки и выполняет поры.

К сожалению, куски известняка в пробе с отмели «Сена» явно не современные. «Органические остатки, ныне отлагающиеся на отмели, имеют — по словам Е. Филиппи — совсем иной габитус сравнительно с теми, какие включены в доломитизированных известковых кусках». Не исключено, что куски эти занесены на отмель вместе с гранатовым гнейсом, либо принадлежат более древнему периоду, когда отмель «Сена» была мельче. Эти неясности затрудняют выяснение деталей генезиса доломита. Однако приуроченность образования его к стадии диагенеза при всех вариантах остается незыблемой.

Своеобразные карбонатные конкреции были встречены также вблизи Бермудских о-вов на так называемых отмелях «Челленджера», «Аргуса», имеющих глубину всего 10—8 м. В октябре 1905 г. на них Г. Бин собрал драгою большое число известковых желваков, погруженных в достаточно тонкий известковый ил. Желваки весили от 118 до 940 г и имели приблизительно шаровидную форму, поверхность их была ямчата и шероховата и к ней прикреплялись известковые водоросли, гидрокораллы и другие организмы. На расколе было видно, что внешние слои отличались концентрическим и ячеистым строением и были обогащены обломками кораллов, мшанок и известковых водорослей, внутренние же были более компактны, а среди органических остатков часто содержали раковины гастропод и других моллюсков. Химический анализ внутренних частей конкреций показал 88,61% $CaCO_3$ и 4,98% $MgCO_3$, причем были констатированы также ничтожные количества $FeCO_3 + MnCO_3$, органического вещества и тонкого кластического материала. В более наружных частях конкреций содержание $MgCO_3$ поднималось до 10,70%, вероятно за счет увеличенных количеств обломков водорослей и мшанок. К сожалению, форма углекислого магния не была исследована.

4. К вопросу о происхождении доломита в осадках океанических водоемов

По вопросу о доломитообразовании существует, как известно, большое разнообразие взглядов. Не касаясь здесь общего их разбора, остановимся лишь на тех процессах, какие, на наш взгляд, могут реально иметь место в условиях современного осадкообразования.

Первым таким процессом является принос доломита в составе обломочной взвеси, какая переносится многими реками, особенно протекающими большую или меньшую часть своего пути по засушливой зоне, как Нил, Миссисипи и другие реки. В табл. 45 были приведены карбонатные анализы мути из нескольких отечественных рек аналогичного типа:

рр. Сыр-Дарьи, Аму-Дарьи и Или. Как видим, в составе их часто присутствует $MgCO_3$ в количествах до 1—2%. Зерна фр. 0,25—0,01 мм, по определениям З. П. Ивановой, содержат доломит; вероятно, это и есть форма нахождения $MgCO_3$ во взвеси вообще. Это тем более вероятно, что рр. Сыр-Дарья, Аму-Дарья, Или текут из областей, где развиты доломитные палеозойские толщи. Если это так, то какая-то часть доломита в нормальных, а также и во внутриконтинентальных водоемах (о чем см. ниже, главу IV) имеет чисто обломочный генезис. Конечно, доля такого обломочного доломита в общем карбонатонакоплении в названных водоемах может быть чрезвычайно небольшой. Но принципиально на это обратить внимание следует, так как этот процесс обычно игнорируется. На возможность именно такого генезиса доломита в осадках пролива св. Давида (в Атлантическом океане) указывал П. Траск (1937). Не исключено, что частично такой генезис имеет доломит в осадках Северного Полярного моря.

Заметим, что когда обломочная карбонатная муть, содержащая доломит, попадает в северные моря, вода которых не насыщена $CaCO_3$, эта муть испытывает частичное обогащение доломитом за счет усиленного растворения кальцита, и осадок на дне может оказаться более доломитным, чем исходная муть. На этот процесс впервые обратил внимание Хегбом (см. Пиа, 1933, 2), но его указание как-то прошло незамеченным.

Резкую противоположность обломочному доломиту составляет доломит аутигенный, возникший в самом водоеме за счет внесенных в него ионных растворов Ca и Mg. Пути его генезиса также различны; их по крайней мере три.

Первый из них — это нормальный ход химического осаждения $CaCO_3$ из пересыщенных его растворов путем их испарения, что является нормальным случаем в водоемах засушливой зоны. Как уже указывалось подробно в первой части, при таком испарении в осаждение всегда вовлекаются небольшие порции и углекислого магния в виде его основных разностей. Оседающий $MgCO_3$ в процессе садки образует, вероятно, твердый раствор в кальците, иначе — смешанную соль Линка. При перекристаллизации карбонатов в процессе диагенеза эта первоначальная связь $MgCO_3$ с $CaCO_3$ заменяется на связь доломитную. Таким путем вероятно может быть объяснено частое наличие рассеянных доломитных кристаллов в известковых осадках нормальных и внутренних морей, а также и в осадках начальных стадий осолонения лагун. По самой сути процесса он способен, однако, дать лишь ничтожную примесь доломита, измеряемую долями процента до 1—2%, вряд ли больше. При образовании такого диагенетического доломита в илу возможны, конечно, миграции $MgCO_3$ и усиленная концентрация доломита в одних точках за счет исчезновения в других. Так могут возникнуть доломитные конкреции и бесформеные пятна в илу вроде тех, что были описаны Е. Филиппи в океанических осадках.

Отлично от описанного случая происходит садка магнезиальных соединений на тех участках морских водоемов, которые под влиянием нагрева и деятельности растений резко повышают свой pH до 9,0 единиц и выше. Такие случаи были на деле зафиксированы в водорослевых зарослях на мелководье Каспия; по Н. М. Книповичу (1938), pH поднимается порою до 9,12—9,20. Не исключены подобного рода повышения pH и на водорослевых зарослях, входящих в состав коралловых рифов. В таких случаях налицо условия для садки $Mg(OH)_2$ или основных гидратированных разностей $MgCO_3$. Позже, в процессе диагенеза, они усредняются углекислотой, полученной от разложения органических соединений, дегидратируются и приобретают доломитную связь с $CaCO_3$. В отличие от описанного ранее случая образования доломита, этот второй путь его генезиса,

указанный впервые Ирвингом (1925), приурочен строго к прибрежной мелководной зоне, да и внутри ее он имеет, повидимому, ограниченное локальное распространение. Но зато таким путем в осадок могут поступать, повидимому, крупные массы $MgCO_3$, обусловливающие высокий процент доломитности карбонатных илов. Эта схема легче других могла бы объяснить доломитизацию рифов Фуна-Фути, поднятых рифов Тихого океана и другие подобные образования. При наличии достаточных волнений тонкая муть основных солей $MgCO_3$ может, после ее образования, разноситься более или менее далеко от места ее возникновения в воде и концентрироваться в затишных, более глубоких участках вместе с наиболее тонкозернистой кальцитовой мутью. Это вызовет наибольшую доломитность именно тонкозернистых пелитоморфных осадков, включенных в рифовые толщи или лежащих в стороне от них, на большем или меньшем удалении и на большей глубине. Для истолкования многих случаев ископаемых пелитоморфных доломитов, имеющих габитус первичного осадка и обладающих специфическим биоценозом, этот способ образования диагенетических доломитов представляет особый интерес и, повидимому, широко развит.

Третий путь генезиса доломита — это внос $MgCO_3$ организмами в составе их раковин и вообще скелетных образований. Известно, что «магниевая функция» свойственна весьма многим таксономическим группам животных и растений и что концентрация $MgCO_3$ в раковинах может достигать 36%. Истинная форма углемагниевой соли, как неоднократно подчеркивалось выше, до сих пор с точностью не установлена; возможно, это твердый раствор $MgCO_3$ в $CaCO_3$. Но в дальнейшем, в процессе диагенеза, эта форма существования углекислого магния заменяется более устойчивой доломитной связью. Таким путем вероятно объясняется пятнистая доломитизация раковинных и рифовых известняков.

У всех охарактеризованных типов диагенетического доломита имеется то общее, что *они возникают за счет преобразования химической формы твердого* $MgCO_3$, *внесенного в осадок из воды бассейна*. Наряду с ними существует еще один принципиально отличный путь возникновения доломита в илу, когда процессы диагенеза обусловливают *не только форму существования, но и самое появление* $MgCO_3$ *в илу*. Этот особый путь был впервые описан автором в 1947 г. на примере Каспийского моря. Суть его в следующем. Известно, что в илах развиваются, благодаря гниению, большие массы CO_2. При наличии в осадке твердой фазы $CaCO_3$ это ведет к обратному переходу в раствор некоторого количества углекальциевой соли и к возникновению часто очень высокого щелочного резерва, превосходящего резерв придонной воды и достигающего 30—40 мг-экв. на литр (см. первую часть, главу II). Стабильным этот высокий щелочной резерв, однако, быть не может, так как CO_2 малопомалу диффундирует из ила в воду или в другой, менее богатый CO_2 осадок, и давление ее в ходе времен неизбежно должно понижаться. Но убыль CO_2 сейчас же должна, по законам карбонатных равновесий, вызвать обратное выпадение $CaCO_3$ в осадок. Процесс этот принципиально сходен с садкой $CaCO_3$ из пересыщенных растворов при их испарении и, следовательно, должен сопровождаться вовлечением в осадок небольших масс $MgCO_3$, до того отсутствовавших; этот захваченный углекислый магний образует рано или поздно доломит. Реальность этого процесса доказывается тем обстоятельством, что содержание $Mg^{\cdot\cdot}$ в иловой воде каспийских илов, по данным Э. С. Залманзон и Виноградовой-Томашевской, всегда понижено по сравнению с концентрацией магния в морской воде. Это, так сказать, «прямая улика» диагенетического доломитообразования описываемого типа.

По сути дела, процесс этот может привести к новообразованию только очень небольших масс доломита порядка долей процента до немногих процентов. Но стягивание доломита к одной точке из большого пространства может создать высокодоломитные пятна. Характерная черта этого способа образования доломита заключается также в том, что максикального развития он достигает в илистых грунтах, богатых органическим веществом и с максимальным (по С. В. Бруевичу) щелочным резервом в грунтовых растворах.

Резюмируя сказанное, приходится признать, что доломит в осадках низких степеней осолонения водоемов третьего класса представляет собой весьма полигенный минерал. Можно считать доказанными, а частью весьма вероятными, три существенно различных типа его:

I. Доломит обломочный.

II. Диагенетический доломит в широком смысле слова, возникший за счет:

а) увлечения $MgCO_3$ осаждающимся $CaCO_3$ из пересыщенных его растворов;

б) садки $Mg(OH)_2$ и основных солей $MgCO_3$ под влиянием резкого повышения pH в местах обильного развития подводных растений;

в) вноса $MgCO_3$ в осадок с раковинами организмов.

III. Собственно диагенетический доломит в узком смысле слова, связанный с карбонатным режимом иловых вод.

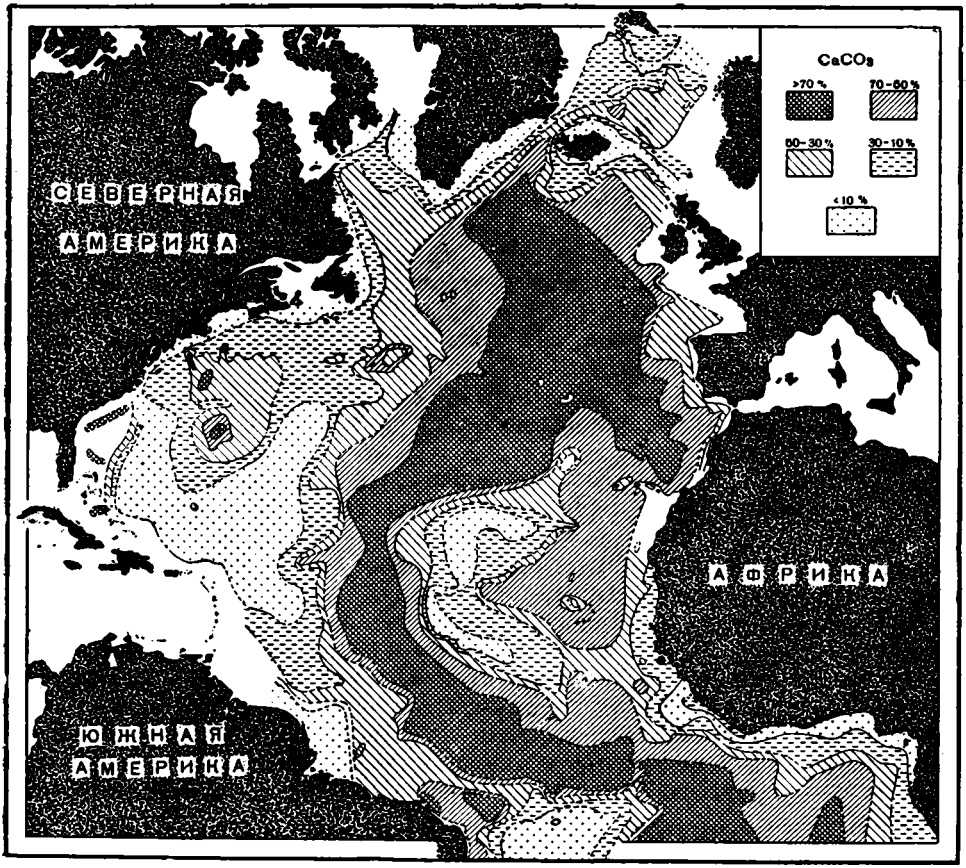
К сожалению, по морфологическим признакам перечисленные типы далеко не всегда могут быть распознаны, в частности I, IIа, IIб и III, что не мешает им все же реально существовать в природе. Реальность перечисленных генетических типов доломита следует не столько из морфологических особенностей, сколько из физико-химических и биологических данных по водоемам, а также из седиментационных балансов карбонатного процесса; последнее особенно относится к доломиту обломочному.

По распределению на площади водоема разные генетические типы доломита, повидимому, неодинаковы. Локализация обломочного доломита (I) зависит от размеров его частиц. Поэтому он может скопляться и в прибрежных и глубоководных тонкозернистых осадках. Все разности типа II (а, б, в) — типично мелководные образования, что вытекает из существа процессов их возникновения. Напротив, тип III — типичный компонент относительно глубоких тонкозернистых илов, богатых органическим веществом.

5. Распределение процентных концентраций карбонатов в океанических осадках и факторы, его контролирующие (на примере Атлантического океана)

После анализа качественной стороны карбонатообразования естественно обратиться к количественной его стороне — к изучению распределения процентных концентраций $CaCO_3$ в океанических осадках и к выяснению механизма, контролирующего это распределение.

На фиг. 57 воспроизведена карта карбонатности северной половины Атлантического океана (в %) Корренса (1935). Изучая эту карту, легко установить, что размещению карбонатов присуща ярко выраженная зональность как в меридиональном направлении, так и в широтном. Идя от северных высоких широт на юг, мы встречаемся в области Северного Полярного моря с территорией минимального карбонатонакопления. По данным Т. И. Горшковой, обрабатывавшей сборы плавающей станции «Северный полюс», в центральной части Полярного моря карбонатность илов колеблется от 5 до 9,5%; в прибрежных же его частях, например в Баренцовом и Карском морях, и того меньше, опускаясь до 0,5—1,0%.



Фиг. 57. Распределение карбоната кальция в осадках Атлантического океана (по Корренсу).

По мере продвижения на юг карбонатность осадков поднимается до 20—25%, а несколько южнее Исландии даже до 50% и выше (как максимум). Примерно от 62° с. ш. и до 45° ю. ш.[1] тянется зона с максимальной карбонатностью илов свыше 50% и даже свыше 75%, местами же 85—88%. К югу от 45° ю. ш. наблюдается обратный ход изменений: максимальная карбонатность быстро спускается до 25—30%, потом до 10% и ниже 10%. Южнее широты, примерно, 50° максимальная карбонатность нигде не превосходит 10%, а в околополярной антарктической зоне карбонатность в осадках вообще отсутствует (?).

Таким образом, отчетливо вырисовывается тяготение сильно карбонатных илов к области теплых и умеренных климатов и «отталкивание» их от холодных областей высоких широт. Характерно при этом, что зона высоких концентраций $CaCO_3$ расположена явно несимметрично относительно экватора: в северном полушарии она простирается до 62° с. ш., в южном же лишь до 40—42° ю. ш.

На поперечном разрезе через океан картина изменчива и определяется местом расположения профиля. В Полярном море и на огромной северной трети Атлантического океана (до 30° с. ш.) неизменно отмечается, что минимальный процент карбонатности (0—10%) наблюдается у берегов, к центру же карбонатность илов постепенно возрастает и в более южных

[1] Уже за пределами карты (фиг. 57).

частях более или менее широкая центральная полоса характеризуется карбонатностью 50—70%. При этом центральная, обогащенная $CaCO_3$ зона, как правило, располагается эксцентрично относительно котловины океана. В рельефе дна максимум карбонатности приходится на срединный Атлантический хребет, спускаясь с него в прилежащие депрессии, особенно в восточную. В тропической зоне, от 30° с. ш. до примерно 28° ю. ш., эта простая и ясная картина усложняется весьма характерным образом. К западу и к востоку от срединного Атлантического хребта в областях наибольшего понижения океанического дна появляются почти симметрично расположенные пятна минимальной карбонатности илов, спускающейся обычно до 0—10%, редко выше. За пределами котловин с малокарбонатными осадками асимметрия в локализации максимальной карбонатности остается, и центр карбонатонакопления попрежнему сдвинут в восточную половину океана. Последний (третий) отрезок океанического дна простирается от 28 до 40° ю. ш. Здесь осложняющее влияние глубоких котловин прекращается и восстанавливается то непрерывное возрастание карбонатности к центру океана, какое наблюдалось в первой Северной зоне; сохраняется даже и тип асимметрии карбонатонакопления. Можно сказать поэтому, что в размещении концентраций $CaCO_3$ по простиранию океана везде выдерживается, в сущности, один и тот же план: процентное содержание карбонатов в осадке нарастает от берегов океана к его центральной полосе, причем эта полоса располагается явно асимметрично, сдвигаясь в восточную часть бассейна. В тропической части океана такая локализация $CaCO_3$ усложняется наличием четырех малокарбонатных участков, располагающихся по 2 с каждой стороны Срединного хребта и отвечающих максимальным понижениям океанического дна.

Обращаясь к механизму, контролирующему описанное распределение $CaCO_3$ на дне океана, нетрудно показать, что он достаточно сложен. Выше, характеризуя карбонатный режим Атлантического океана, мы отмечали, что степень насыщенности атлантической воды $CaCO_3$ максимальна под тропиками и резко убывает по направлению к полюсам. В области высоких широт, как на севере, так и на юге, морская вода на всем разрезе не насыщена углекислым кальцием, что является прямым результатом низкой температуры полярных вод и их пониженной солености. В силу недосыщенности воды $CaCO_3$, его химическая садка здесь прекращается. Вместе с тем известьвыделяющий планктон и бентос в полярных морях представлен беднее количественно, чем под тропиками; таким образом, и биогенная садка $CaCO_3$ в полярных морях угнетена. К тому же недосыщенность воды углекальциевой солью создает возможность растворения известковых скелетов при падении их на дно и при лежании на дне. Все, вместе взятое, и вызывает пониженную карбонатность полярных морей сравнительно с тропическими, где указанные отрицательно действующие факторы отсутствуют. Иными словами, ослабление карбонатонакопления в полярных зонах есть прямое следствие климатических условий, отрицательно сказывающихся и на карбонатных равновесиях воды и соответственно на возможностях органической экстракции $CaCO_3$. При такой трактовке вопроса, ныне являющейся общепризнанной, остается все же неясным, почему к северу от экватора интенсивное карбонатонакопление продвигается гораздо дальше, чем в южном полушарии?

Ответ на это нужно искать, повидимому, в системе поверхностных течений и связанном с ними температурном режиме. В северном полушарии

теплые и соленые воды Гольфштрема, зародившиеся в экваториальной области, доходят до очень высоких широт, прослеживаясь (в глубине) даже на площади Полярного моря. Вместе с этими водами далеко продвигается на север и граница насыщения воды $CaCO_3$, равно как и зона обитания богатого известьвыделяющего планктона, что и вызывает проникновение высококарбонатных илов до высоких широт. В южном полушарии течений, эквивалентных Гольфштрему, нет, понижение температуры и солености поверхностных вод наступает гораздо быстрее и высокая карбонатность илов кончается на гораздо меньшем удалении от экватора, чем на севере.

Так, накладываясь на общее ухудшение климатических условий по мере удаления от экватора, гидродинамический режим океана осложняет это влияние, вызывая асимметрию в локализации сильно карбонатных илов относительно экватора.

В истолковании распределения процентных содержаний $CaCO_3$ на поперечном разрезе через океан среди исследователей пока меньше согласия. П. Траск, посвятивший анализу статистики карбонатов в морских осадках специальную работу (1937), обратил внимание на то, что прибрежным (шельфовым и гемипелагическим) мало карбонатным илам отвечает часто (но не всегда) поверхностная вода с несколько пониженной соленостью до 3,2—3,3‰. Поскольку понижение солености воды ведет к возрастанию растворимости $CaCO_3$ (5% на 0,1‰S), естественно, возникает мысль, что именно пониженная соленость поверхностных прибрежных вод является причиной малого содержания карбонатов в прибрежных осадках океанов. Эта идея красной нитью проходит через всю работу Траска и является стержневой и главной мыслью его труда вообще. Возможен, однако, и принципиально другой подход к решению вопроса. Вспомним, что одновременно с садкой $CaCO_3$ на дне моря осаждается обломочный терригенный материал, поступающий с берега. При этом по ряду данных устанавливается, что главные массы этого материала оседают вблизи берега и на некотором отдалении от него, к центру же водоемов они быстро убывают. Оседая вместе с карбонатами, обломочный силикатный и кварцевый материал естественно «разбавляет» $CaCO_3$, разубоживает его содержание в осадке. Поскольку это «разбавление» сильнее у берега и слабее в центре моря, естественно получается, что в прибрежной полосе осадки мало карбонатны, к центру же карбонатность их возрастает. При таком толковании явления распределение процентных содержаний $CaCO_3$ на поперечном сечении через Атлантический океан не отражает реальную интенсивность карбонатообразовательного процесса в разных частях океана, но оказывается явлением производным от соотношений абсолютных масс $CaCO_3$ и разбавляющего обломочного материала. Подобного рода соображения принципиально не новы. Они высказывались давно и известны уже Андрэ (1920), а потом повторялись Корренсом и др. Известны они и Траску. Но никем из авторов пока не сделано попытки доказать справедливость этой мысли и вместе с тем никто не кладет ее в основу истолкования явления, извлекая из него все соответствующие заключения. Обычно разбавляющее действие обломочного материала упоминается лишь для полноты анализа или для истолкования каких-либо частных случаев, где влияние этого фактора, так сказать, бросается в глаза. Но в целом разбавление расценивается всегда лишь как дополнительный, вспомогательный, второстепенный фактор; особенно это видно в построениях П. Траска (1937).

Если ограничиваться только рассмотрением размещения процентных содержаний $CaCO_3$, то получить строгое решение дилеммы невозможно.

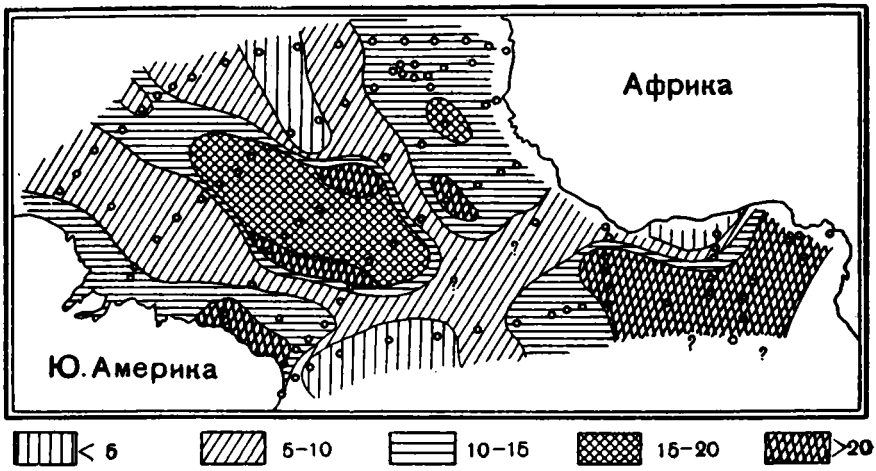
Уверенно разобраться в ней позволяет лишь метод абсолютных масс, разработанный мною на примере Черного моря (1947). Так как осадки по крайней мере экваториальной части Атлантического океана точно стратифицированы (на микрофаунистической базе) В. Шоттом (см. ниже), то тем самым создается главная база для применения метода абсолютных масс. Определения процентных содержаний $CaCO_3$ имеются в изобилии. Некоторое осложнение вносит отсутствие прямых определений объемного веса атлантических осадков. Поскольку, однако, синяя гемипелагическая глина Атлантического океана практически идентична по всем показателям (гранулометрии, химическому составу) черноморской глине, а глобигериновый ил химически очень близок к черноморскому известковому илу, были использованы черноморские данные.

Объемный вес гемипелагической синей глины был принят (на сухое вещество) равным 1,8, а глобигеринового ила с содержанием $CaCO_3$ 70% равным 0,9; промежуточным разностям осадка придавались промежуточные значения объемного веса, ориентируясь на содержание $CaCO_3$ и принимая (по опыту Черного моря), что объемный вес пелагических осадков убывает с возрастанием содержания $CaCO_3$. Опираясь на эти цифры, были высчитаны для всех станций, стратифицированных В. Шоттом (1935), абсолютные массы $CaCO_3$ и обломочного материала, осевшие за послеледниковое время в разных частях экваториальной полосы Атлантического океана. На полученных данных затем построены карты и профили, изображенные на фиг. 58—62.

Изучая профили фиг. 60—62, легко констатировать, что наиболее прибрежные из доступных станций, как правило, отнюдь не отличаются пониженными абсолютными массами $CaCO_3$ сравнительно со станциями, более центрально расположенными, как это утверждает Траск. Напротив, абсолютные массы $CaCO_3$ в прибрежных станциях держатся либо на том же уровне, что у станций пелагических, либо даже на несколько более высоком. О том же говорит изучение и карты абсолютных масс $CaCO_3$. Вдоль всего южноамериканского побережья абсолютные массы $CaCO_3$ держатся на уровне 10—15 г/см², а иногда поднимаются до 40 г/см². То же вдоль западного побережья Африки. На ограниченном пространстве Гвинейского побережья абсолютные массы $CaCO_3$ падают до значений <5 г/см², но затем повышаются опять до максимальных величин. В центральной части моря наибольшие площади характеризуются величинами $CaCO_3$ от 5 до 10 г/см², но в самом центре пролегает полоса со значениями 10—15 и 15—20 г/см². Таким образом, размещение абсолютных масс $CaCO_3$ на площади Атлантического океана само по себе еще не дает ответа, почему прибрежные зоны его характеризуются низким процентным содержанием $CaCO_3$, а пелагические гораздо более высоким (в 3—5 раз).

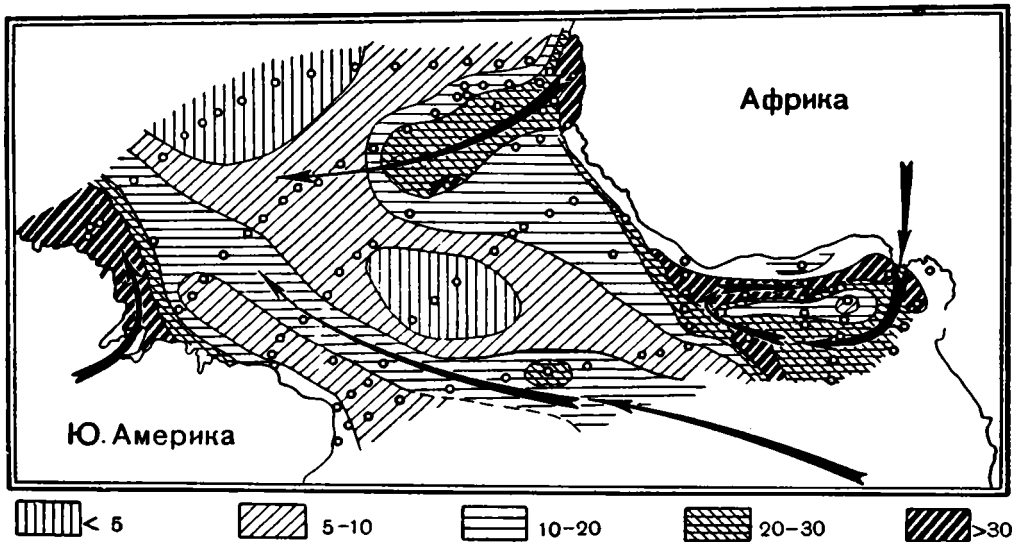
Существенно яснее становится дело, если помимо $CaCO_3$ мы учтем еще второй фактор — о б л о м о ч н ы й м а т е р и а л. На обоих концах профиля 61 прекрасно видно, как по мере приближения к берегу абсолютные массы обломочного материала резко возрастают и отсюда % $CaCO_3$ в прибрежных осадках сразу падает, хотя а б с о л ю т н ы е м а с с ы $CaCO_3$ з д е с ь н и ч у т ь н е м е н ь ш е, а ч а с т о б о л ь ш е, ч е м в б о л е е п е л а г и ч е с к и х с т а н ц и я х. Напротив, абсолютные массы обломочного материала в этих пелагических частях моря резко понижены сравнительно с тем, что наблюдается в прибрежных, и отсюда, при тех же абсолютных массах $CaCO_3$, что в прибрежье, резко повышенный (в 2—4 раза) процент $CaCO_3$. В общем, как легко убедится читатель, вся картина распределения процентных концентраций $CaCO_3$ на этом профиле контролируется практически распределением обломочного материала. Реальная интенсивность карбонатообразования лишь усложняет в деталях картину, полученную под влиянием разноса обломочных

частиц. То же самое и на других профилях. Низкий % $CaCO_3$ у правых концов их — прямое следствие возрастания абсолютных масс обломочного



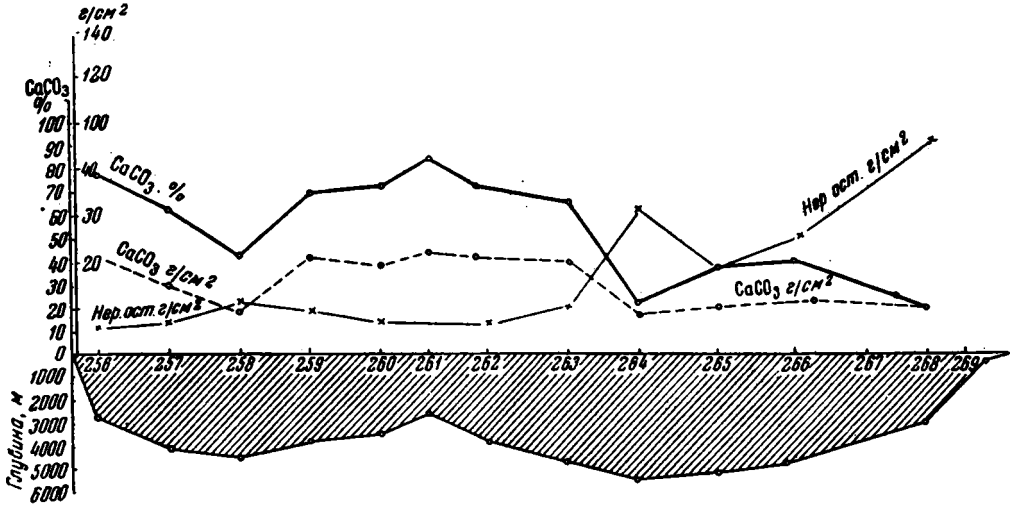
Фиг. 58. Распределение абсолютных масс $CaCO_3$ (г/см²) в осадках экваториальной части Атлантического океана за послеледниковое время (по данным экспедиции «Метеора»; пересчитано Н. М. Страховым).

материала, а высокий % $CaCO_3$ в пелагической части у профиля 62 — следствие малых масс разбавителя. Массы кремневых организмов, участвующих в сложении осадка на профиле 62, действуют, конечно, как обломоч-

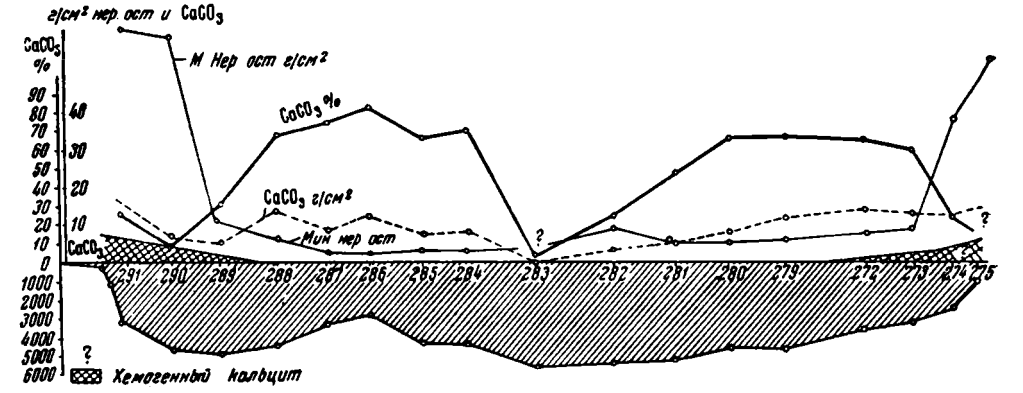


Фиг. 59. Распределение абсолютных масс нерастворимого остатка (г/см²) в осадках экваториальной части Атлантического океана за послеледниковое время (по данным экспедиции «Метеора»; пересчитано Н. М. Страховым).

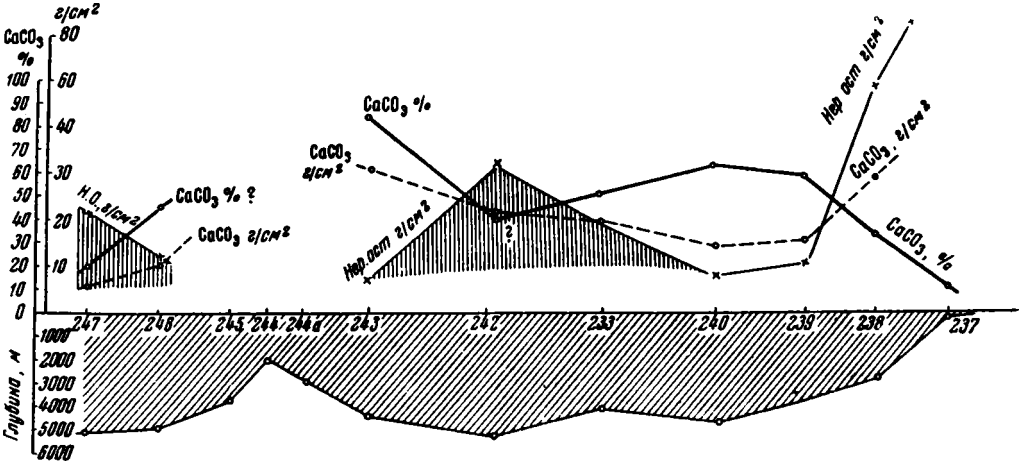
ный терригенный материал. И на этих двух разрезах видно, что хотя колебания реальной интенсивности карбонатообразования и отражаются на ходе кривых % $CaCO_3$, но влияния эти второстепенны, определяя детали кривых, а не общий их вид. Всеми этими данными устанавливается



Фиг. 60. Факторы, определяющие процентное содержание $CaCO_3$ в илах Атлантического океана (по данным экспедиции «Метеора»; пересчитано) — средний профиль. 256—269 — станции «Метеора».



Фиг. 61. Факторы, определяющие процентное содержание $CaCO_3$ в илах Атлантического океана (по данным экспедиции «Метеора»; пересчитано) — северный профиль. 291—275 — станции «Метеора».



Фиг. 62. Факторы, определяющие процентное содержание $CaCO_3$ в илах Атлантического океана (по данным экспедиции «Метеора»; пересчитано) — южный профиль. 247—237 — станции «Метеора». Вертикальная штриховка — повышение нерастворимого остатка, обусловленное примесью кремневых организмов.

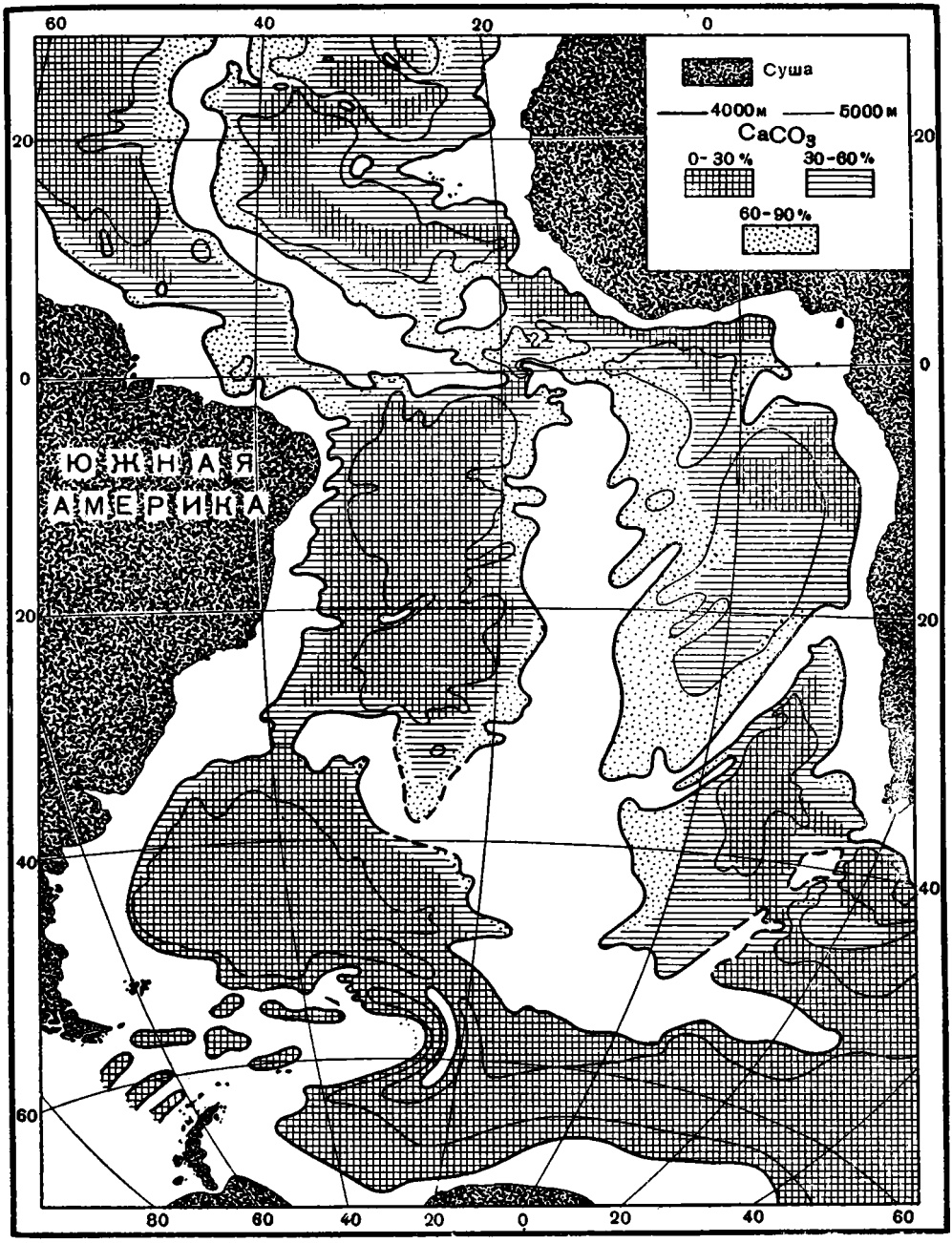
совершенно точно, что главным фактором распределения процентных содержаний $CaCO_3$ на поперечном разрезе через Атлантический океан является распределение обломочного материала, разбавляющего массы одновременно садящегося карбоната. В прибрежных зонах обломочного материала много— % $CaCO_3$ низок, в пелагических зонах разбавление резко ослабевает — % $CaCO_3$ резко растет. Этот процесс контролирует размещение процентных концентраций $CaCO_3$ не только в низких широтах (под тропиками), но и в более высоких, до Полярного моря включительно. Недаром карбонатность осадков краевого Баренцова моря около 1% и ниже, а у илов на трассе дрейфующей станции «Северный полюс» достигает 8—9%.

Решающее значение именно обломочного материала в распределении процентных концентраций $CaCO_3$, в сущности, совершенно естественно. Ведь его абсолютные массы гораздо выше абсолютных масс разбавляемого вещества ($CaCO_3$). Понятно, что именно разнос разбавителя по дну моря и будет контролировать в первую очередь схему распределения процентного содержания карбонатов в осадке.

Итак, из двух конкурировавших до сих пор гипотез действительности отвечает вторая. Идея же П. Траска о решающем значении солености поверхностных вод, как основном факторе локализации % $CaCO_3$ на поперечном профиле через океан, ошибочна и должна быть оставлена. Влияние слабого опреснения поверхностных прибрежных вод в действительности совершенно ничтожно и совершенно подавляется влиянием разноса обломочных терригенных частиц.

Весьма интересен в связи с этим вопрос, что определяет асимметрию в распределении % $CaCO_3$ между восточной и западной половинами океана и, в частности, что вызывает тяготение карбонатов главным образом к восточной половине? На первый взгляд можно было бы свести эту разницу также к неодинаковой подаче обломочного материала с Сев. и Южн. Америки, с одной стороны, и с Европы и Африки — с другой. Но убедительных доказательств этого нет, так как учет взвешенных веществ, поступающих в Атлантической океан с запада и востока, отсутствует. По чисто же географическим признакам составить себе определенное суждение трудно. Поэтому уже давно в литературе появилась тенденция искать причину в гидродинамическом режиме океана и в свойствах его придонной воды. Выше указывалось, что океаническая вода, начиная с глубин 400 м, вступает в фазу недосыщения углекальциевой солью, которое растет в тем большей степени, чем в более глубокий горизонт воды мы опускаемся. С другой стороны, работами экспедиции «Метеор» доказано, что атлантической воде свойственно сложное многоярусное строение и что нижний, придонный ярус ее медленно движется по дну от Антарктического континента на север. Придонный слой течет вдоль западной половины океана вплоть до экваториальной зоны. Здесь происходит его разветвление. Главная струя движется на север попрежнему вдоль западной половины океана и прослеживается далеко на север. Второстепенная струя переваливает через пониженную часть Среднеатлантического хребта и, вступив в восточную подовину Атлантического океана, течет к югу, заполняя Гвинейскую (?) и Капскую (?) мульды. Вторая, меньшая, веточка ее движется на север по направлению к Азорским островам. По мере движения вода теряет свой запас кислорода, но обогащается CO_2, способной растворить $CaCO_3$, падающий на дно сверху. Понятно, что эти процессы растворения, неодинаково интенсивные в разных частях океана, могли бы вызвать обеднение осадков $CaCO_3$, неодинаковое в разных его половинах.

Чтобы проверить этот ход мысли, Г. Ваттенберг вычислил степень насыщения $CaCO_3$ придонной воды почти для всей площади океана. Его



Фиг. 63. Карбонатность осадка (в %) в южной половине Атлантического океана на глубинах свыше 4000 м (по Г. Ваттенбергу).

карта воспроизведена на фиг. 51. Уже при первом взгляде на нее бросается в глаза, что в южном полушарии западная половина океана обладает придонной водой, менее насыщенной $CaCO_3$, чем в восточной. Если на востоке насыщение составляет 97,5—100%, то на западе оно по большей части 95—92,5% и даже меньше 92,5%. Эта разница могла бы хорошо объяснить, почему $CaCO_3$ в осадке тяготеет больше к востоку, чем к западу.

Но так дело обстоит лишь в южной половине. У экватора ситуация на западе и на востоке приблизительно выравнивается, и стало быть наше объяснение по существу теряет силу. Почему в северном полушарии $CaCO_3$ все же тяготеет в востоку, это еще остается разъяснить последующим исследователям. Вообще нужно иметь в виду, что связь процентного содержания $CaCO_3$ в осадке со степенью насыщения придонной воды этой солью проступает лишь в самых общих чертах при региональном обзоре большой площади. В деталях имеются многочисленные резкие отклонения, сильно усложняющие картину.

Остается коснуться происхождения 4 пятен пониженных процентных концентраций $CaCO_3$, сопровождающих Атлантический хребет с запада и с востока. Уже упоминалось, что эти пятна в общем совпадают с наиболее глубокими депрессиями дна (фиг. 63). Впервые такого рода соотношение для океанов вообще было установлено Д. Мерреем по материалам экспедиции «Челленджера» и объяснено им возрастанием растворимости $CaCO_3$ при увеличении давления. На больших глубинах в силу этого падающий сверху $CaCO_3$ успевает раствориться, не дойдя до дна, откуда и происходит понижение процента содержания $CaCO_3$ илов. Это объяснение в принципе принимается океанографами и поныне, только самый механизм повышенной растворимости $CaCO_3$ толкуется несколько иначе: под влиянием усиленного гидростатического давления обе константы диссоциации CO_2, особенно вторая, увеличиваются и прежние, по существу, массы углекислоты становятся поэтому более активным растворителем.

Принимая такое объяснение, надобно подчеркнуть, что оно, как и предыдущее, отвечает истине лишь в общих чертах. Чтобы убедиться в этом, следует рассмотреть табл. 64, составленную мною по данным Корренса (1935).

Таблица 64

№ п/п	Глубина взятия пробы в м	Средняя карбонатность в %	Пределы колебаний $CaCO_3$	Число анализов
1	200—1000	—	—	3
2	1000—2000	14	8,9—20	3
3	2000—3000	48,6	5,4—85,0	12
4	3000—3500	52,6	7,9—75,1	9
5	3500—4000	67,7	51,8—83,6	11
6	4000—4500	62,2	8,9—82,3	15
7	4500—5000	38,6	2,1—67,2	21
8	>5000	33,2	1,1—84,4	14

От 1000 до 4000 м идет прогрессирующее нарастание процента карбонатности илов до 67,7%, после чего обозначается резкое падение карбонатности до 33,2%. Первый процесс отражает переход от гемипелагических илов к пелагическим, второй же — влияние собственно глубины отложения осадка.

В приведенной статистике, однако, бросается в глаза одно обстоятельство. На всех глубинах пределы колебаний карбонатности, особенно же верхний предел, остаются практически одними и теми же. Иными словами, как низкокарбонатные, так и высококарбонатные илы располагаются на всех глубинах, вплоть до самых больших. Это и понятно. Если на данный участок дна сверху сыплется обильный дождь известковых органических остатков, то придонная вода не успевает их растворить и даже на больших глубинах накопляется много $CaCO_3$. Лишь тогда, когда поступление $CaCO_3$

сверху не превышает, так сказать, норму, придонная вода растворяет его и на дне возникают слабокарбонатные осадки. Справедливость такого объяснения подтверждается изучением абсолютных масс $CaCO_3$ (см. фиг. 58), которые нередко заходят с более высоких участков на краевые части абиссальных пучин вплоть до максимальных глубин (до 6000 м). Очевидно, растворяющее влияние повышенного гидростатического давления настолько слабый фактор, что колебания в истинной интенсивности процесса карбонатообразования (сами происходящие в пелагической зоне в относительно небольшой степени и слабо влияющие на % $CaCO_3$ в осадке) без труда преодолевают его действие.

Из изложенного видно, что механизм, формирующий процентное содержание $CaCO_3$ в осадках Атлантического океана, действительно достаточно сложен. Убывание % $CaCO_3$ от экватора к полюсам есть прямое следствие затухания интенсивности карбонатоосаждения под влиянием понижения температуры и солености поверхностных вод; при этом течения поверхностных вод (например Гольфштрем) могут существенно сдвигать все изолинии карбонатности осадков в полярные зоны. Распределение % $CaCO_3$ на поперечном разрезе через океан и, в частности, убывание его от берега к центру контролируются в первую очередь разносом и распределением поступающего с континентов обломочного материала; поэтому вблизи берегов % $CaCO_3$ резко понижен, вдали от них резко повышен, хотя реальная интенсивность карбонатоосаждения, как правило, обратная. Колебания действительной интенсивности карбонатного процесса на поперечном разрезе через океан сказываются на карбонатности илов слабее и определяют детали картины. Асимметрическое распределение карбонатности илов, в частности тяготение ее к восточной половине океана, вызывается, возможно, движениями ненасыщенной $CaCO_3$ придонной воды, более сильно растворяющей падающий сверху карбонат в западной половине океана; этот вопрос, впрочем, освещен еще недостаточно. Малая карбонатность осадков абиссальных пучин объясняется растворением падающего сверху $CaCO_3$ в глубоких горизонтах воды с последующим выносом его отсюда движениями воды. Это влияние глубины (т. е. гидростатического давления), однако, легко превозмогается в тех случаях, когда благодаря локальному усилению интенсивности карбонатообразования в верхних горизонтах воды на дно поступают усиленные порции $CaCO_3$; тогда и на абиссальных глубинах возникают илы, богатые карбонатами.

В океанографической (а за ней и в литологической) литературе влияние придонной воды и глубины океана (т. е. гидростатического фактора) часто резко переоценивается и они трактуются чуть ли не как решающие факторы локализации % $CaCO_3$ в осадках пелагических зон (Ваттенберг). В действительности, оба эти фактора совершенно второстепенны по значению и влияние их легко преодолевается действием более сильных причин — разносом обломочного материала и влиянием интенсивности биогенного карбонатообразования в верхних слоях воды.

Механизм образования % $CaCO_3$ в осадках других океанов, вероятно, в существе своем такой же, что у Атлантического океана. Для детального разбора этого вопроса, однако, нехватает фактических данных.

Нужно отметить, все же, что как в Тихом, так и в Индийском океанах распределение % концентраций $CaCO_3$ гораздо более прихотливо сравнительно с Атлантическим океаном. Так, северная часть Тихого океана занята весьма малокарбонатными осадками с содержанием $CaCO_3$

меньше 30%, а часто и меньше 10%. В южной части того же океана высокие содержания $CaCO_3$ помещаются в западной и восточной третях океана, тогда как срединная часть содержит илы малокарбонатные. В Индийском океане восточная половина очень бедна карбонатами, тогда как западная — очень богата. Эта своеобразная картина распределения $CaCO_3$ пока не может быть удовлетворительно истолкована ни с помощью рельефа, ни с помощью гидрохимических данных. Вероятнее всего, основная причина описанного прихотливого распределения карбонатов в Тихом и Индийском океанах кроется в чисто биологических особенностях размещения в воде известьвыделяющего планктона, этого основного генератора $CaCO_3$ в пелагических просторах океанов. Если так, то это служило бы лишним наглядным доказательством могущества именно биологического фактора в геохимии карбонатов в океанах.

Интересные детали вскрываются при прослеживании распределения $CaCO_3$ (в %) в осадках бассейнов геосинклинального облика — например в Малайском архипелаговом море. На карте, составленной мною по данным экспедиций «Снеллиуса», «Зибога» и других (здесь не опубликованной) видно, что максимальные содержания $CaCO_3$ приурочены к малым глубинам (меньше 3000 м); при дальнейшем углублении дна % $CaCO_3$ в осадке резко убывает. Представление об этом дает табл., составленная Т. Ниб (1943)

Таблица 64а

Карбонатность осадков морей Малайского архипелага

а) Малайский архипелаг (по Ниб) b) Мировой океан (по Меррею)

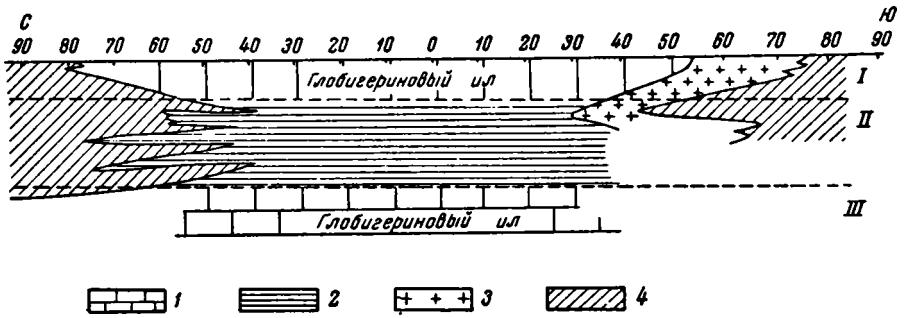
Глубина	Число образцов	% $CaCO_3$ (средний)	Глубина	Число образцов	% $CaCO_3$ (средний)
0—500	18	44,3	1—900	14	86,04
500—1000	26	40,1	900—1800	7	66,86
1000—1500	27	40,6	1800—2700	24	70,87
1500—2000	24	31,0	2700—3600	42	69,55
2000—2500	28	22,8	3600—4500	68	46,73
2500—3000	29	25,6	4500—5400	65	17,36
3000—3500	17	16,5	5400—6300	8	0,88
3500—4000	13	16,2	6300—7200	2	0,00
4000—4500	13	10,2	>7200	1	сл.
4500—5000	9	10,9			
5000—5500	13	2,1			

Из рассмотрения таблицы отчетливо вытекают два обстоятельства. В о-п е р в ы х, что осадки морей Малайского архипелага гораздо менее карбонатны сравнительно с осадками океанических илов; в о-в т о р ы х, что резкий перелом в % $CaCO_3$ в сторону понижения в архипелаговом море располагается на значительно меньшей глубине сравнительно с тем, что имеется в океане. Так, в океане граница перелома находится глубже 4500 м, а в Малайском архипелаговом море на глубине 3000 м. Причина, вызывающая малую карбонатность осадков Малайского архипелагового моря ясна; она заключается в гораздо большем приносе на дно этого моря обломочного материала сравнительно с тем, что приносится в открытый океан. Но причина подъема вверх границы малой карбонатности не совсем ясна и едва ли связана с приносом силикатного материала. Поскольку область Малайского архипелага есть область интенсивного вулканизма, в том числе и подводного, естественно рождается мысль: не связана ли пониженная карбонатность глубоководных илов со вносом

в море (подводно) CO_2 из подводных вулканов? Обогащая избыточно воду, эта CO_2 естественно растворяла бы часть $CaCO_3$ илов и делала бы их более бедными карбонатом. К сожалению, прямых данных для проверки этой гипотезы пока нет.

6. О колебаниях интенсивности карбонатообразования в Атлантическом океане в недавнем геологическом прошлом

За последние 15—18 лет изучение осадков Атлантического океана вступило в новую фазу — разработки стратиграфии иловых отложений и воссоздания геологической истории бассейна. Так как успехи в этой области проливают свет и на механизм карбонатонакопления, то мы вкратце коснемся относящихся сюда данных.



Фиг. 64. Схема стратиграфии осадков Атлантического океана на меридиональном профиле (по данным Шотта, Брамлей, Бредли и др.).

I — послеледниковые осадки; *II* — осадки вюрмского оледенения; *III* — осадки риссвюрмской эпохи.
1 — глобигериновый ил; *2* — красная глубоководная глина; *3* — диатомовый ил; *4* — ледниковоморские отложения.

Стратиграфия атлантических осадков поставлена на твердую почву работами В. Шотта, изучившего распределение фораминифер в колонках экваториальной части Атлантики, собранных экспедицией «Метеора» (фиг. 64).

При прослеживании состава фораминифер по вертикальному разрезу колонок этот исследователь заметил, что три вида их ведут себя своеобразно. *Globorotalia menardii*, весьма обычная в верхнем горизонте, в более глубоких слоях колонок, как правило, исчезает, либо (в единичных случаях) сохраняется в ничтожных количествах, не свыше 0,2% от суммы всех видов. *Globigerina bulloides* и *Gl. inflata*, напротив, как раз в этом нижнем горизонте встречаются значительно чаще, чем в верхнем слое. В то же время общее число видов фораминифер и число экземпляров в 1 г сухого ила в нижнем горизонте меньше, чем в верхнем, т. е. фауна фораминифер качественно и количественно бедна. Ниже слоев без *Gl. menardii* в ряде наиболее длинных колонок обнаруживается горизонт, вновь содержащий эту фораминиферу, притом в количествах, иногда больших, чем в верхнем (современном) слое. Одновременно *Gl. bulloides* и *Gl. inflata* отступают на задний план, а фауна фораминифер становится более обильной видами и особями.

Таким образом, в колонках атлантических илов из экваториальной части океана отчетливо вскрываются три биологически различимых стратиграфических горизонта: верхний с *Globorotalia menardii*, средний без этой фораминиферы и нижний вновь с *Globorotalia menardii*. Мощность первого варьирует примерно от 10 до 40 см, редко больше; мощность второго такого же порядка; мощность нижнего неизвестна.

Имея такое расчленение осадка, естественнно выяснить — какому моменту четвертичной истории отвечают средний и нижний горизонты? Ответить на это помогают характер фауны фораминифер, заключенных в осадках, и петрографический характер самих осадков. *Globor. menardii* является теплолюбивой формой, наиболее распространенной в тропической зоне океана и исчезающей в высоких широтах его. Напротив, *Globigerina bulloides* и *Gl. inflata* живут предпочтительнее в более северных районах океана. В свете этих данных отсутствие в среднем горизонте первого вида и большее развитие его антагонистов, очевидно, неслучайно, но указывает на заметно пониженную температуру верхних слоев атлантической воды под тропиками в эпоху отложения этого горизонта. Поскольку же за послеледниковое время под тропиками незаметно крупных ухудшений климата, приходится допускать, как это и делает В. Шотт, что горизонт с усиленным развитием *Globigerina bulloides* и *Gl. inflata* относится ко времени последнего (вюрмского) оледенения. Общее понижение температуры поверхностных частей Земли, имевшее место в то время, и вызвало перемены в составе фораминиферовой фауны, а также обусловило ее общее качественное и количественное обеднение. Подстилающий нижний горизонт с более богатой фораминиферовой фауной и с *Globorotalia menardii* и с этой точки зрения должен быть отнесен к риссвюрмской межледниковой эпохе.

Получается, что в чрезвычайно маломощной «пленке» пелагических осадков Атлантического океана зафиксированы события крупных отрезков четвертичной истории Земли.

С толкованием среднего горизонта илов, как осадков ледниковой эпохи, хорошо согласуются и их литологические черты. В. Шотт обратил внимание, что в эпоху их образования глобигериновый ил был в экваториальной части Атлантики распространен гораздо меньше, чем теперь, а глинистые осадки больше. Так, вдоль Африканского побережья глобигериновый ил вытесняется синей глиной. В западной же части океана и кое-где в восточной его замещала глубоководная красная глина, которая тогда отлагалась на гораздо более высоких отметках, чем это свойственно ей теперь. Глобигериновый ил уцелел по существу лишь на ограниченной площади вдоль срединного Атлантического хребта. Карбонатные пелагические фации в эпоху отложения среднего горизонта, таким образом, резко сокращаются и даже сохранившиеся их площади отличаются повышенным содержанием глинистого материала.

При истолковании этих фактов нужно иметь в виду, что ледниковая эпоха под тропиками была плювиальной эпохой, т. е. временем усиленного развития дождей. В условиях повышенного стока неизбежно должен был заметно возрасти вынос в море обломочного силикатного материала, что и обусловило, с одной стороны, более широкое распространение гемипелагической синей глины, с другой — общее повышение глинистости еще уцелевших площадей глобигеринового ила. Не менее существенно влияние общего понижения температуры. В итоге охлаждения мощность верхней зоны, где $CaCO_3$ пересыщает воду, должна была заметно сократиться, а степень пересыщения в сократившемся объеме должна была понизиться. Напротив, мощность зоны недонасыщения воды углекальциевой солью стала больше, а степень недонасыщения увеличилась. Все эти изменения были явно неблагоприятны и для химической и биогенной садки $CaCO_3$ и особенно для сохранения в иле тех уменьшившихся масс карбонатов, какие все же поступали сверху. Что же удивительного в том, что площади развития карбонатных илов в ледниковое время в экваториальной части океана сокращаются, а площади глинистых осадков возрастают? Иного и ожидать было бы нельзя. Это обстоятельство служит дополнительным аргументом в пользу правильности отнесения среднего горизонта осадков без *Globorotalia menardii*) к ледниковой эпохе.

В литературе, посвященной разбираемому вопросу, впрочем, сокращение карбонатных фаций связывается не с общим влиянием охлаждения на садку $CaCO_3$, а с усиленной циркуляцией того придонного антарктического течения, о котором говорилось в предыдущем разделе. Мне такое толкование представляется неправильным по двум причинам: 1) усиление придонного течения есть гипотеза, которую еще нужно доказать самостоятельно; 2) растворяющее действие усиленного течения будет понятно лишь при условии, что его температура будет ниже, чем теперь, и растворяющая способность соответственно выше, т. е. если произойдут те самые изменения, о которых было сказано только что. Но если все дело в понижении температуры, как таковой, тогда, очевидно, охлаждение воды в ледниковую эпоху произведет свое действие и при прежней силе течения, т. е. при сохранении прежнего характера гидродинамического режима. Таким образом, в отличие от существующих в литературе взглядов, мы склонны приписать понижение карбонатности осадков ледникового горизонта илов общему понижению температуры океанической воды, а не специфическому воздействию изменившейся гидродинамики океана: последняя является лишь усиливающим и второстепенным, а не основным фактором. Такое толкование, как мне кажется, ближе отвечает нашим знаниям карбонатных равновесий.

Если ледниковая эпоха оказала такое мощное влияние на карбонатонакопление даже в экваториальной зоне, то тем большим должно быть, очевидно, ее влияние в более высоких широтах. Имеющийся материал подтверждает это. В мае и июне 1936 г. д-р Г. Пиггот из геофизической лаборатории института Карнеджи в Вашингтоне собрал 11 колонок атлантических грунтов на профиле от Ньюфаундлендской банки до побережья о. Ирландии. Длина колонок варьировала от 0,34 до 2,93 м и в среднем составляла 2,35 м; глубины взятия их колебались от 1280 до 4820 м. Подробное исследование этих колонок, произведенное М. Брэмлетт и В. Бредли (1940), обнаружило в ряду прочих фактов чрезвычайно интересное стратиграфическое строение их. Верхний горизонт слагается более или менее типичным глобигериновым илом с $CaCO_3$ до 70%, с обильными фораминиферами и кокколитами. Отличительную особенность этого горизонта составляет наличие в нем заметного количества осколков вулканического стекла щелочного или щелочноземельного состава. У нижней границы слоя осколки скучиваются, образуя явно выраженный вулканогенный горизонт. Ниже располагается своеобразный осадок с резко отличными свойствами. Это алевритового типа ил, содержащий большое количество крупнообломочного материала, с размерами от немногих миллиметров до 2 см. Обломки по большей части несколько округлены, но встречаются и остроугольные; представлены они преимущественно известняком, реже песчаниками, глинистыми сланцами разного цвета, гнейсами. Вмещающая масса очень бедна карбонатом кальция, содержит мало фораминифер, кокколиты же отсутствуют. Общий комплекс фораминифер указывает, по Кэшману, на более низкую температуру поверхностных вод, чем это наблюдается на данной широте сейчас. По всем этим признакам можно считать, что алеврито-галечный прослой представляет собою мариногляциальное образование и связан с деятельностью пловучих льдов, некогда заплывавших южнее, чем сейчас, и заносивших сюда вмерзший в лед крупнообломочный материал, как это наблюдается в области современных мариногляциальных осадков. Описанный верхний ледниково-морской горизонт прослеживается на всех колонках, кроме одной, где он не вскрыт в силу большой мощности налегающего глобигеринового ила. Ниже располагается небольшой пластик глобигеринового ила (не типичного), а затем на ряде колонок (4, 5, 6, 7, 8) еще 3 горизонта ледниково-морских отложений небольшой мощности, разделенных прослоями глобигеринового

ила. Все характерные особенности верхнего слоя ледниково-морских осадков — наличие крупных обломков, малая карбонатность, бедность фораминиферами и более холодолюбивый облик их — повторяются и у нижних слоев. Глобигериновый ил, разделяющий ледниково-морские слои, напротив, идентичен с современным, а прослой его в самом основании колонок отличается даже более теплолюбивой фауной фораминифер, чем это наблюдается у собственно современных осадков. На колонках восточной половины разреза описанные 3 нижние горизонта ледниково-морских осадков не вскрыты из-за большой мощности вышележащих слоев.

Таковы факты. После работ Шотта в экваториальной части Атлантики совершенно очевидно, что здесь мы имеем дело с осадками древних оледенений. Неясно только, принадлежат ли 4 горизонта ледниково-морских осадков 4 четвертичным оледенениям (по горизонту на каждое), или все они обязаны только одному последнему вюрмскому оледенению и связаны с колебаниями южной границы оледенения? В предварительном сообщении о своей работе Брэмлетт и Брэдли склонялись к первому варианту, но в окончательном отчете поддерживают уже вторую точку зрения. Окончательное решение вопроса было дано Пигготом и Урри (1942). Эти авторы применили к определению возраста осадков одну из модификаций радиоактивного метода и получили, что верхний слой (глобигериновый ил) отложился за период времени примерно 15—16 тыс. лет, а нижележащие ледниково-морские слои за 45—50 тыс. лет. Из сопоставлений с абсолютной геохронологией четвертичного времени ясно, что верхний пласт глобигеринового ила точно отвечает послеледниковому времени, пласты же ледниково-морских отложений — вюрмскому оледенению; последнее оказывается сложным, оно состояло из нескольких фаз более далекого продвижения льда на юг и фаз отступления его к северу.

Для наших целей в этом материале важно резкое сокращение в ледниковую эпоху площадки карбонатообразования в северных широтах, по сравнению с современным моментом. Если сейчас глобигериновый ил доходит на север примерно до широты 70°, то во время оледенения он оттеснялся к югу до широты примерно 40° с. ш., т. е. до субтропиков.

Обстоятельства в южной околополярной области выяснены в настоящее время с меньшей подробностью, но основные черты, благодаря еще старым находкам Е. Филиппи, совершенно ясны. Вдоль южной окраины Атлантического и Индийского океанов, на широтах около 40—45°, этот исследователь нашел: 1) станции, где глобигериновый ил подстилается диатомовым (а иногда и прямо ледниково-морскими отложениями); 2) станции (более южно расположенные), где диатомовый ил подстилается ледниково-морскими осадками. Смысл этих соотношений очевиден. В ледниковую эпоху все околополярные бескарбонатные или очень слабо карбонатные фации антарктического бассейна (диатомовый ил, ледниково-морские отложения) мигрировали далеко на север, оттеснив перед собою глобигериновый ил в собственно тропические и субтропические области. После же окончания оледенения южные фации возвратились на прежние места, а районы более северного их распространения были, естественно, перекрыты глобигериновым илом.

Мы можем теперь в полной мере представить себе объем тех изменений, какие претерпел карбонатообразовательный процесс в Атлантическом океане за ледниковое время. Изменения эти грандиозны. Карбонатная фация глобигеринового ила была далеко оттеснена от обеих околополярных областей и уцелела лишь в субтропической и тропической областях. Но и здесь на больших участках дна она была вытеснена частью синей, гемипелагической глиной (вдоль Африканского побережья), частью глубоководной красной глиной, которая поднималась тогда в рельефе дна до гораздо меньших глубин, чем теперь. Площадь глобигеринового ила была

сокращена в ледниковую эпоху до относительно небольших пятен по оси Среднеатлантического хребта, причем и здесь глобигериновый ил отличался большей глинистостью, чем теперь.

Но если в ледниковую эпоху интенсивность садки $CaCO_3$ была понижена против современной, т. е. на дно оседала меньшая порция годового вноса карбонатов, чем сейчас, то, спрашивается, какова же была судьба остальной, не осажденной в годовом цикле, части $CaCO_3$? Поскольку, благодаря общему охлаждению океанической воды, общая емкость ее по отношению к $CaCO_3$ возросла, очевидно неосажденные карбонаты шли на заполнение этой дополнительной емкости. В ледниковое время океаническая вода как бы впитывала в себя и удерживала избыток $CaCO_3$. Зато в послеледниковое время параллельно с общим потеплением океанов происходит усиленная разгрузка их от этих запасов карбонатов ледникового времени. Иными словами, с потеплением океанической воды не только постепенно восстанавливалось полное осаждение $CaCO_3$, вносимого в годичном цикле, но стал оседать и веками накопленный в воде (за ледниковое время) углекислый кальций. Этот вывод, с неизбежностью вытекающий из нашего анализа, подтверждается рядом фактов. Так, в экваториальной части Атлантического океана на ряде колонок вдоль Африканского побережья можно видеть, что самые нижние части современного горизонта с *Globorotalia menardii* слагаются малокарбонатной синей глиной и только постепенно они сменяются гораздо более богатым $CaCO_3$ глобигериновым илом. Здесь ускорение карбонатонакопления по мере потепления океанической воды совершенно очевидно. Еще более эффектные данные дала работа Пиггота и Урри по определению радиоактивным методом возраста разных горизонтов осадка. Получив эти данные, можно было рассчитать абсолютную скорость осадконакопления в разные эпохи и выразить ее в мг на $см^2$. Результаты изображены (частично) в табл. 65. Как видим, у всех колонок в верхнем послеледниковом горизонте темп осадконакопления вообще, а значит и темп карбонатообразования, явственно возрастает.

Чтобы закончить разбор влияния изменений климата на ход карбонатообразования, упомянем вкратце, что в материалах по полярным морям имеются указания на то, что послеледниковый температурный максимум, повидимому, также отпечатлелся на скорости карбонатонакопления. Впервые на это обратил внимание около 40 лет тому назад Е. Филиппи. Он установил, что в южной полярной области, на мелководье, бедные карбонатами ледниково-морские осадки подстилаются тонким прослоем более богатого $CaCO_3$ фораминиферового мергеля, в свою очередь лежащего на бескарбонатных ледниково-морских отложениях. Этот карбонатный прослой Е. Филиппи и связал с временным послеледниковым потеплением Антарктики. Много позже, обрабатывая сборы осадков пловучей станции «Северный полюс» (1937—1938), Т. И. Горшкова открыла, что под верхним слоем коричневых осадков, очень слабо карбонатных (CO_2 от 2,9 до 4,11%) и имеющих мощность всего 2—5 см, располагается прослой с почти вдвое большим содержанием карбонатов (CO_2 от 3,73 до 9,83%). Невольно хочется эту повышенную карбонатность субфоссильного горизонта также связать с послеледниковым температурным максимумом.

Материалы, изложенные в настоящем разделе, имеют большое значение для теории карбонатообразовательного процесса, ибо показывают теснейшую связь этого процесса с климатическими и, в частности, температурными условиями. Карбонаты ярко выступают здесь как минералы теплых зон, как индикаторы

Таблица 65

Скорость процесса карбонатообразования в послеледниковое время (по Пигготу и Урри)

Хронологические интервалы	Средняя скорость седиментации в мг/см²
I. Ст. Р—124. Северная часть Атлантического океана	
0—1000 лет	41
1000—1500 »	43
1500—2000 »	36
2400—4000 »	27
4000—10 000 »	25
10 000—12 000 »	32
II. Ст. Р—130, там же	
0—1000 лет	21
1000—3000 »	15
3000—4000 »	10
4000—12 000	7
12 000—20 000 } Вюрмское время	11
20 000—24 000 } Вюрмское время	19
III. Ст. Р—137. Глобигериновый ил, там же	
0—2500 лет	5,1
2500—4500 »	3,2
4500—8500 »	1,5
8500—200 000 »	0,9
200 000—300 000 »	1,2

обстановок с повышенными температурными условиями. Отклонения от этих условий сейчас же сказываются на интенсивности карбонатообразования, что в свою очередь, при прочих равных условиях, отражается на процентных концентрациях $CaCO_3$ в осадках и на расширении или сужении (появлении или уничтожении) ареалов карбонатных фаций.

Глава III. КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЕ В КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОДОЕМАХ ВЛАЖНЫХ ЗОН

Разобрав с возможной подробностью карбонатообразование в условиях океанических бассейнов, обратимся к континентальным водоемам с иным гидрохимическим режимом и посмотрим, как видоизменяется в этих условиях течение карбонатообразовательного процесса и как отражается это на содержании карбонатов в осадках.

Наше внимание привлекают прежде всего бассейны влажных зон. Анализ материалов показывает, что карбонатообразование протекает у них весьма своеобразно, причем удается выделить по крайней мере два типа его. Один — свойственен опресненным внутриконтинентальным морям и заливам, а также озерам с мягкой водой. Второй — озерам с жесткой водой, частью вкрапленным среди озер первой группы, но главным образом приуроченным к переходной полосе от зоны влажного климата к зоне засушливой, для которой они особенно характерны.

1. Карбонатообразование в опресненных внутриконтинентальных морях и заливах влажных зон и в озерах с мягкой водой

Как известно, водоемы влажной зоны получают за год значительно большую массу воды, чем успевают испарить за то же время.

Это обстоятельство вызывает непрерывный вынос воды из внутриконтинентальных морей и заливов в открытые моря и океаны и, в конце концов, обусловливает их более или менее значительное, иногда и очень большое распреснение, как у Балтийского моря, Гудзонова залива, залива Пюджет, Памлико, Маракаибо и др. Озера влажной зоны вообще проточные и пресные.

Получая в изобилии речную воду с пониженным щелочным резервом и с карбонатами, далекими от состояния насыщения (см. выше), внутриконтинентальные моря, заливы и озера влажной зоны, естественно, и сами обладают водою, значительно ненасыщенной даже $CaCO_3$ (в круглогодичном цикле) и агрессивной по отношению к твердой фазе карбонатов. Для Балтийского моря это обстоятельство было установлено (по данным Буха и др.) С. Гриппенберг (1934). Для опресненных озер оно подчеркивалось неоднократно рядом исследователей — Л. В. Селивановым (1932—1937), Трифоновым (1926), Г. Ю. Верещагиным (1926), Ю. Пиа (1931) и др.

Недосыщенность воды углекислым кальцием является решающим фактором, определяющим характер карбонатообразовательного процесса в рассматриваемой группе водоемов. Совершенно очевидно, что чисто химическая садка $CaCO_3$ этим обстоятельством категорически исключается из круга седиментационных процессов. Равным образом исключается сколько-нибудь значительный принос и устойчивое сохранение обломочных карбонатов. Единственным видом первичного карбонатообразования является непосредственное биологическое выделение $CaCO_3$ организмами — в виде их скелетов и раковин. В диагенезе этот процесс подкрепляется образованием бактериальных карбонатов, однако в еще более ограниченных массах, сравнительно с океаническими илами.

Одновременно с указанным упрощением хода карбонатообразовательного процесса характерные изменения происходят в самом биогенном выделении $CaCO_3$. Общее опреснение морских водоемов и заливов ведет к резкому обеднению органического мира вообще и известьвыделяющих организмов в частности. Напомним весьма показательную в этом отношении таблицу С. А. Зернова по Балтийскому морю (табл. 66).

Таблица 66

Количество видов в разных частях Балтийского моря

S‰	Бассейны	Губки	Гидроиды	Актинии	Иглокожие	Мшанки	Многощетинковые черви	Изоподы	Амфиподы	Десятиногие раки	Брюхоногие моллюски	Двустворчатые моллюски	Асцидии	Морские рыбы	Пресноводные рыбы	Всего
30—20	Каттегат . . .	25	48	16	36	65	133	41	113	55	85	88	20	?	—	725
15	Кильская бухта . . .	13	15	4	6	17	43	7	18	9	17	23	5	75	—	252
8	Балтийское море	?	1	—	?	1	9	7	11	2	3	6	—	40	6	86
5—2	Ботнический залив . . .	?	1	—	—	1	1	3	5	?	1	4	—	23	20	59

Как видим, из числа карбонатообразователей при опреснении полностью выпадают: известковый планктон (фораминиферы, кокколитофориды), иглокожие, кораллы, брахиоподы, головоногие моллюски, известковые губки. В десятки раз сокращаются мшанки (с 65 до 1), брюхоногие моллюски (с 85 до 1), двустворки (с 88 до 4). Органический мир, способный выделять $CaCO_3$, становится исключительно бедным качественно. Правда, эта убыль отчасти компенсируется количественно большим развитием («процветанием») остающихся видов. Но компенсация отнюдь не полная, а лишь частичная, что внешне выражается редкостью, а порою и полным отсутствием сколько-нибудь значительных ракушняковых накоплений на дне опресняющихся морей и заливов. К тому же «преуспевающие» виды под влиянием опреснения обычно резко мельчают, а их раковины становятся тонкими и хрупкими. «Хорошим примером,— пишет Н. М. Книпович,— может служить измельчание моллюсков мидий (*Mytilus edulis*) и съедобных сердцевидок (*Cardium edule*) от западной части Балтийского моря к заливам Финскому и Ботническому... Мидии, достигающие в западной части Балтийского моря (в Кильской бухте) длины 110 мм, имеют в средней части моря наибольшую длину более 50 мм, в Финском заливе 27 мм, в Ботническом заливе 21 мм; длина сердцевидки у Киля 44 мм, в Ботническом заливе лишь 18 мм» (1938).

Таким образом, по мере опреснения во внутриконтинентальных морях и заливах влажной зоны происходит явственное ослабление биогенного карбонатообразовательного процесса.

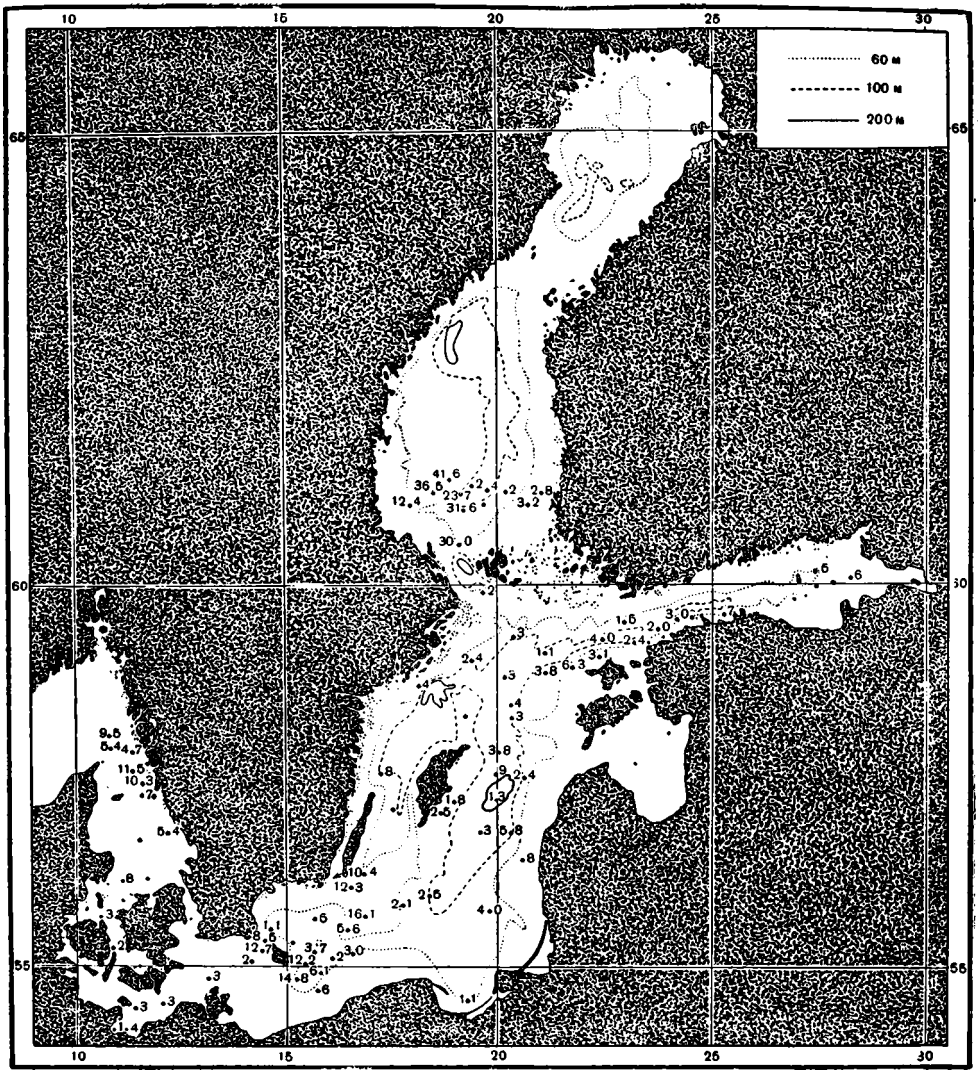
Параллельно с ним и усиливая его эффект, прогрессивно развивается другой процесс: растворение на дне моря и в илах уже выделенного раковинного карбоната. Возможность его на дне до захоронения раковин илом обусловливается ненасыщенностью наддонной воды углекислым кальцием; в илу же растворение раковин резко усиливается благодаря массовой генерации CO_2 при разложении органического вещества в процессе диагенеза. В результате этого процесса происходит постепенное исчезновение из осадка раковинных обломков и более или менее резкая декальцификация отложений, бедность их $CaCO_3$.

Обращаясь к самим осадкам опресняющихся внутриконтинентальных морей и заливов, нетрудно убедиться в чрезвычайно низкой их карбонатности, а часто и в полном отсутствии в них карбонатов.

Весьма поучительно в этом отношении Балтийское море. На фиг. 65 воспроизведена карта карбонатности его осадков, составленная С. Гриппенберг. Из нее видно, что содержание $CaCO_3$ чаще всего держится на уровне десятых долей процента или немногих процентов. Правда, на юге Ботнического залива, у Аландских островов, карбонатность повышается до 40 и свыше процентов, но здесь это обусловливается, по Гриппенберг, разрушением и переотложением (в виде обломков) подводных выходов силурийского известняка. Около о-ва Готланда и в некоторых других местах также встречаются ареалы с карбонатностью в 5—8%, но здесь на дне моря обнажаются не современные, а более древние послеледниковые осадки, более богатые карбонатами. Устойчивое обогащение современных балтийских отложений намечается лишь с приближением к проливу Каттегат и происходит, очевидно, в явной связи с прогрессирующим осолонением водоема и повышением его щелочного резерва до нормального уровня.

Аналогичные явления можно констатировать и в ряде других водоемов. Укажем из них лишь некоторые, наиболее крупные.

В Гудзоновом заливе (вместе с проливом) П. Траском (1932) было сделано 13 станций на глубинах до 47 м. Из них единичные раковины были встречены лишь на 4 станциях, $CaCO_3$ обнаружен в 6 стан-



Фиг. 65. Содержание карбоната кальция в осадках Балтийского моря (в %) (по С. Гриппенберг).

пиях, причем содержание его колебалось в пределах от 1 до 10%, в среднем же 6%. Поскольку на некоторых из станций раковин не было найдено, карбонатность их осадков обусловливалась, очевидно, заносом обломочного кальцита с берегов, нередко сложенных известняками.

В заливе Пюджет (на Тихоокеанском побережье) сделано 10 станций на глубинах 120—238 м, принесших серый алеврит. Раковин ни на одной из станций не обнаружено. Карбонатность в 1% обнаружена лишь на 6 станциях, на остальных же карбонаты в осадке отсутствовали вовсе.

В заливе Памлико (Атлантическое побережье США) выполнено 74 станции на глубинах 2—6 м (залив очень мелководен). Осадки — преимущественно алевриты и глины; раковины в них редки и единичны; $CaCO_3$ в пятидесяти случаях в осадке отсутствует совсем; на 21 станции он

содержится в количестве 1 %, на двух станциях в количестве 2 %, на одной — 10 % и на одной — 12 %.

Охарактеризованные водоемы принадлежат северному умеренному климатическому поясу. Тождественная картина наблюдается и у заливов тропической влажной зоны, как показывает пример залива Маракайбо и залива Венецуэльского в Ю. Америке.

Эти водоемы, составляющие один продолжение другого, располагаются в Венецуэле между 9 и 11° ю. ш. и 71 и 72° з. д. Маракайбо имеет длину около 185 км, ширину около 108 км и глубину до 30 м. Узким проливом (до 72 км длиною) он соединяется с Венецуэльским заливом, причем пролив имеет глубину не свыше 10 м, а у выходного конца замыкается баром всего в 4 м глубиною. Залив Венецуэльский (до 185 км шириною и до 370 км длиною) широко открыт в сторону океана, в направлении к которому он и углубляется. Климатические условия на территории заливов меняются очень характерно: залив Маракайбо находится в сильно влажной тропической зоне; северная часть канала приходится уже на полупустынную зону, а залив Венецуэльский — на область пустыни. Сообразно с этим залив Маракайбо резко распреснен, Венецуэльский же залив нормально соленый, а небольшие полузакрытые бухты на его побережье превращены в соленые лагуны, садящие соль. Осадки в пределах обоих заливов — очень тонкозернистые илы, со средним диаметром 0,004—0,011мм и лишь на территории канала становятся песчаными; средний диаметр 0,125 мм (Траск, 1932).

Данных о содержании карбонатов в осадках обоих заливов немного, но они характерны. На Венецуэльский залив приходятся 22 станции на глубинах от 2 до 22 м. Раковины в осадке встречены везде в небольшом или среднем количестве. $CaCO_3$ также констатирован везде и составляет от 2 до 15 %, в среднем 9 %. В проливе к заливу Маракайбо раковины единичны и $CaCO_3$ присутствует лишь в половине проб в количествах 1—2 %; в другой половине проб карбонатов в осадке нет. В самом заливе Маракайбо на 26 станциях раковин не встречено вовсе; $CaCO_3$ обнаружен лишь в 6 пробах в количествах около 1 %; остальные 20 проб вовсе бескарбонатны. Ослабление карбонатообразовательного процесса при опреснении заливов видно из этих данных с классической ясностью.

Итак, по мере опреснения внутриконтинентальных морей и их заливов процессы карбонатонакопления постепенно сходят на-нет, сменяясь процессами растворения даже того карбоната, какой выделен биогенно или внесен в бассейн в обломочной форме. В пресноводных северных озерах с мягкой водой обрисованная тенденция достигает своего максимального выражения. В подавляющем большинстве своем озера эти обладают малым щелочным резервом (0,5—1,5 мг/л) и большим количеством свободной агрессивной CO_2, что обусловливает большое недосыщение раствора углекальциевой солью. Органический мир, способный к выделению карбонатов, развит крайне скудно (немногие виды гастропод и двустворок), но и те раковинные остатки, которые доставляются им, после смерти животного нацело или почти нацело растворяются водой и осадок декальцифицируется, примером чего служат оз. Байкал, Ладожское, Онежское. Определения CO_2 в осадках оз. Байкал, выполненные в ИГН, дали величины от нуля до нескольких десятых долей процента. То же наблюдается в оз. Ладожском и Онежском.

Существенно иначе обстоят дела в озерах с жесткой водой, богатой Ca и Mg. Эти озера располагаются обычно среди площадей развития карбонатных пород, причем наиболее характерно и ярко проявляются особенности их карбонатного процесса у водоемов, расположенных по южной окраине влажной таежно-подзолистой зоны и в лесостепной полосе. Таковы озера северо-восточных штатов США и Западной Европы

(Германия, Дания, Швейцария). В СССР озера такого же типа встречаются чаще всего в Белоруссии и Сев. Украине (басс. Припяти др.), а также в Зауралье в лесостепной полосе. К сожалению, наиболее полный материал по карбонатным осадкам озер с жесткой водой опубликован пока в зарубежной литературе, почему в дальнейшем приходится базироваться в основном на ее данных. Сводка зарубежных работ была сделана не так давно Ю. Пиа (1933).

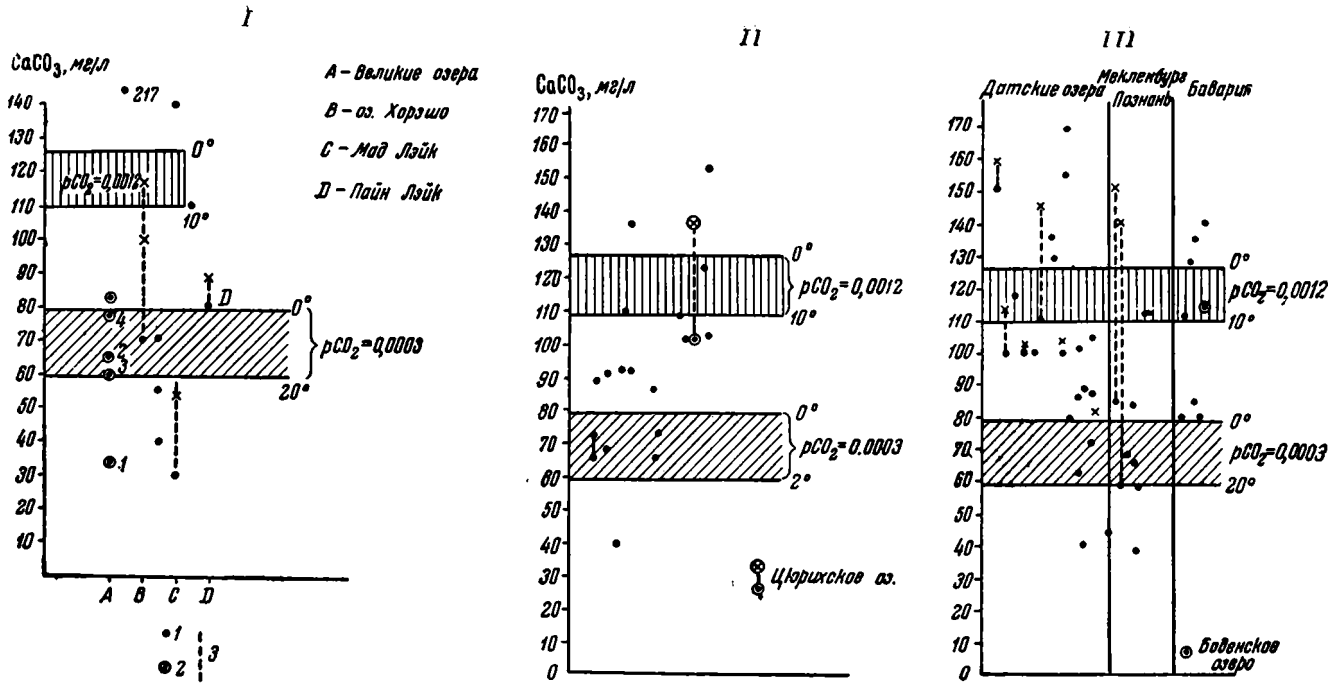
Остановимся вначале на общей гидрохимии и гидробиологии озер с жесткой водой.

2. Гидрохимические и гидробиологические условия карбонатного процесса в озерах с жесткой водой

На диаграммах (фиг. 66, I, II, III) нанесены (по данным Пиа) 90 анализов воды на $CaCO_3$, принадлежащих свыше чем 60 озерам из северо-восточных штатов США, Дании, Германии.

Изучая эти диаграммы, можно установить, что содержание $CaCO_3$ в поверхностных водах колеблется от 60 до 150—130 мг/л, т. е. от 1,2 до 2,6—3,0 мг-экв. на литр, редко спускаясь ниже, или подымаясь выше. С передвижением в более глубокие горизонты воды концентрация $CaCO_3$ в периоды летней и зимней стагнации всегда растет и иногда очень сильно. Так, например, в оз. Фарюм (Дания) поверхностная вода показала 153 мг/л, а на глубине 15 м уже 171 мг/л; в оз. Фюре (там же) на поверхности 97 мг/л, на глубине 30 м 114 мг/л; в оз. Ярошевском (Познань) на поверхности 85 мг/л, на глубине 163 мг/л и в оз. Шриммер (там же) на поверхности 59,1 мг/л, на глубине 141,1 мг/л. Режим угольной кислоты и pH в озерах рассматриваемой группы в течение года резко меняется. Летом, при расслоении воды в верхнем, прогретом слое (эпилимнионе), благодаря фотосинтетической деятельности фитопланктона концентрация O_2 очень высокая, содержание же CO_2 низкое; pH высокий, до 7,6—8,1. В гиполимнионе, куда вертикальная цикруляция не доходит, количество свободного кислорода резко понижено; нередко в значительных толщах воды гиполимниона он отсутствует вообще. Напротив, содержание CO_2 всегда резко увеличено в степени, в общем пропорциональной расходованию кислорода. Активная реакция среды становится обычно кислой, а pH падает до 6,6—5,8. Аналогичный режим свойственен периоду зимней стагнации. В кратковременные периоды весенней и осенней циркулярции углекислотный режим во всем разрезе воды выравнивается.

Чтобы оценить хотя бы приблизительно состояние насыщения воды углекальциевой солью, на диаграмме штриховыми линиями нанесена растворимость $CaCO_3$: 1) при $pCO_2 = 0{,}0003$ и $T = 0$ и 20°; 2) при $pCO_2 = 0{,}0012$ (т. е. вчетверо большем) и $T = 0$ и 10°. Первые данные дают возможность оценить состояние насыщения в эпилимнионе; вторые — в гиполимнионе. Из диаграммы видно отчетливо, что при pCO_2, равном атмосферному, поверхность воды эпилимниона летом в подавляющем большинстве случаев насыщена и даже более или менее резко пересыщена $CaCO_3$. Это состояние пересыщения для большинства озер остается в эпилимнионе и в холодное время года, даже при условии, если pCO_2 поднимается до 0,0006 и несколько выше. Иначе обстоит дело в глубоких горизонтах воды. Если взять $pCO_2 = 0{,}0012$ (что далеко не преувеличено, а для многих случаев даже преуменьшено) и $T = 0$—10°, то для очень многих озер глубинная вода, несмотря на повышенное содержание в ней $CaCO_3$, все же окажется более или менее резко недонасыщенной $CaCO_3$. При более высоких pCO_2 недосыщение будет выражено еще резче и охватит больший круг водоемов.



Фиг. 66. Щелочной резерв и условия насыщения $CaCO_3$ воды в озерах переходной зоны.

I — североамериканские озера; *II* — австрийские, швейцарские, французские озера; *III* — датские и германские озера. *1* — единичные анализы; *2* — средние значения из многих анализов; *3* — пределы колебаний.

Эти общие оценки прекрасно подтверждаются в тех пока, к сожалению, единичных случаях, когда имеющиеся данные позволяют произвести конкретный расчет растворимости, как это было сделано, например, Ю. Пиа для оз. Фюре и оз. Цюрихского (1933, 2). Вот выдержки из его таблиц, взятые для периода летней стагнации и для осенней циркуляции.

Таблица 67

Степень насыщенности $CaCO_3$ воды некоторых озер

(по Ю. Пиа, 1933)

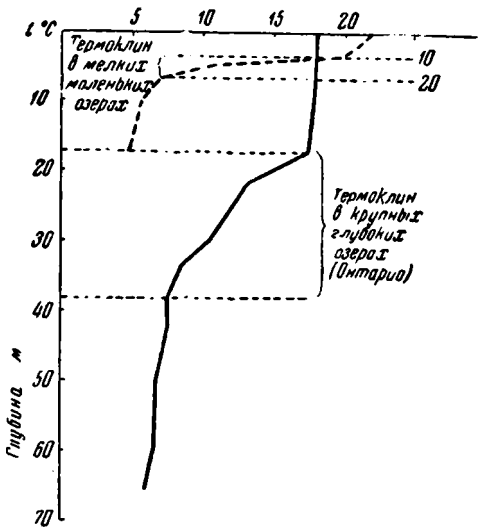
Дата	Глубина в м	T в °С	pCO_2 в атм.	$CaCO_3$ в мг/л	Растворимость $CaCO_3$ в мг/л	Избыток (+), недостаток (—) $CaCO_3$ в мг/л
			Оз. Фюре			
15.IX 1908	0	14,2	0,00042	99	72	+27
	10	14,3	0,00066	98	82	+16
	20	10,2	0,00242	112	137	—25
	32	9,9	0,00287	116	145	—29
29.VI 1909	0	17,4	0,00040	108	68	+40
	10	14,2	0,00052	105	77	+28
	20	10,5	0,00082	107	95	+13
	32	10,3	0,00120	108	109	— 1
3.XI 1908	0	9,9	0,00125	108	110	—2
	10	9,4	0,00098	104	103	+1
	20	9,5	0,00092	104	100	+4
	32	9,5	0,00091	104	103	+1
			Оз. Цюрихское			
16.II 1921	0	4,2	0,0023	125,5	147	—22
	5	4,2	0,0031	125,0	162	—37
	10	4,3	0,0023	122,5	146	—24
	20	4,3	0,0027	122,5	154	—32
	30	4,3	—	122,5	—	—
	50	4,3	0,0019	125,0	137	—12
16.VII 1921	0	19,2	0	108,7	(13)	(+96)
	5	18,9	0	108,7	(13)	(+96)
	10	15,4	0	112,5	(13)	(+100)
	20	6,2	0,0029	122,5	154	—32
	30	5,2	0,0020	127,5	138	—10
	50	4,6	0,0028	125,0	156	—13

Таким образом, единственной областью озерной воды, где постоянно в течение года или хотя бы на достаточно длинный срок в теплый сезон осуществляется пересыщение воды углекислокальциевой солью, является поверхностная пленка озера — его эпилимнион. Только в эпилимнионе,

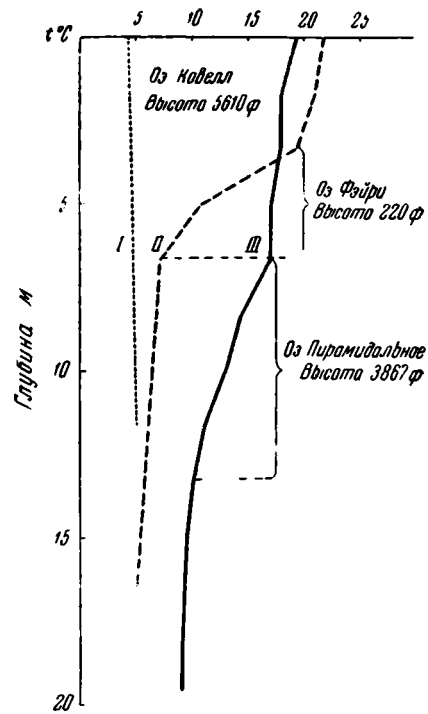
следовательно, и возможна принципиально химическая садка карбонатов круглый год или в течение большей или меньшей части его.

Раз так, то для нас особый интерес представляет знание закономерностей, какие управляют большим или меньшим (по мощности) развитием эпилимниона и величиной присущих ему температур. Эти закономерности были выяснены около 20 лет тому назад Е. Кайндлем (1929).

Он провел исследование, с одной стороны, летней августовской термики двух соседних озер, крупного (оз. Онтарио) и мелкого (в округе Оттава), с другой — трех озер приблизительно одинаковых площадей и глубин, но расположенных на разных абсолютных отметках, что было возможно сделать в округе Альберта в Скалистых горах. Результаты воспроизведены на фиг. 67, 68 и 69.



Фиг. 67. Термическая зональность в озерах разной величины (по Е. Кайндлю).

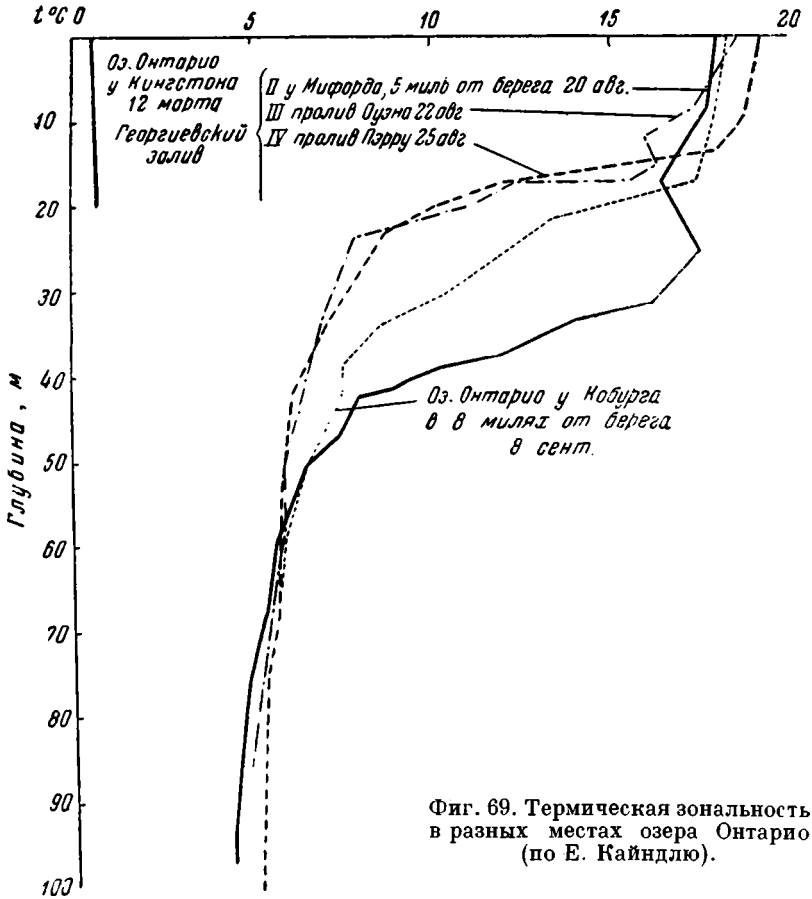


Фиг. 68. Термическая зональность у озер одинаковой величины, но разной альтитуды (по Е. Кайндлю).

Из рассмотрения первой диаграммы (фиг. 67) видно, что у о з е р о д и н а к о в о й а л ь т и т у д ы ч е м б о л ь ш е п л о щ а д ь о з е р а и ч е м г л у б ж е о н о, т е м б о л ь ш е м о щ н о с т ь п р о г р е в а е м о г о э п и л и м н и о н а. Так, у оз. Онтарио прогреваемый горизонт достигает 16 м, тогда как у маленького соседнего бассейна всего 3 м. Но, с другой стороны, температуры эпилимниона малого водоема значительно превосходят температуры большого озера. У оз. Онтарио температура эпилимниона около 18°, у малого озера около 23°; разница, вообще говоря, колеблется от 4 до 6°. Эти различия в мощности и прогреваемости эпилимниона объясняются тем, что волнения на большом озере достигают гораздо большей глубины, чем на маленьком; вместе с тем на больших озерах часто наблюдаются с г о н н ы е течения, приводящие к подъему к поверхности глубоких холодных слоев воды, чего у малых озер, как правило, не бывает. Сосредоточиваясь на меньшем по глубине слое, летний прогрев, естественно, поднимает температуру эпилимниона малых водоемов гораздо выше, чем у крупных озер. Поскольку для химической садки $CaCO_3$ особенно важно максимальное повышение температуры

(понижающее растворимость углекальциевой соли), естественно, что наилучшие условия для накопления карбонатов создаются именно в маленьких озерных бассейнах.

Что касается развития прогреваемого слоя в зависимости от альтитуды озера, то диаграмма (фиг. 68 и 69) ясно показывает, что с возрастанием высоты бассейна над уровнем моря степень расслоения озерной воды убывает. У озер, лежащих низко (<100 м над уровнем моря), прогретый слой выражен ярко; у оз. Пирамидального (на высоте около 1300 м) эпилимнион



Фиг. 69. Термическая зональность в разных местах озера Онтарио (по Е. Кайндлю).

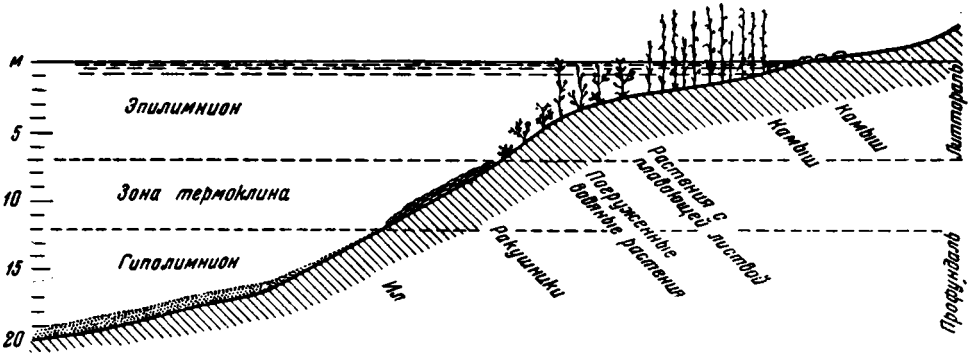
уже обозначен слабо; а у оз. Кавелл (на высоте около 1850 м) прогретого слоя фактически нет. Таким образом, приближение к 2000 м абсолютной высоты полностью уничтожает летнюю стратификацию. Сходное действие должно иметь перемещение от средних широт в высокие.

Но в озерах с жесткой водой, так же как и во всех других, имеет место также и биогенное карбонатоосаждение, обусловливаемое жизнедеятельностью растений и животных. Существенно поэтому познакомиться в общих чертах с распределением жизни в этих озерах.

Как видно на фиг. 70, за полосой прибрежного гравия следует обычно зона камышей и тростников, спускающаяся до 2—2,5 м в глубину. За ней идет более широкий пояс подводных лугов, образованных зарослями *Potamogeton*, *Myriophyllum*, *Elodea*, *Vaucheria* и других водорослей и трав. Общая глубина, до которой спускается фитобентос, обычно не превосходит 7 м. Обилие донных растений часто настолько велико, что они образуют

покров над осадком, мешающий взятию иловых проб. Напомню, что многие из перечисленных растений, особенно *Chara*, *Elodea*, *Potamogeton*, интенсивно осаждают на своих листьях и стеблях $CaCO_3$, частью в стенках клеток (*Chara*), частью в виде поверхностного обрастания; по отношению к сухому весу индивидуумов карбонаты составляют до 60—70% (см. часть первую, главу II).

Известьвыделяющий животный бентос также приурочен почти исключительно к прибрежной полосе, до глубин около 10 м, реже 15—20 м. Ниже дно либо лишено кальцитообразователей совсем, либо содержит их ничтожное количество.



Фиг. 70. Распределение макроорганизмов в озерах.

Все моллюски — *Limnaea*, *Planorbis*, *Pisidium*, *Dreissensia* и др. являются энергичными кальцитоосадителями. Их раковины составляют у *Bythinia* в среднем 36% от общего веса тела (во влажном состоянии); у *Pisidium* 37%, у дрейссен 24%, у анодонт 20%.

Никакого известьвыделяющего планктона, за исключением остракод, в озерах изучаемой группы нет.

Суммируя сказанное о возможностях карбонатообразования в озерах с жесткой водой, нетрудно видеть, что возможности эти складываются в весьма своеобразную картину. Наиболее благоприятна обстановка для карбонатоосаждения в прибрежной полосе озер, отвечающей приблизительно эпилимниону. Здесь при летней стагнации, а иногда и в течение круглого года, вода пересыщена $CaCO_3$ и, стало быть, потенциально способна к его химическому осаждению. Здесь обитает богатый известьвыделяющий фитобентос и зообентос. Напротив, в глубинных частях озер, в так называемой профундали, условия для накопления $CaCO_3$ наименее благоприятны. Только узкая пленка прогретого эпилимниона способна непосредственно поставлять для этой части озера химически осажденный $CaCO_3$. Известьвыделяющий планктон почти отсутствует. Известьвыделяющего зообентоса обычно также нет или он сведен к минимуму. Одновременно с этим вода гиполимниона изобилует свободной CO_2 в круглогодичном цикле и способна активно растворять поступающий на глубины каким-либо путем $CaCO_3$.

Таким образом, в озерах с жесткой водой прибрежная зона и профундаль представляют собою как бы два различных, хотя и бок-о-бок существующих мира, отношение которых к карбонатному процессу резко неодинаково.

Посмотрим, как отражаются описанные условия в карбонатонакоплении водоемов с жесткой водой.

3. Морфологические и генетические типы карбонатов в озерах с жесткой водой

Морфологические типы карбонатов в осадках озер с жесткой водой довольно разнообразны: 1) водорослевые корковые образования; 2) обособленные — пизолитовые и шаровые тела (также водорослевые?); 3) раковинки зообентоса; 4) пелитоморфный карбонат, известный под названием озерного мела, мергеля или альма.

Корковые формы $CaCO_3$ чрезвычайно распространены в озерах с жесткой водой и являются для них характернейшими образованиями. Они представляют собой плотные нарастания на твердых предметах, погруженных в воду: на поверхности камней, на скальных участках, на стволах и ветвях деревьев, камышей, осоки, на раковинах моллюсков и т. д. Размеры корковых нарастаний изменяются от небольших бородавок в 2—5 мм в длину и 1—3 мм в вышину до крупных лепешек в десятки сантиметров в длину; иногда известковые корки сплошь покрывают крутые склоны во много метров протяжения. Толщина корок обычно измеряется миллиметрами или немногими сантиметрами, не выше 10. В редких случаях (на стенках камыша) корки образуют лепешковидные наросты. Внутреннее строение корковых нарастаний изменчиво и порою очень прихотливо; по большей части это неслоистые или неясно слоистые губчатые, мелкопористые тела, легко разрушаемые. Благодаря своей пористости они жадно впитывают в себя воду и могут набирать ее в количествах, вдвое превышающих их собственный сухой вес. После обработки HCl остается обычно войлок спутанных нитей водорослей, принадлежащих, главным образом, группе синезеленых (*Schizothrix*, *Rivularia* и ряду других). В связи с этим корковые обрастания содержат обычно значительные количества органического вещества (до 30%), прокрашивающего их в бурые тона; нередко, впрочем, водоросли сохраняют прижизненную окраску и красят участки корок в зеленый цвет. В озерах корковые нарастания приурочены исключительно к прибрежной мелководной полосе, к глубинам 1—6 м, редко глубже (до 30—60 м).

Пизолитовые и шаровые образования распространены почти так же широко, как и известковые корки. Пизолитовые образования выделены Ю. Пиа (1933,2) под названием Schnegglisteine. Они представляют собою округлые тела, несколько уплощенные, от нескольких миллиметров до немногих сантиметров и напоминают зерна фасоли. Внешняя поверхность по большей части гладкая, реже бугорчатая, всегда достаточно твердая и плотная. В середине обычно обнаруживается инородное тело. Чаще всего им бывает раковинка гастроподы (*Bythinia*, *Planorbis*, *Limnaeus*), реже двустворки, кусок породы или обломок камыша, в особенности из корневой части.

На поперечном разрезе Schnegglisteine отчетливо концентрически слоисты; чередуются более плотные и более рыхлые известковые слоечки. Число пар их обычно от 5 до 10, но в исключительных случаях доходит и до 20. Таким образом Schnegglisteine по существу являются типичными известковыми пизолитами. При растворении кусочков из внешних частей пизолитов в слабой соляной кислоте получается войлок сильно спутанных водорослевых нитей, которые то принадлежат очень разнообразным видам синезеленых, зеленых и диатомовых водорослей, то, главным образом, какому-либо одному господствующему.

Известковые шары внешне сходны с пизолитами; они также округлые, приплющенные, но имеют размеры гораздо большие, от нескольких сантиметров до 33—35 см. В центре шаров находится обычно инородное тело — кусок известкового туфа, раковины и т. д., но в некоторых случаях шары бывают внутри полыми. Центральное ядро располагается обычно

эксцентрично, в нижней части шара. Сам известковый шар сложен многочисленными слоистыми оболочками, то более плотными, то рыхлыми. Внутренние части шаров плотнее, чем наружные, но вообще шары пористы и потому относительно легки. Слои, образующие шар, иногда волнисты и не идеально концентрические. Некоторые слоечки показывают радиальное расположение кристаллов $CaCO_3$, но в целом у шаров радиально-лучистая структура отсутствует. После обработки слабой HCl остаются войлокообразные сплетения водорослевых нитей, которых бывает иногда столь много, что войлок сохраняет форму известкового шара.

В пределах озер известковые шары локализуются исключительно в прибрежной части на глубинах от долей метра до 3—6 м, как максимум. В Боденском озере и некоторых северо-американских известковые шары встречаются совместно с Schnegglisteine, но обычно отдельно от них. Субстратом, среди которого шары развиваются, является иногда песок, но чаще известковистые осадки — озерный мел. Количество шаров часто настолько велико, что в них концентрируется до 50% имеющегося в осадке $CaCO_3$. Большинство исследователей, занимавшихся Schnegglisteine и шарами (Дэвис, 1900,2 и др.) считают, что образование их обязано жизнедеятельности водорослей (всех или некоторых), нити которых включены в шары. При этом округлая форма шаров и их концентрическое строение объясняются перекатыванием шаров движущейся водой (волнениями или течениями). А. Гейм (1924), однако, считает шары чисто химическими образованиями.

Раковинный карбонат в осадках озер с жесткой водой присутствует всегда, но в сильно изменчивых количествах.

Обычно раковины образуют незначительную примесь к песчаным и мелководным илистым отложениям озер, и их роль в осадке измеряется долями процента до немногих процентов. Но в некоторых местах они скучиваются, образуя настоящие раковинные поля. В общем профиле озера раковинная зона залегает обычно на переходе от литорали к профундали (фиг. 70). Гидрологически она отвечает примерно зоне термоклина или температурного скачка; в осадке же—переходу от твердых грунтов—песков к мягким илистым грунтам.

В зависимости от размеров и глубины озера глубина раковинной зоны меняется, что легко видеть на цифрах, даваемых Лундбеком (1929):

Глубокие котловинные озера	10—18 м
Другие большие озера	6—12 »
Озера средней величины	4—6 »
Большие плоские озера	2 »
Маленькие озера (без береговой полосы)	1—2 »

(раковинная зона выражена по большей части слабо)

Интересна судьба раковин после их отложения. По многочисленным свидетельствам исследователей, раковины тонки, хрупки, очень ломки, при малейшем давлении рассыпаются в мелкий детритус и порошок. Все указывает на прогрессирующее разрушение раковин после их захоронения. Оно происходит частью благодаря микробиологическому разрушению органического вещества, залегающего между кристаллическими индивидуумами, образующими раковинки, частью благодаря растворению $CaCO_3$ в илу под влиянием CO_2, возникающей в илах при диагенезе. Можно думать поэтому, что раковинный материал — это временная форма существования биогенного карбоната в осадках озер. Сравнительно быстро он переходит в форму тонкозернистого карбоната, всегда примешанного к ракушечникам. Были попытки оценить в годах сроки существования раковин отдельных родов. Получилось по Лундбеку (1926), что раковины дрейссензий уцелевают в течение 25 лет, Valvata — 10 лет, Bythinia — 10 лет. Насколько достоверны эти цифры, сказать трудно. Во всяком слу-

чае исчезновение раковинного материала в осадках и частичное превращение его в тонкозернистый $CaCO_3$ следует признать, повидимому, установленным фактом.

Последним морфологическим типом карбонатов в озерах с жесткой водой является тонкозернистый или пелитоморфный кальцит.

Внешне — это тонкая порошкообразная масса, во влажном состоянии сметанообразная, в сухом хрупкая, легко растираемая пальцами. К сожалению, не было изучено порошковых препаратов и неизвестно, что представляют собою зерна кальцита: аутигенные иголочки, лепешкообразные обломочные формы или то и другое в разных комбинациях, что имело бы значение для истолкования его генезиса. На площади озера пелитоморфный карбонат распространен очень широко от глубин в немногие метры до центральных частей водоема, залегая в тех же местах, что и аналогичный по размерам силикатный обломочный материал. Количество его в осадке колеблется от ничтожной примеси до 70—80%, иногда и свыше, так что порошкообразный кальцит становится главной составной частью озерного осадка; в единичных случаях на отдельных площадях озера накопляется почти химически чистый порошкообразный кальцит.

В литературе высказано много довольно разнообразных суждений относительно условий образования порошкообразного кальцита озер с жесткой водой. Не входя здесь в изложение и подробный разбор этих точек зрения, что добросовестно было выполнено в свое время Ю. Пиа (1933,2), укажем лишь, что по всей сумме имеющихся фактов пелитоморфному карбонату следует приписать полигенное происхождение.

Выше было указано, что раковины дрейссен, битиний, вальват и прочих моллюсков при захоронении в илах постепенно разрушаются, теряя склеивающее кристаллы органическое вещество и распадаясь на труху. При достаточной интенсивности процесса, в итоге его на месте раковин получится, конечно, порошкообразный $CaCO_3$, отличить который от других генетических типов кальцита можно будет, вероятно, лишь специальным микроскопическим исследованием (да и то не всегда). Эти факты и соображения указывают, что в составе пелитоморфного карбоната озерных илов, несомненно, имеется зоогенный кальцит, возникший, правда, не непосредственно прямым путем, а косвенно, в процессе диагенеза раковинного материала.

С другой стороны, многие водоросли и травы, образующие прибрежные заросли, обладают, как мы знаем, способностью выделять на поверхности стволов и листьев более или менее плотные карбонатные оболочки (*Chara*, *Elodea*, *Potamogeton* и др.). При отмирании этих растений зимою, выделенный ими $CaCO_3$ входит в состав ила, в котором обычно при отмывании исследователи и находят в большем или меньшем количестве объизвествленные трубочки. Эта форма карбонатов еще менее устойчива при нахождении в илу, чем раковины, и в процессе диагенеза, разрушаясь, дает очень тонкозернистый $CaCO_3$. Таким образом, часть пелитоморфного карбоната имеет, несомненно, фитогенное происхождение.

Многие исследователи (особенно Дэвис, Пассарге и др.) склонны этими двумя типами исчерпывать генетическую разнородность пелитоморфного озерного карбоната, причем особо большую роль они придают именно фитогенному процессу. Возможность чисто химической садки $CaCO_3$ и наличие хемогенного пелитоморфного кальцита этими учеными отрицаются. С таким решением вопроса по ряду причин согласиться нельзя.

Что чисто химическая садка $CaCO_3$ в озерах переходной полосы действительно имеет место, явствует из следующего обстоятельства. Во

многих озерах Белоруссии и Западной Сибири, а также Баварии и Северной Германии, вблизи выходов подземных вод (ключей) на озерном дне накапливается так называемый альм. Это массы тонкозернистого, порошкообразного $CaCO_3$, неотличимого от обычного пелитоморфного карбоната, но располагающиеся пятнами или гнездами вблизи подводных высачиваний грунтовых вод. Размеры таких пятен обычно невелики; в Пленском озере, например, они имеют около 5—7 м в диаметре. В середине пятно слагается практически чистым $CaCO_3$, но к краю осадок становится мергелистым, т. е. разбавляется глиной. Осаждение $CaCO_3$ происходит в силу того, что температура источника значительно ниже (на 10—20°) температуры эпилимниона. Нагреваясь при смешивании с озерной водой, вода подземного источника естественно вступает в фазу резкого пересыщения $CaCO_3$ и последний выпадает в виде тонкокристаллического порошка.

Нетрудно видеть, что накопление на дне химически осажденного $CaCO_3$ вблизи источника возможно лишь при условии, если источник находится в области спокойной воды, не испытывающей сколько-нибудь значительных волнений и не подверженной течениям. Там же, где озерная вода, напротив, сильно подвижна, химически осажденный $CaCO_3$ неизбежно подвергнется значительному переносу, распылится и войдет в состав озерных осадков вообще. Признаки химического происхождения, отчетливо выступающие в случае альма, при данном стечении обстоятельств исчезнут, и установление химической природы этой части пелитоморфного карбоната станет делом весьма трудным. Нужно сказать, что разобранный пример отнюдь не является исключением, ибо именно подземное грунтовое питание озер, садящих $CaCO_3$, по мнению ряда исследователей (Пассарге, 1904; Тиль, 1930; Блетчли и Эшли, 1901), является основной формой поступления в них углекислого кальция.

Таким образом, следует признать, что в образовании пелитоморфного карбоната принимают участие и химические процессы.

Установить с достоверностью значение каждого из этих трех генетических типов пелитоморфного карбоната в настоящее время не представляется возможным. Вероятно, у разных водоемов их соотношения неодинаковы, и единого решения здесь быть не может, что, к сожалению, упускалось многими исследователями. Весьма вероятно также, что по мере приближения к собственно засушливой зоне (или удаления от влажной) роль биогенных факторов вообще падает, а значение чисто химического осаждения, напротив, растет.

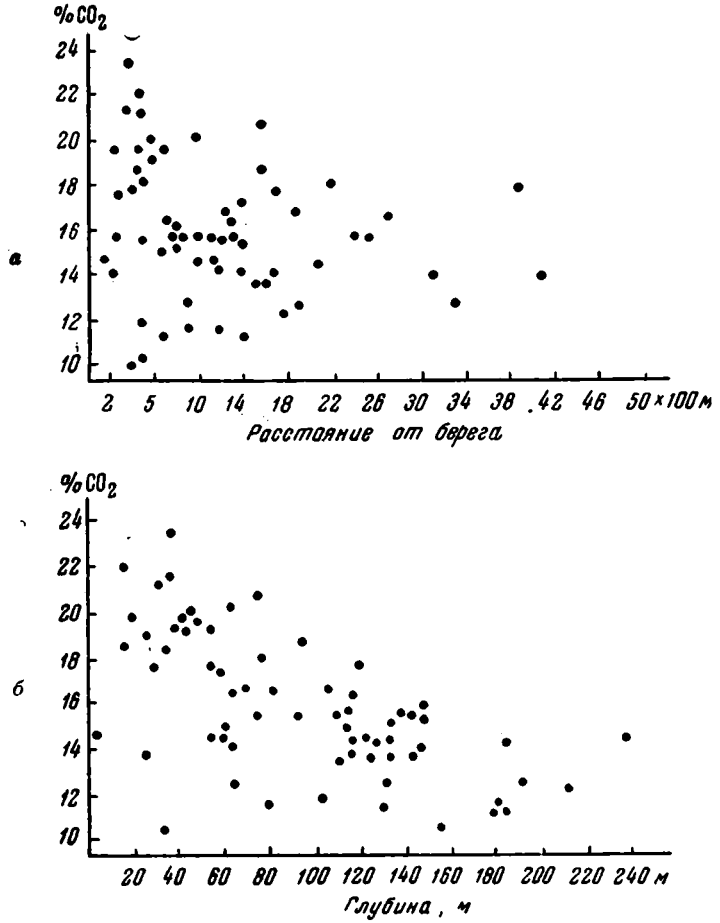
4. Распределение карбонатов в осадках озер с жесткой водой

Обратимся теперь к распределению процентных концентраций карбонатов на дне озер и к факторам, его контролирующим.

Общая закономерность этого распределения отчетливо передается нижеследующими цифрами, полученными З. Пассарге (1904) для группы Лихенских озер. В песке, непосредственно прилегающем к урезу воды, найдено 4,73—10,25% $CaCO_3$, в илистых, несколько более глубоких песках 34,73%; в илах под харовыми водорослями (т. е. от 2 до 3 м глубины) 68—77%, а в среднем 72,4%; под более глубокими зарослями (от 3 до 7 м) от 15 до 68%, в среднем 49,4%, в глубоководных илах от 16,00 до 49,00, в среднем 37,1%; при этом на глубинах до 21 м содержание $CaCO_3$ держится на уровне 49—35%, ниже 21 м падает до 16%. Как видим, наибольшие скопления $CaCO_3$ приходятся на прибрежную мелководную область, отвечающую эпилимниону в целом и особенно полосе подводных зарослей. Эти максимально богатые карбонатами осадки получили наименование озерных мергелей или озерного мела. Минимальные скопления $CaCO_3$

приходятся, с одной стороны, на песчаную прибрежную зону, с другой, на профундальные илы.

С некоторыми неизбежными локальными изменениями эта схема прослеживается во множестве озер как малых, так и больших. В литоральной области больших олиготрофных озер Альп (швейцарские озера, Боденское озеро), Южной Швеции и Северной Америки (Мичиган, Онтарио) по пе-

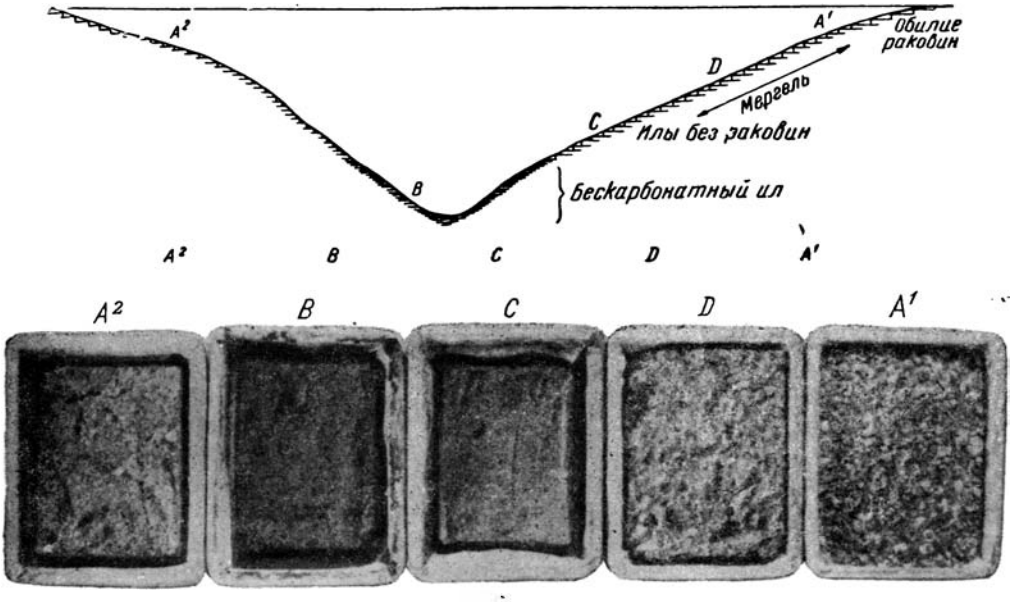


Фиг. 71. Связь содержания $CaCO_3$ (в %) с расстоянием от берега (*а*) и с глубиной осадка (*б*) в Боденском озере (из Гуммеля, 1923).

риферии всюду располагается очень сходный, богатый известью, озерный мел (или мергель); в центральных глубоководных районах — слабо карбонатные темные глинистые илы. Особенно отчетливо выступает контраст у наиболее северных представителей этой группы. У оз. Онтарио, например, в отшнурованных небольших бухтах (например, на востоке озера) накопляются высококарбонатные озерные илы ($CaCO_3 \sim 72\%$) большой мощности (свыше 15 м), в самом же озере профундальные илы почти не содержат извести. У южных членов группы, например у оз. Боденского, контраст прибрежных илов и профундали выражен гораздо слабее. Как видно из диаграммы, составленной Гуммелем (1923), (фиг. 71, *а* и *б*), профундальные илы здесь сильно карбонатны, но убывание извести с глубиной и здесь выражено весьма ярко.

Аналогичная картина наблюдается и у маленьких водоемов, принадлежащих обычно евтрофному типу. У представителей их, описанных Кайндлем из Южной Канады, озерный мел и $CaCO_3$ вообще концентрируются исключительно по периферии, что хорошо видно из фиг. 72; профундаль бескарбонатна. Но обычно все илы этих маленьких озер в той или иной мере содержат $CaCO_3$, и прибрежная полоса их отличается лишь особенным богатством известью. Характер распределения $CaCO_3$ в этих озерах виден на фиг. 73, для оз. Зеленого (Green Lake), штат Висконсин.

Насколько обогащена бывает эта прибрежая зона мергелей известью, показывает табл. 68.



Фиг. 72. Распределение $CaCO_3$ на профиле через мергельный залив оз. Отмер в Канаде (по Е. Кайндлю). Монолиты, демонстрирующие типы осадка: A^1, A^2, C, D — карбонатные илы; B — бескарбонатный ил.

Что касается распределения озерного мела по простиранию мелководной зоны, то оно часто отличается прихотливостью: мел то образует мощные линзы, то на близком расстоянии отсутствует.

Нетрудно видеть, что описанное размещение $CaCO_3$ в осадках озер с жесткой водой совершенно гармонирует с особенностями их карбонатного режима и с размещением организмов. Максимальная концентрация $CaCO_3$ в прибрежной зоне, отвечающей более или менее эпилимниону, стала возможна лишь благодаря тому, что вода эпилимниона в теплое время года (а у многих озер и в течение круглого года) пересыщена $CaCO_3$ и может химически осаждать его. Вместе с тем только с прибрежной зоной связана обильная донная растительность и обильный зообентос, многие члены которых являются осадителями извести. Убывание $CaCO_3$ в осадках более глубоких озер до полного исчезновения является естественным следствием того, что садка $CaCO_3$ над профундалью может итти только из незначительной верхней пленки нагретого эпилимниона; донная растительность и известьвыделяющий зообентос на дне профундали отсутствует. К тому же вода профундали постоянно или в течение подавляющей части года изобилует свободной CO_2, резко недосыщена $CaCO_3$ и способна к растворению части того карбоната, какой в нее разными путями поступает. Как видим, между карбонатным режимом водоемов с жесткой водой и локали-

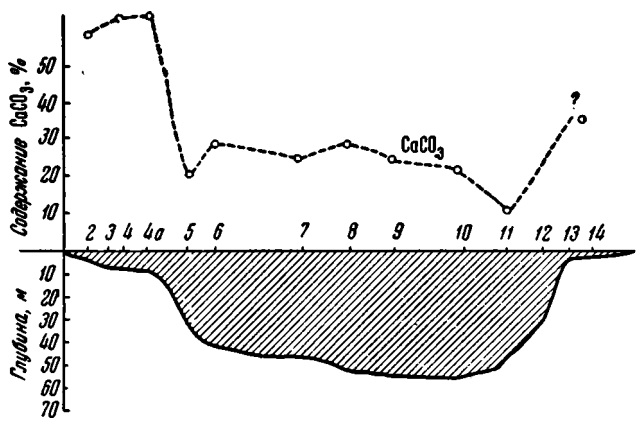
Таблица 68

Химический состав озерных мергелей

(из Пиа, 1933)

	Штат Мичиган		Оз. Шонен у Дыбера в Померании		
	среднее 50 обр. очень чистой залежи	среднее 84 обр. умеренно чистой залежи	белый известняк с глуб. 3 м	светлозеленый известняк с глуб. 7 м	темный коричнево-зеленый известняк с глуб. 10 м
SiO_2	0,53	2,08	8,98	1,40	5,73
Al_2O_3	—	—	Мало	Мало	0,57
Fe_2O_3	0,75	2,59	0,65	1,06	2,85
CaO	53,79	49,34	42,44	46,53	40,26
MgO	0,04	0,15	0,20	0,10	0,38
K_2O	—	—	0,48	0,42	0,53
Na_2O	—	—	1,00	1,11	1,14
SO_3	0,02	0,78	0,69	0,86	1,37
P_2O_5	—	—	0,25	0,31	0,20
CO_2	42,26	38,89	32,53	35,86	31,21
N	—	—	0,69	0,66	0,78
H_2O при 105°	—	—	2,40	2,30	2,57
Орган. вещ.	3,09	5,30	10,37	10,17	13,31

зацией в их осадках карбонатов существует полная гармония — новый пример связи карбонатонакопления с гидрохимией бассейнов. Вместе с тем озера с жесткой водой по всем признакам



Фиг. 73. Распределение карбонатов на продольном профиле через оз. Грин-лейк (по Твенхофелу).

образуют особый, новый тип карбонатонакопления, явно отличный от всех вышеописанных. Характерною чертою этого типа является явно выраженная тенденция к сосредоточению $CaCO_3$ не только в абсолютных массах, но и в процентных концентрациях, к прибрежным осадкам и убывание его в центральных частях водоема. Это резко отлично от того, что мы видели в нормальных морях и еще увидим в озерах засушливой полосы.

5. Об абсолютной интенсивности карбонатообразования в озерах влажной зоны

Данные об абсолютной итенсивности карбонатного процесса имеются почти исключительно для озер, отлагающих озерные мергели. В оз. Цюрихском озерный мергель имеет мощность 9 м и покрывает остатки свайных построек. Начало его образования, по Ю. Пиа (1933), совпадает с отступлением вюрмского ледника, происходившим около 15 000 лет назад. Отсюда получается цифра 0,6 мм мергеля в год. Принимая среднее содержание в нем $CaCO_3$ 70—80 %, а объемный вес 1,0, получаем, что за 1000 лет на одном квадратном сантиметре должно было накопиться около 42—48 г $CaCO_3$. Для оз. Макси-Куки в Канаде Кайндль (1929) указывает скорость накопления 0,3 мм в год, что должно отвечать 21—24 г/см^2 $CaCO_3$ (за 1000 лет). Указанные оценки даны лишь для озерного мергеля, наиболее богатого карбонатом осадка. Распространить их на все озера нельзя, ибо профундальные илы гораздо беднее $CaCO_3$. Но если мы уменьшим приведенные оценки даже в 10 раз, то и тогда скорость карбонатонакопления будет 2—5 г/см^2 в 1000 лет. Это достаточно много и во всяком случае много больше, чем в нормальных морских бассейнах типа Атлантического океана, и приближается к тому, что мы увидим в водоемах засушливой зоны. Этого, впрочем, и следовало ожидать.

6. О размещении озер с жесткой водой внутри зоны влажного климата

Существенный интерес представляет вопрос о закономерности распределения озер с жесткой водой внутри зон влажного климата. Имеющийся в литературе небольшой материал (В. Алабышев, 1932) показывает, что внутри обширной северной зоны умеренного влажного климата озера с жесткой водой представляют собою интразональные вкрапления, явственно приуроченные к участкам с большим развитием карбонатных или карбонатсодержащих пород: известняков, мергелей, доломитов, сильно карбонатной морены, обладающей к тому же значительной проницаемостью. Напротив, районы с песчано-глинистыми бескарбонатными или очень слабо карбонатными породами, а также с массивнокристаллическими породами, с сильно развитой подзолистой почвой, обилием болот, характеризуются водоемами с мягкой водой и бескарбонатными илами.

По мере приближения к южной границе влажной зоны, к лесостепи, количество озер с жесткой водой все возрастает, и в переходной полосе от влажной зоны к засушливой (степной) *они становятся характерным явлением, зональным, а не интразональным образованием*. Объясняется это совокупным влиянием увеличивающегося испарения и подъема температуры. Чем ближе к засушливой области, тем больше, благодаря испарению, остается в водоеме внесенных в него солей, тем сильнее обогащается вода Ca и Mg, становясь все более жесткой и приближаясь к насыщению $CaCO_3$. Точно так же, благодаря общему повышению температуры теплого периода года и удлинению самого этого периода, средняя температура воды в бассейнах за год увеличивается и эпилимнион все больше входит в стадию пересыщения воды $CaCO_3$, что оказывает стимулирующее воздействие на биогенное извлечение карбонатов и на химическую садку их. Оба эти обстоятельства и приводят к тому, что озера переходной полосы от влажной зоны к засушливой в норме становятся водоемами с жесткой водой и более или менее интенсивным карбонатонакоплением.

Все описанное в предыдущем представляет собой, строго говоря, характеристику карбонатного процесса в области умеренной влажной зоны Северного полушария. Но имеется еще умеренная влажная зона Южного полушария, а также зона тропического влажного климата. Напрашивается вопрос: насколько закономерности карбонатообразования в северной влажной зоне могут иметь значение для остальных влажных поясов? Ответ на это в настоящее время может быть лишь гипотетический, ибо фактического материала для проверки его почти нет. По отношению к южной умеренной зоне, температурный режим которой и влажность очень близки к северной зоне, можно с уверенностью сказать, что применение к ней соотношений, описанных выше, законно и сомнений не вызывает. Что касается тропического влажного пояса, то сочетание здесь высокой влажности с высокой температурой представляет специфическую черту, способную сказаться и на специфическом течении здесь карбонатного процесса. Разъяснить этот неясный вопрос могут лишь фактические исследования, которые, несмотря на имеющиеся сейчас самые общие данные Гуммеля по озерам Ява, Бали и других островов, все еще остаются делом будущего. Пока же можно полагать, что и в тропической влажной зоне дело обстоит приблизительно так же, как в разобранной выше полосе умеренной влажной зоны Северного полушария.

7. Следы недавних изменений карбонатонакопления в озерах умеренной зоны Северного полушария

Подобно тому, как в Атлантическом океане карбонатный процесс за последние тысячелетия претерпел значительные изменения по своей интенсивности, в озерах влажной зоны он также испытал ясные колебания. Следы их улавливаются в весьма многих местах при получении буровых разрезов через озерные осадки. Особенно обильные данные собраны на этот счет в советской лимнологической литературе.

Еще в 1924 г. В. В. Кудряшов на основании бурения двух озер у с. Косина установил наличие в разрезе иловых отложений горизонта, обогащенного $CaCO_3$. В наиболее исследованном Черном озере над глинами озерного ложа покоился полуметровый горизонт слоистых песков. За ними следовала 4-метровая толща черного или черно-оливкового сапропеля, светлевшего на воздухе от окисления сернистого железа и вскипавшего с кислотой с выделением H_2S и CO_2. Выше располагался мощный слой (до 5,5 м) известковистого сапропелита оливкового цвета, различных оттенков, резко светлевшего на воздухе и вскипавшего без выделения H_2S. Микроскопически он представлял смесь мельчайших кристалликов карбонатов с хлопьями органического вещества. Самую верхнюю часть разреза слагала гиттия (около 3 м), совершенно не вскипающая и в поверхностном горизонте превращающаяся в дю-гиттию.

Известковые сапропели встречены также во многих других местах. Так, из исследованных В. Н. Сукачевым и Г. И. Поплавской (1946) озер Среднего Урала около половины принадлежат к таким, отложения которых содержат известковистые сапропели, откладывавшиеся в период елово-лиственничных и березовых лесов. Остальные озера не имеют известковистых отложений или потому, что настоящие сапропели стали откладываться в них позже, или потому, что сами озера более молодого возраста. В Центральной полосе Европейской части СССР, по сводке В. Д. Коншина (1949), известковистые сапропели указываются, кроме Косинских озер (Черного и Белого), еще в озерах Мышецких — Долгом и Нерском (Московская обл.), в оз. Сахтыш, Ивановской обл., оз. Демино Псковской области. В Польше—в оз. Дембовских в районе Сувалок, в многочислен-

ных Мазурских озерах; в Германии — в Лихенских, Б. Пленском и других озерах Голштинии, Шлезвига, в Люксембургских озерах, Швабских и в многочисленных Баварских. На севере Европы древние известковистые сапропели установлены в озерах южной и средней Швеции. Таким образом, возникновение обильных известковых осадков в одну из стадий послеледникового развития озер прослеживается на весьма обширной территории и имеет в Европе, несомненно, зональный характер.

К сожалению, стратиграфическая увязка между собою древних известковистых сапропелевых горизонтов до сих пор оставляет желать лучшего. Неизвестно, образовывались ли эти горизонты строго одновременно или же они разновозрастны? В каких пределах колеблются эти различия возраста? Чем вообще объясняется широкое развитие известковых сапропелей в более древние эпохи? Не пытаясь входить здесь в подробное обсуждение всех этих вопросов, отмечу лишь некоторые моменты, которые обычно недостаточно учитываются в специальной литературе.

При сохранении территорией Европы в послеледниковое время практически одной и той же геоморфологии и одинакового литологического состава дневной поверхности, единственным фактором, способным вызвать изменения озерного осадкообразования, является климат. Известно, что в послеледниковой истории Европы была эпоха, когда климат ее был более теплым и сухим, чем теперь. Это ксеротермическая эпоха Л. С. Берга, имевшая место около 5000—7000 лет тому назад.

После изложенного в предыдущих главах совершенно очевидно, что подобного рода изменения климата как раз и могли вызвать сдвиг осадочного процесса в сторону формирования более карбонатных осадков, чем это было до того и стало позже. Таким образом, из всех предлагавшихся гипотез образования древних карбонатных сапропелей наиболее приемлемой (может быть, даже единственно возможной) является гипотеза, связывающая генезис их с временным изменением климата. Это обстоятельство до известной степени предопределяет бóльшую или меньшую одновозрастность слоев древнего известкового сапропеля в озерах разных мест. Не исключено, однако, но даже, напротив, весьма вероятно, что климатические перемены в одних местах проявились резче, в других слабее; в одних пунктах несколько раньше, в других позже, что и создает видимую пестроту картины и приводит многих авторов к переоценке местных причин появления карбонатного горизонта (Д. А. Ласточкин, 1949). Эти местные причины, конечно, имели место, но они лишь усложняли проявления более общего и основного фактора — изменений климата в послеледниковую эпоху.

Итак, не только в недавней истории океанов, но и в истории маленьких континентальных водоемов влажной зоны имеются следы изменений карбонатообразовательного процесса. Только по факторам своим, а также и хронологически эти изменения существенно различны. В истории океанов ясные и обширные по площади изменения карбонатного процесса совпали с ледниковой эпохой; в послеледниковое время они едва уловимы и сказываются лишь в приполярных областях океанов (см. главу III). В истории же озер именно послеледниковые колебания климата отпечатлеваются весьма отчетливо, этап же ледниковый не сказывается, ибо в это время современных озер Урала, Центральных районов Европейской части СССР, Швеции и Германии просто не существовало. Беря же только послеледниковое время, можно сказать, что маленькие континентальные водоемы гораздо чувствительнее к колебаниям климатического режима сравнительно с водоемами большими. При тех значениях $B : L$, какие имеются у океанов и у внутриконтинентальных водоемов, особенно маленьких, эта разная реакция их на изменения климата неизбежна и вполне понятна.

Глава IV. КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЕ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДОЕМАХ ЗАСУШЛИВОЙ ЗОНЫ СССР

В водоемах засушливой зоны процессы карбонатообразования протекают гораздо более разнообразно и красочно сравнительно с тем, что мы видели до сих пор. Это и естественно, ибо в пределах именно аридной зоны гидрохимические типы водоемов достигают максимального разнообразия. Бассейны отличаются друг от друга не только ионными соотношениями в воде, но и огромным диапазоном минерализации, колеблющейся от самых первых ступеней осолонения до рап с соленостью 25—30—32‰. Все это и обусловливает своеобразие и многогранность проявлений карбонатного процесса в водоемах аридной полосы. Чтобы разобраться в этом разнообразии, проследим вначале карбонатообразование на самых низких ступенях минерализации, до соленостей ~1—1,5‰, а затем изменения карбонатного процесса при осолонении водоемов разного гидрохимического типа.

На юге СССР в настоящее время располагается цепь слабоминерализованных внутриконтинентальных морей и озер засушливой зоны, на которых особенности карбонатообразования ранних стадий и осолонения могут быть прослежены с большими деталями. Это — Черное море, Каспий, Аральское море; озера — Балхаш, Иссык-Куль и серия более мелких.

Черное море лишь частью своей площади лежит в пределах аридной зоны; другая (большая?) часть его находится в климате умеренно-теплом, влажном, но с сухим летом. В этих условиях карбонатонакопление в Черном море столь сходно с карбонатонакоплением в водоемах аридной полосы, что может быть объединено в одну с ним.

1. Гидрохимические и гидробиологические условия карбонатного процесса в Черном, Каспийском и Аральском морях и в озере Балхаш

Карбонатный режим Черного, Каспийского, Аральского морей, а также озера Балхаш отличается некоторыми характерными чертами. Необходимые данные сопоставлены в табл. 69.

Таблица 69

Карбонатная характеристика воды некоторых водоемов засушливой зоны

Бассейны	Щелочной резерв поверхности воды в мг-экв. на л	Щелочной резерв придонной воды в мг-экв. на л	pH поверхности воды	pH придонной воды
Черное море	3,14	4,42	8,36	7,65
Каспийское море	3,2— 3,6	3,8(?)	8,38—8,48	7,74
Аральское море	2,6— 3,0	2,8—2,6	8,2—8,3	7,8
Оз. Балхаш	3,2—12,5	3,2—12,5	8,4—9,4	?

При изучении этих данных три обстоятельства бросаются в глаза. Во-первых, все водоемы, несмотря на значительно варьирующую соленость, имеют высокий щелочной резерв, всегда выше океанического, причем это касается как поверхностной, так и придонной воды. Параллельно с этим всегда несколько растет и pH воды. Во-вторых, хотя подавляющее большинство изучаемых крупных водоемов принадлежит, подобно океаническим бассейнам, к III классу карбонатности, среди них

имеются все же, подобно озерам влажной зоны, и водоемы второго класса, в составе щелочного резерва которых участвует, помимо $CaCO_3$, еще и $MgCO_3$ (Балхаш). И именно у этого второго класса озер щелочной резерв поднимается до особенно больших величин, что и естественно, учитывая повышенную растворимость углемагниевой соли. К этому надо добавить, что вода всех водоемов на всех их горизонтах пересыщена $CaCO_3$ в течение круглого года. Убедиться в этом можно путем сопоставления цифр щелочного резерва (табл. 69) с растворимостью $CaCO_3$ в черноморской, каспийской и аральской воде, равной при 30° у Черного моря, 1,45 мг-экв., у Каспия 1,06 мг-экв., у Аральского моря 0,92 мг-экв. На пересыщенность черноморской воды углекальциевой солью П. Т. Данильченко и Н. С. Спиро указывали еще в 1933 г. Пересыщенность каспийской воды $CaCO_3$ была доказана С. В. Бруевичем (1937,7) специальными опытами встряхивания с порошком мрамора; опыты эти сопровождались понижением щелочного резерва и, стало быть, осаждением избыточных масс $CaCO_3$ (до 0,53 мг-экв.). Аналогичные опыты и с тем же результатом были проведены в 1948 г. Д. Г. Сапожниковым на иссык-кульской воде. У оз. Балхаш пересыщенное состояние $CaCO_3$ наглядно демонстрируется понижением концентрации Са по мере осолонения воды в озере; на западе (в опресненной части) Са = 54,7 мг/л, на востоке (в осолоненной части) Са = 17 мг/л.

Состояние пересыщения воды $CaCO_3$ влечет за собою два следствия: 1) принципиальную возможность и неизбежность химического осаждения кальцита в названных водоемах; 2) отсутствие сколько-нибудь развитых процессов обратного растворения $CaCO_3$ как в верхних слоях воды, так и в придонной ее части, чем внутриконтинентальные бассейны аридной зоны резко отличаются от океанических и от озер влажной зоны.

Интересную и важную особенность некоторых водоемов засушливой зоны составляет наличие в нижних слоях воды сероводородного заражения. Типичнейшим примером такого водоема является Черное море. В несравненно более слабой и временной форме это же явление выражено у Каспия, в южной котловине, и у Аральского моря, в западной глубокой части его. В связи с этим представляется интересным выяснить, как отражается на карбонатном режиме водоема наличие у него сероводородного заражения. Ответить на это можно, разобрав соответствующие данные по Черному морю.

Главнейшей особенностью сероводородной зоны является здесь резко повышенный щелочной резерв. Это обстоятельство хорошо видно на воспроизводимой здесь таблице М. А. Добржанской (1930,1).

Таблица 70

Щелочность в вертикальном разрезе черноморской воды

(по М. А. Добржанской, 1930)

Глубина в м	Щелочность в мг-экв.	Глубина в м	Щелочность в мг-экв.	Глубина в м	Щелочность в мг-экв.
0	3,136	125	3,085	300	3,419
25	3,127	150	3,153	500	3,683
50	3,108	175	3,145	1000	4,107
75	3,091	200	3,235	1500	4,212
100	3,086	225	3,322	2000	4,240

Из цифр видно, что сероводородная зона, начинающаяся со 150—175 м, содержит на глубине свыше 1 мг-экв. $CaCO_3$ на каждый литр воды. Таким образом, в нижнем ярусе черноморская вода явно накопляет в себе большие массы углекальциевой соли.

Причина этого накопления заключается в своеобразном аномальном режиме CO_2, обусловленном процессами сероводородного заражения.

В верхних слоях воды свободная углекислота находится в равновесии с давлением углекислоты в атмосфере и, лишь немного его превышая, заключается в пределах $3{,}5—5{,}5 \cdot 10^{-4}$ атм. Среднее давление углекислоты в атмосфере над Черным морем равно $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ атм. Ниже 50—60 м давление углекислоты возрастает непрерывно и очень равномерно, превышая в глубоких частях моря более чем в 10 раз давление углекислоты на поверхности моря (т. е. составляя $35—55 \cdot 10^{-4}$ атм.). Чтобы подчеркнуть исключительность углекислотного режима глубоководной части Черного моря, напомню, что в нормальных морях (например, в Атлантическом океане) давление CO_2 держится на уровне $4 \cdot 10^{-4}—6 \cdot 10^{-4}$ атм. и лишь в немногих случаях зарегистрирована величина $12 \cdot 10^{-4}$ атм.

Причинами столь высокого содержания углекислоты в глубинах моря являются, с одной стороны, распад органических веществ, попадающих в глубины моря из поверхностных слоев, а с другой — процесс восстановления сернокислых солей углеродом органических веществ с образованием сероводорода и углекислоты.

Избыточные массы CO_2 и удерживают в растворе те порции $CaCO_3$, которые генерируются в процессе редукции сульфатов по общеизвестной схеме:

$$1.\ CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$$
$$2.\ CaS + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2S$$
$$3.\ CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Эта же избыточная CO_2 может частично растворять падающий сверху органогенный и химически осажденный $CaCO_3$. Отсюда — резко повышенный щелочной резерв глубоких горизонтов черноморской воды.

Чтобы подтвердить сказанное, мы вычислили баланс кальция в сероводородной зоне, базируясь на определениях $Ca^{\cdot\cdot}$, SO_3 и $CO_3^{\prime\prime}$, выполненных П. Т. Данильченко и др. (Данильченко и др., 1926). Результаты сведены в табл. 71.

Таблица 71

Баланс кальция в сероводородной зоне Черного моря

Глубина в м	Концентрация Ca в г/л			
	пропорциональная осолонению	действительная	избыток (+) или недостаток (—) Ca против теорет. содержания	выпадение (—) или дополнит. растворен. (+) $CaCO_3$
200	0,2950	0,2950	—	0
300	0,3000	0,3000	0	0
900	0,3009	0,3038	+0,0029	+
1000	0,3082	0,3087	+0,0005	+
1500	0,3086	0,3119	+0,0033	+
2000	0,3090	0,3070	—0,0020	—

Из цифр с совершенной отчетливостью вытекает, что, начиная с верхней границы сероводородной зоны и до глубины 1500 м, никакого выпадения Ca из раствора нет. Напротив, почти везде отмечается некоторый, хотя и небольшой, избыток Ca. Это указывает, что не только весь бактериальный $CaCO_3$ здесь удерживается в

растворе (углекислотой), но происходит даже слабое дополнительное растворение хемогенного кальцита, поступающего сверху. И лишь в самом нижнем горизонте, глубже 1500 м, намечается ничтожно выраженное выпадение $CaCO_3$, составляющее всего 5,3 мг на литр воды. На весь столб воды, стоящий над каждым квадратным сантиметром дна, это составит лишь 0,265 г, т. е. величину совершенно ничтожную.

Из изложенного видно, что влияние сероводородного заражения на карбонатный режим водоема сказывается в том, что в нижних сероводородных слоях его постепенно (вековым процессом) происходит накопление избыточных масс $CaCO_3$, которые являются в буквальном смысле слова карбонатным резервом бассейна.

Чем слабее выражено сероводородное заражение воды, тем слабее его влияние на карбонатный режим; у Каспия и Аральского моря оно почти не проявляется.

Параллельно с изменениями в гидрохимических особенностях внутриконтинентальных морей и озер засушливой зоны происходят характерные перемены в их гидробиологии.

Общеизвестно, что органический мир внутриконтинентальных морей, заливов и озер засушливой зоны резко отличается от органического мира нормальных морей бедностью своего группового и видового состава. Особенно следует подчеркнуть резкое сокращение организмов карбонатообразователей как донных, так и планктонных. Кораллы, иглокожие, брахиоподы, птероподы обычно нацело исчезают из состава органического мира. Пелециподы, гастроподы, некоторые единичные фораминиферы, остракоды — вот обычно единственные формы, населяющие изучаемые водоемы, как это легко видеть из табл. 72.

Таблица 72

Состав органического мира (виды) внутриконтинентальных морей и озер засушливой зоны
(по Л. А. Зенкевичу, с дополнениями)

Бассейны	Моллюски	Двустворки	Гастроподы	Фораминиферы	Кокколитофориды	Багряники	Остракоды	Мшанки
Средиземное море . . .	1457	358	965	Оч. много	Есть	267	125	306
Черное море	103	49	74	9	Нет	103	25	12
Каспийское море . . .	42	16	26	9	»	12	10	3
Аральское море	6	4	2	2	»	1	3	1
Оз. Балхаш	6	2	4	Нет (?)	»	Нет	Есть	Нет

Качественное обеднение органического мира на первых ступенях уклонения гидрохимического облика водоема от нормы компенсируется обычно количественным расцветом остающихся форм. Но при дальнейшей «аномализации» гидрохимического режима у озерных водоемов начинается общее угнетение органического известьвыделяющего комплекса и он начинает играть совершенно ничтожную роль в органическом населении водоемов.

Итак, у внутриконтинентальных морей и озер засушливой зоны резко улучшаются, сравнительно с океанами и озерами влажной зоны, возможности химического осаждения $CaCO_3$ (пе-

ресыщение им всей массы воды) и резко ухудшаются возможности его биогенного выделения. Этот вывод имеет пока форму чисто качественной констатации. Посмотрим, что дает в этом отношении изучение морфологических и генетических типов карбонатов и количественных соотношений между ними.

2. Морфологические и генетические типы карбонатов в осадках морей и озер засушливой зоны

Морфологические типы карбонатов в осадках водоемов засушливой зоны довольно разнообразны и могут быть сведены в 5 групп: 1) оолиты и оолитоподобные тела; 2) карбонатные корки; 3) раковинный карбонат; 4) дрюит; 5) пелитоморфный карбонат.

Оолиты довольно распространены в отложениях водоемов засушливой зоны и встречаются в той или иной степени во всех изученных нами бассейнах. Наибольшей выраженности они достигают в Аральском и Каспийском морях. В первом они приурочены к северо-западной части моря и локализуются вместе с ракушниками по западному борту срединного мелководья, протягивающегося к югу от п-ва Куланды. Морфологически оолиты представляют собой зерна размерами 0,1—0,4 мм. В центре обычно песчаное зерно или обломок раковины. Концентры в количестве от 2—3 до 5—6 выражены очень четко. Проба Файгля показывает, что они сложены арагонитом. Нередко несколько оолитин объединяются общей оболочкой.

В Каспии оолиты констатированы почти во всех шельфовых станциях по западному побережью от Апшеронского п-ва до р. Куры, на Апшеронско-Красноводском мелководном валу, на восточной шельфовой области от Огурчинского до среднего Каспия включительно. Наибольшие скопления оолитов приурочены к восточной окраине моря, где они располагаются полосой от побережья до глубины в 45 и даже 90 м. Фациально оолиты явственно тяготеют здесь к ракушниковым грунтам, с наименьшим количеством обломочного материала, причем местами составляют не менее 80—90% от осадка. «Оолиты,— пишет А. Ф. Носов,— встречены серого, темно-серого, желтоватого и оранжевого цвета. Величина их колеблется от 0,1 до 0,8 и 1,2 мм. Форма округлая, то эллипсоидальная, то несколько сплюснутая». По внешнему виду оолиты часто неотличимы от мелкого, хорошо окатанного раковинного детритуса. Ядра оолитов сложены кварцевыми песчинками, комочками известкового ила, иногда мелкими (эмбриональными) раковинками гастропод. Концентрических слоев немного — 2—3. По западному побережью Каспия количество оолитов резко убывает. Хотя оолиты констатированы в подавляющем большинстве колонок, но содержание их часто весьма незначительно, особенно в Прикуринском районе. Лишь там, где в осадке намечается обогащение раковинным материалом, как у северо-восточной и юго-восточной оконечности Апшеронского п-ва и к югу от дельты Куры, содержание оолитов резко возрастает, и в отдельных прослоях колонок они составляют до 30—40% от осадка.

Заслуживает упоминания, что в глинистых осадках Апшеронско-Красноводского вала незначительная примесь оолитов, рассеянных по всему разрезу колонок, наблюдается на глубинах 200 м. Эта цифра, как и вообще все, что мы знаем о локализации оолитов в Каспии, совершенно не вяжется с тем, что было до сих пор известно о распространении морских оолитов, считавшихся типичными образованиями прибрежной зоны. Невольно напрашивается вопрос: не смещены ли в какой-то степени оолиты Каспия на их современные глубины действием волнений и течений?

На Черном море оолиты были констатированы М. Г. Барковской на участке от Евпатории до Севастополя, в районе, где на побережье выхо-

дят древние (сарматские) оолитовые известняки. Возможно, что мы имеем дело здесь с перемывом древних оолитовых накоплений.

В осадках оз. Балхаш оолитовые образования встречаются редко, не образуют больших скоплений, а представлены обычно единичными редкими зернами, причем сами оолиты примитивны, слабо развиты и слагаются всего 1—2 оболочками.

В ряде случаев в Каспии и в Аральском море оолитовые накопления, вместе с обломками ракуши, цементируются в плотные массы, доступные лишь действию молотка. Нередко цементируется самый верхний горизонт осадка, образуя карбонатную корку. По данным В. Ф. Соловьева, эта корка особенно распространена в Приапшеронском районе.

Оолиты и карбонатная корка представляют собой несомненно химические образования, причем корка связана, видимо, с процессами диагенетических миграций $CaCO_3$, оолиты же обязаны первичному выпадению углекальциевой соли из воды.

Раковинный карбонат в водоемах аридной зоны представлен цельными или превращенными в обломки раковинами моллюсков, фораминифер и остракод; в некоторых случаях эти раковинные остатки более или менее густо обросли выделениями известковых водорослей (Черное море, Красноводский залив Каспия).

На профиле от берега моря к центру его раковинные выделения карбонатов тяготеют всегда к более мелководным зонам, преимущественно к алевритам, убывая как на более мелких, так и на более глубоких частях дна.

Так как донная жизнь в Черном море (по условию его кислородного режима) возможна лишь до глубин 150—175 м, то и органогенная форма кальцита ограничивается здесь практически теми же глубинами. За пределы 175 м заносятся лишь эмбриональные раковинки моллюсков, значение которых в накоплении глубоководного карбоната ничтожно.

В Каспии донные формы, обладающие известковым скелетом, обитают, как известно, от 0 до 315 м. Ниже «мрачный студенистый ил необитаем никакими моллюсками, а только немногими ракообразными пришельцами с крайнего севера, из Ледовитого океана» (О. Гримм). В Аральском море микрофауна спускается почти до максимальных глубин, присущих морю, однако максимальные скопления органических остатков и здесь встречаются на меньших глубинах, преимущественно в алевритовой зоне; глубже микроскоп открывает в илу лишь редкие скорлупки фораминифер и остракод. В Балхаше остатки микрофауны (главным образом гастропод Vivipara) констатируются исключительно на мелководье. В собственно озерных илах обнаруживаются лишь редкие остракоды.

По простиранию зоны, обитаемой макробентосом и накопляющей биогенный карбонат, последний распределен весьма неравномерно. В большинстве случаев в осадках констатируется небольшое количество раковин двустворок и гастропод, порою просто единичные раковины, причем некоторые отрезки колонок по 10—15 см оказываются вовсе лишенными визуально определимых раковинных остатков. Наряду с этим существуют обычно участки дна, где возникают настоящие ракушники. У оз. Балхаш эти скопления пространственно столь малы, что неизобразимы в масштабе наших карт. У Аральского моря они дают более заметные, но немногочисленные площади, и могут быть отмечены лишь на мелководье, протягивающемся от п-ва Куланды к о. Возрождения и Беллинсгаузена. В Каспии раковинные поля на шельфе приобретают уже огромные размеры. Они начинаются здесь в виде более или менее крупных пятен на северо-восточной окраине Апшеронского п-ва, причем протягиваются отсюда вплоть до широты около 42°. Севернее полоса сплошных

ракушников тянется вначале к устьевой части р. Терека, затем поворачивается на восток, охватывает южную часть Северного Каспия, доходит до восточного побережья у п-ва Мангышлак, здесь отгибается на юг и далее сопровождает побережье, вплоть до Красноводского залива; южнее сплошное поле ракушника распадается на ряд крупных разобщенных пятен, спускающихся южнее о. Огурчинского, примерно до 33°30′ с. ш. Протяжение этой гигантской ракушниковой зоны составляет около 1000 км, если считать только сплошные ракушниковые поля, и около 1350 км, если присоединить также разрозненные раковинные пятна у юго-западного и юго-восточного концов сплошного ракушника. Ширина раковинной полосы колеблется обычно от 35 до 60 км, но на севере (от Терека до п-ва Мангышлак) она резко возрастает, достигая 70, 100 и даже 140 км.

Из вообще скудного списка каспийских моллюсков породообразователями являются всего 5 видов, а именно: *Monodacna caspia*, *M. oedentula*, *Dreissensia caspia*, *Dr. polymorpha* и (в меньшей степени) *Cardium edule*; остальные виды играют роль подмеси к пяти названным. Количественно раковинный материал составляет (на-глаз) обычно свыше 60% от всего осадка вообще, а часто свыше 80 и 90%, так что в пределах раковинных полей практически почти вся масса карбонатного материала слагается биогенной формой его. Если исключить район приустьевого пространства р. Волги, то, по некоторым данным, соотношение биогенных и терригенных компонентов в осадках Северного Каспия вообще приближается к 1 : 1. Характерно, что раковинный детритус в подавляющей степени связан здесь с малыми глубинами до 4,5—6,5 м, причем обязан здесь, главным образом, действию механических факторов — волнению и работе льда. Разрушающее действие организмов (например, рыб, питающихся моллюсками) второстепенно. Глубже сохраняется цельная ракуша.

В Черном море размеры раковинных полей меньше, чем в Каспии, но значительны. Из числа их особо выделяются своими размерами прикерченское и северо-западное раковинные поля.

Свободно, рыхлой пачкой лежат здесь крупные толстостворчатые раковины *Ostrea* и *Pecten* в виде прекрасно сохранившихся целых экземпляров, а в промежутках между ними располагается раковинный песок. По периферии в раковинном накоплении появляются первые пленочки глины, покрывающей раковины и содействующей их сцеплению, но еще не выполняющей пустот, имеющихся в ракушечнике. Еще дальше, у границы раковинного поля, глинистый материал начинает заполнять пустоты внутри раковины; чистый ракушечник переходит в глинистый, а потом — в переслои глинистых ракушников с обычным безраковинным или малораковинным илистым осадком.

Чрезвычайный интерес представляет вопрос: насколько значительно перемещается по дну водоема раковинный материал течениями и волнениями. Специальное изучение вопроса биологами привело к выводу, что в области Северного Каспия не наблюдается перемещения мертвой ракуши внутри отдельных танатоценозов на сравнительно большие расстояния. Обмен формами между отдельными танатоценозами происходит в очень незначительной степени, и современный танатотоп существенно не отличается от биотопа. С литологической точки зрения это важно потому, что указывает на прочную фиксацию биогенного карбоната на месте его выделения. На примере Каспия лишний раз подтверждается мысль, что механический разнос и перераспределение абсолютных масс биогенного карбоната происходит в незначительной степени и не влияет на размещение его на морском дне.

Д р ю и т или комочкообразный кальцит наиболее распространен в Черном море. Он представляет собой эллипсоидальные комочки $CaCO_3$, размером от 0,15 до 1,5 мм по длинной оси и от 0,03 до 0,44 мм по оси

короткой. Агрегатная поляризация комочков указывает, что они образованы хаотически, неупорядоченными скоплениями мельчайших кристаллических индивидуумов. Такого рода образования, в качестве редкости, констатируются в Черном море уже в фазеолиновом илу. В глубоководной глине они встречаются часто, но неравномерно; то их мало, то они скучиваются на отдельных участках и придают глине «микробрекчиевый» габитус. В переходном и особенно в известковом илу дрюитовые комочки очень распространены, причем располагаются прослоями, отделенными друг от друга прослоечками глинисто-сапропелевого материала. Дрюитовые комочки в этих случаях лежат в цементе пелитоморфного карбоната, причем часто соприкасаются друг с другом или даже сливаются в более крупные линзочки. Распределение самих карбонатных прослоев по разрезу колонки также неравномерно; то они сидят густо, то редко, что обусловливает появление неясной полосатости или макрослоистости колонок. Количество прослоев на сантиметр сухой колонки изменяется в зависимости от богатства осадка карбонатом. У наиболее богатых $CaCO_3$ известковых илов количество кальцитовых прослоев колеблется от 17 до 27 на 1 см сухого осадка, что в среднем дает 22 прослоя на 1 см.

А. Д. Архангельским (1927) дрюитовая форма $CaCO_3$ толковалась как обусловленная жизнедеятельностью бактерий, почему в качестве синонима для дрюита им употреблялся также термин «бактериальный кальцит». В действительности же, как вытекает из анализа карбонатного режима Черного моря, дрюит имеет, повидимому, такой же химический генезис, как и бóльшая часть кальцита пелитоморфного. Из других водоемов дрюит встречается в Каспии, в глубоководных отложениях, но играет здесь весьма подчиненную роль. В виде редкости отмечен также в Аральском море.

Пелитоморфный (порошкообразный) карбонат представляет разновидность, наиболее распространенную в осадках водоемов засушливой зоны. Он встречается практически повсеместно — в прибрежных песках, алевритовых отложениях, в ракушниковых полях, в оолитовых накоплениях, в глубоководных илах. Но в прибрежных осадках количество пелитоморфного карбоната, особенно к ракушнике, ничтожно мало, по мере же перехода к глубоководным илам, лишенным раковинного материала и оолитов, роль его становится все более значительной. Глубоководные илы поэтому и являются главной областью развития пелитоморфного карбоната.

Пелитоморфный карбонат, как видно из самого названия, представлен мельчайшими зернами (0,001—0,002 мм), диффузно рассеянными среди алюмосиликатного глинистого вещества осадка.

Порошковые препараты аральских мергелей, изученные Н. Г. Бродской (1949), показали, что морфологически в типе тонкозернистого кальцита можно выделить ряд разновидностей, среди которых наибольшее значение (количественно) имеют бесформенные лепешковидные зерна и игольчатые, удлиненные кристаллические индивидуумы. Размеры первых от 0,003 до 0,015 мм; вторых от 0,0028 до 0,008 мм. На фиг. 87 воспроизведено распределение этих двух типов тонкозернистого карбоната. Бесформенные лепешковидные зерна составляют подавляющую массу тонкозернистого карбоната в периферических частях моря. Игольчатые формы господствуют в центральных областях его. Выделяются, кроме того, два небольших участка, где обе формы имеют приблизительно одинаковое значение. Встречаются также мельчайшие ясно сферолитовые зерна, дающие при скрещенных николях темный, несколько деформированный крест. Игольчатые формы кальцита во множестве констатированы в осадках оз. Балхаш и в Каспии.

Являясь характерным компонентом глубоководных пелитовых осадков, пелитоморфный карбонат часто образует здесь тонкие слои, придавая

разрезу колонок микрослоистый габитус. Наиболее выражено это у черноморских осадков, о чем уже было сказано выше. В Каспии микрослоистость глин выражена слабее, но все же встречается.

Важнейшей особенностью каспийских глин, по данным А. Ф. Носова, по всему глубоководному разрезу является наличие в них очень ограниченных участков с более или менее отчетливо выраженным тонкослоистым строением, которое обусловлено чередованием более темных глинистых слоев со светлосерыми, иногда почти белыми известковыми слоями. Известковые слои обычно имеют неправильные очертания и колеблющуюся мощность. Они то обрываются, то располагаются в виде ряда комочков, соединенных между собой тонкими жилами. Иногда слоистость совсем исчезает, и на отдельных участках остаются лишь диффузнорассеянные комочки (дрюит).

Микрослоистость того же типа присутствует и у аральских илов западной глубокой части моря; более мелководная восточная (большая) котловина, напротив, лишена микрослоев. Полностью отсутствует микрослоистость и у крайне мелководного Балхаша.

Генетически пелитоморфный карбонат представляет собой, с одной стороны, химически образованный кальцит, выпавший из наддонной воды в процессе ее испарения, с другой—тончайшую обломочную муть, внесенную в водоем реками.

3. Карбонатные парагенезисы в осадках слабоминерализованных водоемов засушливой зоны

Как в осадках нормальных морей, карбонаты водоемов засушливой зоны, даже если они слабо минерализованы, всегда содержат кроме $CaCO_3$ еще более или менее заметную примесь $MgCO_3$. При этом опыт показывает, что чем дальше по составу воды эти водоемы уклоняются от типа нормальной океанической воды, тем сильнее в них накопляется $MgCO_3$. В частности, у водоемов третьего класса карбонатности, куда относятся Черное море, Каспий, Аральское море, Иссык-Куль, накопление $MgCO_3$ минимально. У углемагниевых бассейнов, куда входят Балхаш и ряд озер Кулундинской степи, при тех же степенях осолонения концентрации $MgCO_3$ в осадке значительно (многократно) выше. А у озер содового типа $MgCO_3$ достигает максимальных величин.

Два последних класса во всем диапазоне соленостей будут предметом дальнейшего подробного исследования. А в настоящий момент мы ограничимся разбором карбонатных парагенезов только слабоминерализованных водоемов углекальциевого типа — Черного моря, Каспия, Аральского моря.

В табл. 73 сведены карбонатные анализы некоторых проб осадков этих бассейнов, выполненные главным образом в лаборатории отдела сравнительной литологии ИГН, частью же заимствованные из литературы.

Два обстоятельства бросаются в глаза в приведенном материале. В о - п е р в ы х, спорадичность распространения $MgCO_3$ в осадках внутриконтинентальных морей; $MgCO_3$ то констатируется анализом, то отсутствует, причем эти «пустые» на углемагниевую соль анализы составляют в разных водоемах до 50 и даже до 70% общего числа анализированных проб; в о - в т о р ы х, незначительность концентраций $MgCO_3$ даже в случае его наличия; они колеблются обычно от 0,24 до 5—6% на сухой остаток. Соответственно коэффициент $MgCO_3$: $CaCO_3$ весьма низок, составляя от 1 до 5%.

Минералогическая форма $MgCO_3$ в осадках внутренних морей вызвала очень расходящиеся суждения. По мнению П. Т. Данильченко

Таблица 73

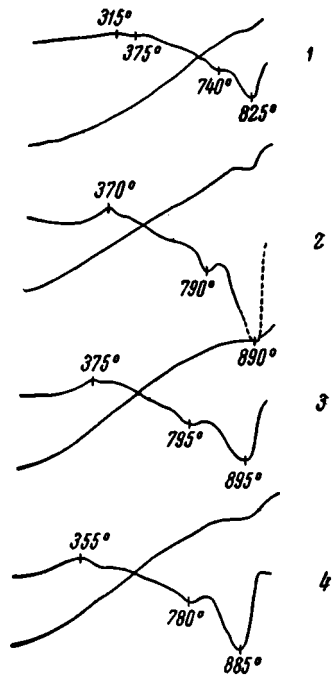
Состав карбонатов в осадках Аральского, Каспийского и Черного морей, в %

Образцы	Сумма карбонатов	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Примечание
А. Каспийское море				
Ст. К7, серый ил	55,3	55,3	Нет	По С. В. Бруевичу
» 47/1936, белый ил	71,04	65,9	5,14	
То же	72,61	67,3	5,71	
» »	75,30	70,3	5,00	
» »	76,5	70,5	6,00	
» »	76,92	70,6	6,85	
Ст. 48/1936, серый ил	54,3	54,3	Нет	
То же	48,6	46,6	2,00	
» »	44,0	44,0	Нет	
Ст. 50/1936, серый ил	19,1	19,1	»	
То же	22,4	22,4	»	
» »	21,7	21,7	»	
» »	19,2	19,2	»	
Б. Аральское море				
Алевриты (6 анализов)	23,58	23,0	0,58	В 1 анализе алевритов $MgCO_3$ не обнаружен
Мергели (6 анализов)	47,47	44,66	2,81	Образцов мергелей без $MgCO_3$ нет
В. Черное море				
Мидиевый ил (1 анализ)	8,99	8,99	Нет	
Фазеолиновый ил (4 анализа)	22,80	22,27	0,53	В 2 анализах $MgCO_3$ нет
Серая глубоководная глина (17 анализов)	15,53	15,14	0,38	В 9 анализах $MgCO_3$ нет
Переходный ил (13 анализов)	30,18	29,80	0,38	В 8 анализах $MgCO_3$ нет
Известковый ил (6 анализов)	53,07	53,00	0,07	В 5 анализах $MgCO_3$ нет

и Н. С. Спиро, мы имеем здесь дело с твердым раствором $MgCO_3$ в $CaCO_3$; по мнению С. В. Бруевича и А. И. Белева (1941) — с изоморфной их смесью; по мнению же петрографов (В. П. Батурин) — с примесью доломитных кристаллов, которые можно определять оптически. Это последнее мнение является, повидимому, единственно правильным, ибо термограммы, выполненные для каспийских осадков в лаборатории А. И. Цветкова, подтвердили наличие доломита (фиг. 74). В других термограммах (по Аральскому морю и по Черному морю) ясных доломитных остановок не получено, возможно, из-за ничтожного содержания $MgCO_3$.

Что касается механизма образования доломита во внутриконтинентальных водоемах, то к ним, вероятно, полностью применимо все то, что было изложено по этому поводу в главе о карбонатных парагенезисах океанических осадков. Доломит и во внутриконтинентальных слабоминерализованных водоемах аридной зоны представляет собою, несомненно, полигенный минерал. Учитывая химический состав карбонатов речной мути, можно утверждать, что часть доломита заведомо занесена в водоемы во взвешенном состоянии и имеет, так сказать, обломочное происхождение; возможно, что в некоторых случаях, как, например, в Аральском море, это главный источник появления доломита в осадках. Весьма

вероятен доломит, связанный с вносом $MgCO_3$ в составе раковинных частей животных,— тип IIc, хотя, судя по составу и распространенности органического мира, этот путь образования доломита должен играть ничтожную роль. Часть $MgCO_3$ осела под косвенным влиянием растений, повышавших в процессе фотосинтеза pH воды. Напомним, что, по данным Н. М. Книповича (1938), pH воды в Сев. Каспии повышается иногда до 9,3—9,4. Химическая садка $CaCO_3$, как мы знаем, также сопровождается захватом некоторой части $MgCO_3$. Наконец, несомненно присутствует и, возможно, играет значительную роль собственно диагенетический доломит — тип III. Как раз на анализе каспийских иловых вод он впервые и был установлен мною. Пятнистое расположение доломита в осадке, демонстрируемое табл. 73, таким путем получило бы вполне удовлетворительное разъяснение.



Фиг. 74. Термограммы осадков Каспийского моря.

1 — глубина 20—40 см; *2*— глубина 40—60 см; *3* — глубина 60—85 см; *4* — глубина 80—85 см от верха колонки.

4. Абсолютная интенсивность карбонатонакопления в водоемах аридной зоны и роль в нем разных генетических типов карбонатов. Опыт карбонатного седиментационного баланса

До недавнего времени анализ карбонатообразования в водоемах засушливой зоны ограничивался лишь разбором морфологических и генетических форм карбонатного материала и его минералогией. В настоящее время удается продвинуться дальше и подойти к разбору таких существенных вопросов, как определение интенсивности карбонатного процесса, баланс разных его форм, а также закономерности и механизм распределения карбонатов на дне водоемов.

Определить общую интенсивность карбонатообразования в наших бассейнах можно двояким образом. В о - п е р в ы х, располагая картами абсолютных масс $CaCO_3$ в г/см^2, можно получить средневзвешенную скорость карбонатонакопления для каждого бассейна за год или за 1000 лет. В о - в т о р ы х, имея гидрологический и гидрохимический балансы бассейна, можно также вычислить среднюю для всего бассейна скорость карбонатонакопления за год и за 1000 лет. Мы шли обоими этими путями, причем средняя абсолютная скорость осадконакопления для Черного моря была высчитана по первому способу, а для Каспия, Аральского моря и Балхаша по второму. Результаты сведены в табл. 74 и изображены на фиг. 75.

Из этих цифр с полной отчетливостью вытекает, что во внутриконтинентальных водоемах засушливой зоны карбонатообразование резко усиливается сравнительно с тем, что мы видели в океанах, и даже сравнительно с тем, что имеется в озерах переходной полосы. В расчетах наглядно видно, что бассейны засушливой зоны —это действительно карбонатонакопители по преимуществу. Характерно вместе с тем, что эта интенсификация карбонатного процесса улавливается лишь в том случае, если мы оперируем абсолютными массами. При процентной же характеристике

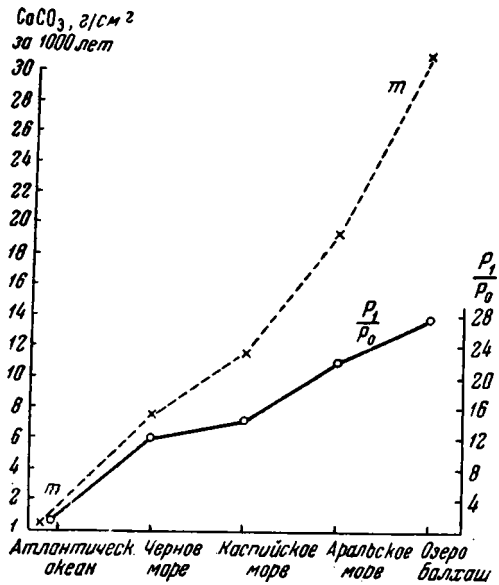
Таблица 74

Интенсивность карбонатоотложения в водоемах засушливой зоны

Водоемы	$B : L^*$	$CaCO_3$ в г/см² за 1000 лет	Примечание
Атлантический океан (средняя карбонатность 44%)	0,30	0,5	По карте абсолютных масс $CaCO_3$
Черное море (средняя карбонатность 15%) .	3,6	7,4	То же
Каспийское море (средняя карбонатность 30%)	4,3	11,7	По балансу стока (жидкого и твердого)
Аральское море (средняя карбонатность 23%)	7	19,4	
Оз. Балхаш (средняя карбонатность 32% .)	8,9	30,9	

* B — площадь, дренируемая водоемом; L — площадь акватории.

карбонатных осадков мы не только не обнаруживаем усиления карбонатонакопления, но порою наблюдаем п о н и ж е н и е средневзвешенного процента карбонатности осадков аридных бассейнов, сравнительно с океа-



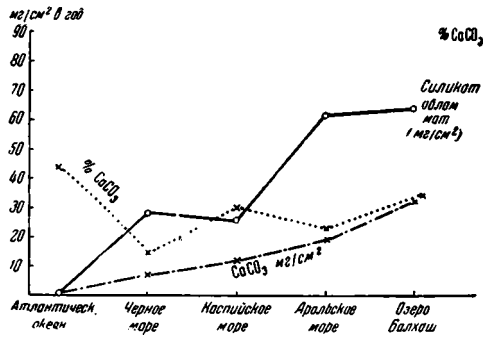
Фиг. 75а. Интенсивность карбонатообразования в водоемах засушливой зоны.

P_0 — отношение $B : L$ у Атлантического океана, принятое за единицу; P_1 — то же у сравниваемых бассейнов; m — m — интенсивность карбонатоосаждения в г/см² за 1000 лет.

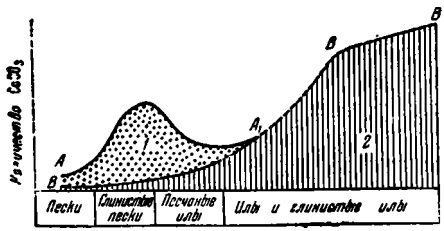
ническими. Причина очень проста. Наряду с усиленным вносом в аридные бассейны карбонатного материала, они получают увеличенные массы силикатного кластического вещества, разбавление которым и снижает процент карбонатности осадков у разных водоемов в разной степени (фиг. 75б).

Параллельно в общим усилением карбонатообразования в водоемах аридной зоны происходит характерная глубокая общая его перестройка, выражающаяся в совершенно ином балансе разных форм карбонатного процесса.

Некоторое представление о балансе карбонатообразования дает уже рассмотрение распространенности раковинного и пелитоморфного карбоната в разных типах осадков. Фациальное размещение названных форм показано на фиг. 76. Так как зоны песков и алевритов во внутриконтинентальных морях и озерах, как правило, очень узки и во много раз уступают зоне глин и мергелей, то естественно, что в общей сумме карбонатного материала, накопляющегося в водоемах, резко превалирует пелитоморфный карбонат. Он бросается в глаза почти всюду и составляет, так сказать, фон, на котором разбросаны единично или группами раковинные остатки. Эта первенствующая роль и широкая распространенность пелитоморфного карбоната, подчинение им себе всех других форм карбонатов, составляет прямо-таки руководящий признак для различения осадков бассейнов засушливой зоны от океанических и от озерных осадков влажной зоны, у которых, напротив, решающую главную массу составляет карбонат органогенный, без пелитоморфного или с подчиненной добавкой пелитоморфного.



Фиг. 75б. Изменение карбонатности осадка (в %) у водоемов разного типа.



Фиг. 76. Распределение биогенного и пелитоморфного карбоната по основным петрографическим типам осадков водоемов засушливой зоны.

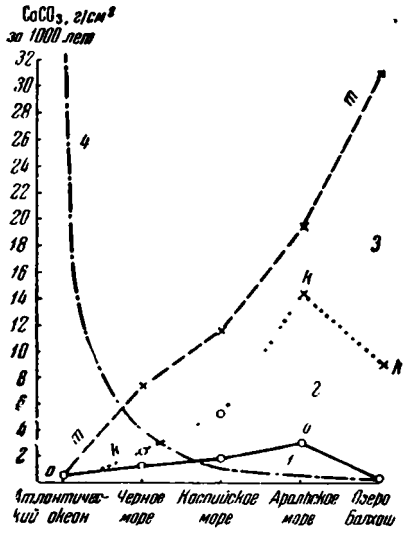
1 — органогенный кальцит; *2* — пелитоморфный кальцит.

Эти общие наблюдения над перестройкой карбонатообразовательного процесса можно подтвердить более точными количественными подсчетами той роли, какую играют в общем годичном карбонатонакоплении раковинный и пелитоморфный карбонаты.

При оценке роли непосредственно биогенного выделения $CaCO_3$ в общем балансе черноморского карбонатообразования я исходил из следующих соображений. Раковинный материал образует в Черном море, с одной стороны, почти чистые ракушники (северо-западный и прикерченский), с другой — включения в мелководных илах. Абсолютные массы $CaCO_3$ в периферических областях ракушников, накопившиеся за современную стадию Черного моря, достигают максимум 16 г/см²; эта же цифра принята для расчетов $CaCO_3$ раковинных полей в целом, хотя ничтожные мощности ракушников и их исключительная рыхлость (малый объемный вес) заставляют считать, что истинные абсолютные массы $CaCO_3$ внутри раковинных полей гораздо ниже. Данных о содержании раковинного материала в илах мало. Непосредственные определения его методом просеивания через сито с диаметром ячеек 0,1 мм с поправками на детритус в разностях, довольно богатых раковинами,

показывают, что раковинный материал составляет от 25 до 50% всей массы присущего илам $CaCO_3$.

Чтобы получить достаточную гарантию от всяких преуменьшений роли раковинного материала, всюду в расчетах брались максимальные цифры содержания его в илах. После вычислений (по методу взвешиваний) оказалось, что в шельфовых накоплениях раковинный материал составляет около 70% всей массы $CaCO_3$; по отношению же к общим массам $CaCO_3$ Черного моря роль биогенного карбонатообразования падает всего до 17%. Иными словами, непосредственно биологическое выделение карбонатов в Черном море в целом оттеснено далеко на второй план и играет совершенно подчиненную роль.



Фиг. 77. Соотношение разных генетических типов карбонатов в осадках водоемов засушливой зоны.

m — m — общая интенсивность карбонатообразования; *1* — поле между абсциссой и кривой o — o — органогенный $CaCO_3$; *2* — поле между кривыми o — o и k — k — кластический $CaCO_3$, внесенный реками; *3* — остальной — химически осажденный в водоемах $CaCO_3$; *4* — известь выделяющие организмы (количество видов).

Для Каспия пока (по состоянию знаний) нельзя рассчитать относительное значение раковинного карбоната в общем ходе карбонатонакопления. Но едва ли цифра эта будет значительно отличаться от черноморской. В осадках Аральского моря раковинный карбонат, определенный методом просеивания, составляет, по Н. Г. Бродской (1949), всего 12%. После поправок на потери при просеивании цифра увеличивается на 50%. Роль органогенного карбоната может быть, следовательно, оценена в 18%. Это достаточно близко к тому, что наблюдается в Черном море. В Балхаше и Иссык-Куле количество раковинного карбоната совершенно ничтожно, недоступно расчету и измеряется, вероятно, долями процента от общей массы карбонатов и никак не свыше 1—2%.

Как видим, расчеты полностью подтверждают общее впечатление, получаемое при визуальном и микроскопическом изучении осадков наших водоемов. Резкое превалирование пелитоморфного карбоната над органогенным, вплоть до полного подавления последнего первым (у озер), вырисовывается у водоемов засушливой зоны с полной отчетливостью.

Интересная деталь в ходе этой трансформации карбонатного процесса вскрывается, если мы рассчитаем дополнительно, каким абсолютным массам в годичном цикле (или за 1000 лет) отвечают те низкие проценты раковинного карбоната, какие мы только что констатировали в наших бассейнах.

На диаграмме (фиг. 77), построенной по данным табл. 74, на ординате, отвечающей каждому бассейну, отложены участки, представляющие раковинный карбонат, причем при нанесении этих отрезков я руководствовался только что сообщенными процентными оценками роли органогенных карбонатов в общей их массе. Для наглядности на этой же диаграмме представлена характеристика организмов — карбонатонакопителей, основанная на числе их видов.

Из диаграммы отчетливо видно, что в континентальных водоемах засушливой зоны понижение роли органогенного $CaCO_3$ происходит не про-

сто в силу понижения абсолютной интенсивности биогенного процесса. Напротив, колоссальные популяции немногих живущих в них видов на деле даже заметно интенсифицируют абсолютную мощность биогенного карбонатоосаждения сравнительно с тем, что имеется в океане. Но в целом темпы этой интенсификации, чем дальше идет отклонение водоема от океанического типа, тем больше отстают от темпов подачи в бассейны карбонатов.

Беднеющий органический мир все слабее справляется с экстракцией всей массы ежегодно поступающего в водоемы растворенного $CaCO_3$. Осаждение этого карбоната все больше идет по химическому руслу с образованием пелитоморфных масс.

Но пелитоморфный карбонат в осадках континентальных водоемов аридной зоны может быть также и обломочного происхождения — карбонатная речная муть. Существенно поэтому хотя бы примерно прикинуть, как распределяется вся масса пелитоморфного карбоната между химически осажденным и обломочным типами.

Количество обломочных карбонатов в каждом водоеме, очевидно, равно количеству взвешенных карбонатов, доставляемых в бассейн реками. Как было указано выше (глава I), у Черного моря оно составляет $<30\%$ всей суммы ежегодно поступающего в море карбонатного материала; у Каспия равно 30%; у Аральского моря около 65%; у Балхаша 30%. Отсюда видно, что количество обломочного пелитоморфного карбоната у водоемов засушливой зоны значительно и всегда заметно превосходит содержание карбонатов раковинных. Что касается количества пелитоморфного кальцита химического происхождения, то на долю его в первом приближении придется остаток, дополняющий до 100%. У Черного моря он составит заведомо больше 50%, у Каспия около 50%, у Аральского моря 22%, у Балхаша около 70%.

Итак, по мере того как от океанического бассейна мы переходим ко все более своеобразным водоемам засушливой зоны, происходит чрезвычайно характерная перестройка карбонатообразовательного процесса. Общее поступление карбонатов в водоем на единицу площади в годичном цикле резко возрастает и у малых водоемов (Балхаш, Аральское море) в 30—60 раз превосходит поступление $CaCO_3$ в экваториальную часть Атлантического океана. Биогенное извлечение, возрастая в абсолютном выражении, начинает играть все более подчиненную роль в общем ходе карбонатонакопления, на первый же план выступают химическая садка $CaCO_3$ и внос его в обломочной форме. В общей массе возникшего карбоната господствующую роль все больше приобретает пелитоморфный тип карбонатов. Все эти черты перестройки карбонатного процесса показаны на нашей диаграмме (см. фиг. 77).

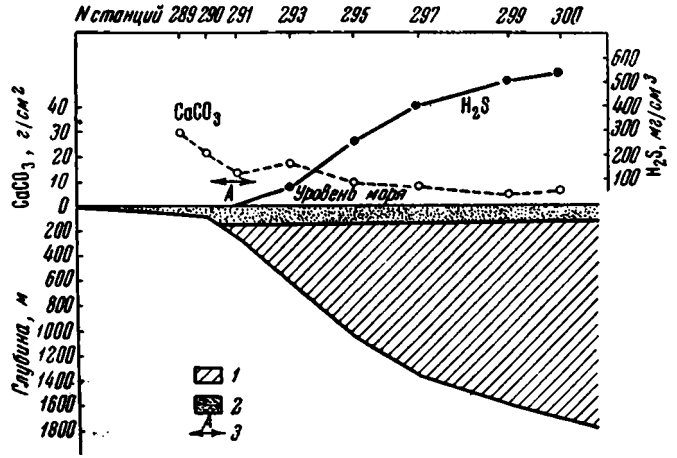
Сходные процессы наблюдаются и при переходе от озер влажной зоны через переходную полосу в водоемы засушливой зоны, о чем уже говорилось в предыдущей главе.

Чтобы закончить характеристику карбонатного баланса изучаемых водоемов, необходимо коснуться еще одного вопроса — роли бактериогенного $CaCO_3$ в накоплении карбонатных масс.

Общеизвестно, что дрюитовая форма $CaCO_3$ в Черном море толковалась А. Д. Архангельским как форма бактериального кальцита. Это и дало повод ему вообще называть карбонаты Черного моря бактериальными.

Несмотря на почти общее признание этой идеи, приходится все же еще раз подчеркнуть (Страхов, 1947, 4; 1948, 1), что более основательное изучение черноморской седиментации и гидрохимии не подтверждает ее.

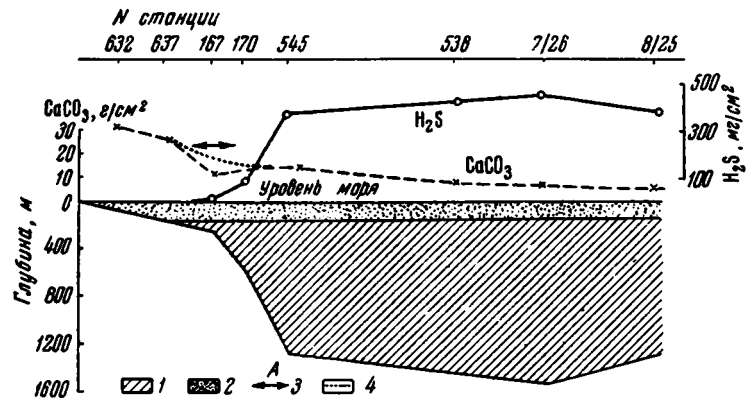
В настоящее время можно проверить идеи А. Д. Архангельского двумя путями. Показательно прежде всего следующее сопоставление. Количество бактериального кальцита (по схеме образования его редукцией



Фиг. 78. Накопление абсолютных масс $CaCO_3$ в черноморских илах и содержание H_2S в черноморской воде (профиль через западную часть моря).

1 — сероводородная зона; *2* — кислородная зона; *3* — область пониженного накопления всех компонентов черноморских осадков под ветвью керченского течения.

сульфатов) должно быть пропорционально количеству выделившегося H_2S. Были подсчитаны (основываясь на глубине станций) массы H_2S на двух поперечных разрезах через Черное море и полученные цифры



Фиг. 79. Накопление абсолютных масс $CaCO_3$ в черноморских илах и содержание H_2S в черноморской воде (профиль через восточную часть моря).

1 — сероводородная зона; *2* — кислородная зона; *3* — зона ослабленной седиментации всех компонентов под круговым течением; *4* — вероятный ход кривой $CaCO_3$ без влияния кругового течения.

нанесены на диаграмму в виде кривых (фиг. 78 и 79). На эти же диаграммы нанесены абсолютные массы $CaCO_3$ в илах соответствующих станций. Как видим, кривые взаимообратны. Это ясно указывает, что никакого заметного влияния на размещение $CaCO_3$ на дне Черного моря процессы бактериального кар-

бонатообразования не оказывают, что возможно, конечно, лишь при очень слабом течении этих процессов.

К такому же выводу о слабости бактериального кальцитоосаждения приводит и анализ карбонатного режима в Черном море, особенно же анализ баланса кальция. Если бы $CaCO_3$, возникающий при процессах десульфатизации, садился на дно, мы имели бы пониженную общую концентрацию Са в сероводородной зоне, отвечающую пониженной концентрации SO_4. Но в действительности, как мы видели выше, в воде сероводородной зоны содержание Са по большей части не только не понижено, но характеризуется даже небольшим избытком. И лишь у самого дна наблюдается действительно ничтожное падение концентрации Са. Это означает, что $CaCO_3$, образуемый бактериями, в большей верхней части сероводородной зоны удерживается в растворе одновременно образующейся CO_2 и только у дна все же происходит частичное его оседание. Но оседающие массы весьма незначительны и составляют всего 0,265 г/см² за все время развития сероводородного заражения. Это составляет всего 1,5% средней массы $CaCO_3$ в глубоководной зоне Черного моря.

Все эти соображения убедительно говорят о ничтожном значении бактериального карбонатообразования. Все же для полноты картины желательно получить цифры, дающие верхний предел возможностей бактериального карбонатообразования. Соответствующий расчет уже был мною дважды опубликован (Страхов, 1947, 4; 1948, 1). Не воспроизводя его полностью вновь, напомню лишь, что в итоге жизнедеятельности десульфатизаторов за всю современную стадию жизни моря (2500 лет) в центральных, наиболее глубоких частях его могло максимально осесть около 1,85 $CaCO_3$ на каждый квадратный сантиметр. Роль денитрификаторов была еще меньше — всего около $^1/_5$ этой цифры и, стало быть, общая масса карбонатов бактериального происхождения могла подыматься до 2,22 г/см².

Средняя же масса карбонатов на единице площади Черного моря 17,2 г/см². Получается, что бактериальный кальцит может максимально составлять около 13% от количества $CaCO_3$ на площади моря[1].

Картина достаточно ясная для максимально благоприятного варианта.

Существенен и другой вывод. Комочковая форма кальцита в глубоководных отложениях Черного моря имеет, очевидно, не бактериальный, а обычный химический генезис. Это — коллоидальные сгустки $CaCO_3$, медленно выпадающего из пересыщенных растворов в условиях исключительно спокойной среды. Считать комочковую форму $CaCO_3$ характерным морфологическим признаком бактериального кальцита нельзя, почему, может быть, нецелесообразно удерживать и самое название его дрюитом.

5. Распределение абсолютных масс и процентных концентраций $CaCO_3$ в Черном море

Обратимся теперь к другой стороне проблемы — к изучению распределения карбонатов по дну водоемов засушливой зоны.

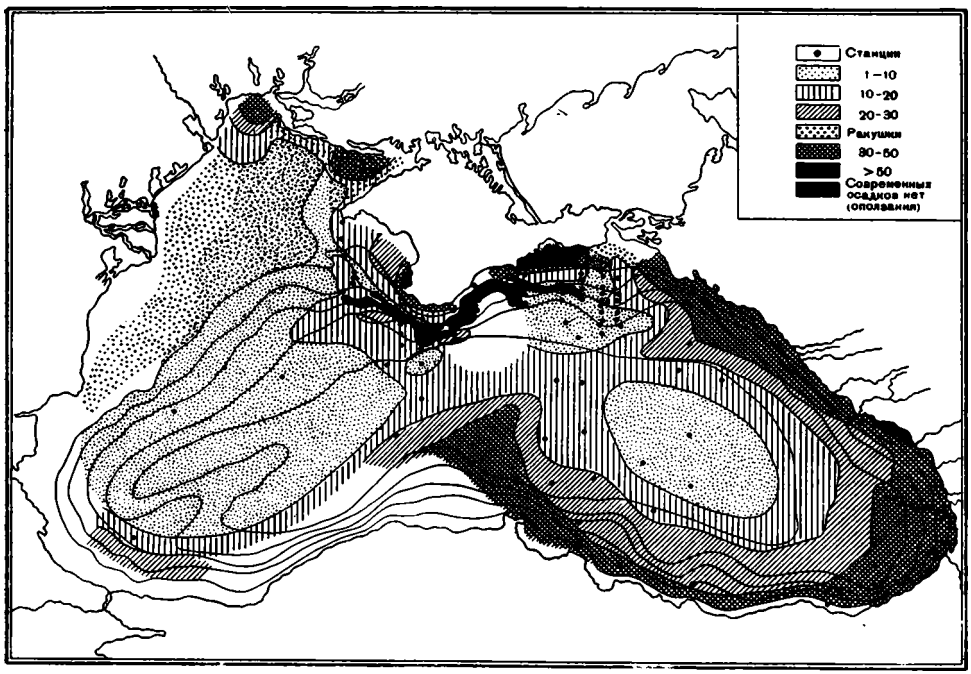
С наибольшей отчетливостью механизм и закономерности этого процесса выявляются на примере Черного моря, которое мы в первую очередь и рассмотрим.

Разберем вначале распределение абсолютных масс $CaCO_3$ в г/см² за

[1] Более высокая цифра (25%) в предыдущих расчетах давалась потому, что бактериальный $CaCO_3$ относился к массам карбонатов, накопившихся в самом центре котловины с глубин 2000 м.

современную стадию жизни этого водоема, т. е. за последние 2500 лет. На фиг. 80 нанесены нужные нам данные.

Как видим, абсолютные массы $CaCO_3$ колеблются в разных частях моря от немногих (5—6) граммов до свыше 50 г на 1 см². К сожалению, данные по прибрежной песчаной и частью алевритовой зонам отсутствуют и первые цифры относятся уже к началу пелитовой полосы — к мидиевому и фазеолиновому илам. К этой области и к началу глубоководных отложений приурочиваются максимальные накопления абсолютных масс $CaCO_3$, колеблющиеся от 20 до 50 г/см². Ближе к берегу они, вероятно, будут несколько убывать, сообразно вероятному убыванию здесь общих мощностей осадка

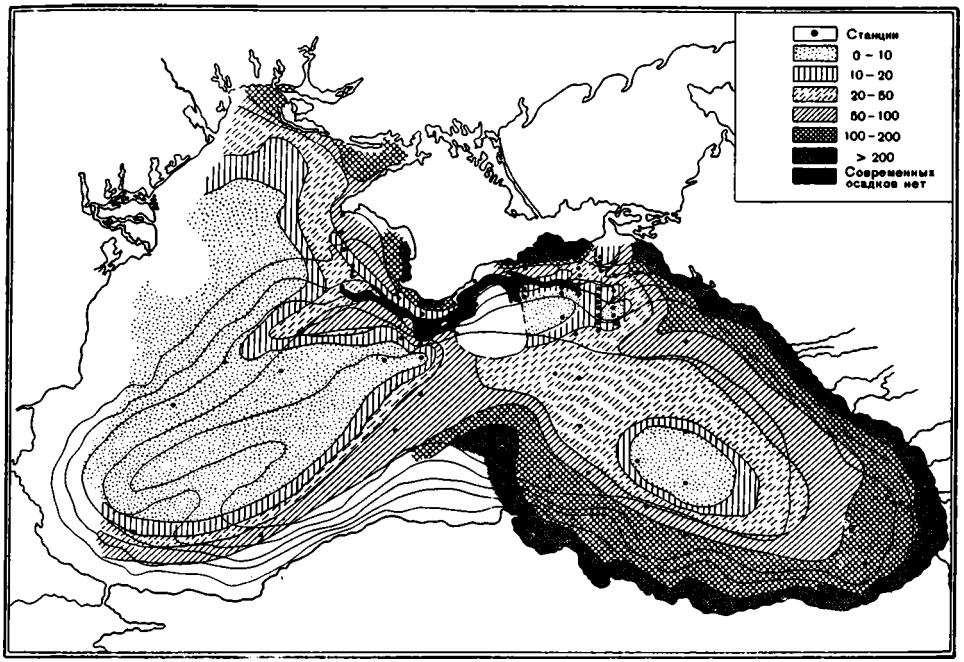


Фиг. 80. Накопление $CaCO_3$ в Черном море за современный период, в г/см².

и понижению в нем процента $CaCO_3$. По направлению к центру моря абсолютные массы $CaCO_3$ также быстро падают и в центре халистатических зон достигают всего 5—6 г на 1 см². Исключение составляет лишь суженная часть Черного моря, между Крымом и Малой Азией; здесь с юга на север протянулся выступ высоких масс $CaCO_3$, навстречу которому от Новороссийска на юг выдается второй аналогичный выступ высоких масс $CaCO_3$. Чрезвычайно интересно резкое понижение абсолютных масс $CaCO_3$ в областях северо-западного и прикерченского ракушников, а также небольшое пятно малых абсолютных масс, расположенное к югу от Керченского пролива. Узкая полоса пониженных величин $CaCO_3$ протягивается от Керченского пролива вдоль края шельфа и начала континентальной ступени до меридиана полуострова Тарханкут, где сливается с ареалом раковинных накоплений.

В этой картине первое, что нужно отметить, — это ее необычайное сходство с картой распределения абсолютных масс обломочного терригенного материала, изображенной на фиг. 81. Действительно, минимумы и максимумы в обеих картах располагаются практически на тех же местах и в прибрежной, и в центральной частях моря. Совершенно однотипны по очертаниям и расположению выступы высоких масс $CaCO_3$ и обломочного материала от Малоазиатского побережья и от Новороссийска. Даже узкая

полоса пониженных величин $CaCO_3$ от Керченского пролива до меридиана п-ва Тарханкут находит свое отражение на карте абсолютных масс обломочного терригенного материала. Этим близким сходством в размещении абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала внутриконтинентальное Черное море резко отличается от огромного Атлантического океанического бассейна, где, как мы знаем, схема размещения абсолютных масс $CaCO_3$ существенно отлична от схемы распределения обломочного силикатного материала.



Фиг. 81. Накопление обломочного материала в Черном море за современный период, в г/см².

При анализе вопроса о причинах сходства в распределении абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала следует рассмотреть отдельно: 1) причины, вызвавшие тяготение главных масс $CaCO_3$ к более прибрежным зонам и резкое убывание их к центру моря; 2) причины, вызвавшие сходство в распределении $CaCO_3$ и обломочных частиц по простиранию одинаковых батиметрических зон.

Тяготение главных абсолютных масс $CaCO_3$ к более прибрежным частям моря является результатом взаимодействия нескольких процессов. Как известно, донная органическая жизнь в Черном море возможна лишь в шельфовой зоне, а на глубине 150—175 м она исчезает. Отсюда, весь непосредственно биогенный $CaCO_3$ (раковинный) накопляется именно в прибрежных шельфовых участках, создавая здесь повышенные абсолютные массы карбонатов и спускаясь до нуля в более центральных частях бассейна. С другой стороны, химическая садка $CaCO_3$ по законам химических равновесий также должна быть максимально интенсивна в прибрежных мелководных областях моря по причинам, уже разобранным выше; к центру моря этот процесс резко ослабевает.

Значительную роль в накоплении карбонатов в более прибрежных частях моря играет, повидимому, и процесс распределения взвешенных

карбонатов, вносимых в море с речной мутью. На карте абсолютных масс $CaCO_3$ характерны чрезвычайно высокие цифры карбонатов вдоль кавказского и малоазиатского берегов моря. Так как равнинные реки (Днепр, Дон, Днестр, отчасти Дунай) несут очень мало обломочного $CaCO_3$, а реки горные (Рион, Чорох, Мзымта и ряд других, дренирующих Кавказ), напротив, отличаются весьма карбонатной мутью, то естественно приписать повышенные цифры абсолютных масс $CaCO_3$ у Малоазиатского и Кавказского побережья именно осаждению взвешенного карбоната. При этом главной зоной его осаждения будет самая периферическая кайма тонкозернистых иловых отложений: к центру моря, к халистатическим зонам, массы обломочного карбоната резко убывают и сменяются аккумуляцией преимущественно химически осажденного $CaCO_3$, что и выражается резким усилением дрюитовой формы кальцита.

Так специфическое течение биогенного процесса, сочетаясь с обычным ходом химического карбонатообразования и со вносом обломочной карбонатной мути, создают в современном Черном море характерное распределение карбонатов с максимумом в более прибрежной области и минимумом в пелагических халистатических зонах.

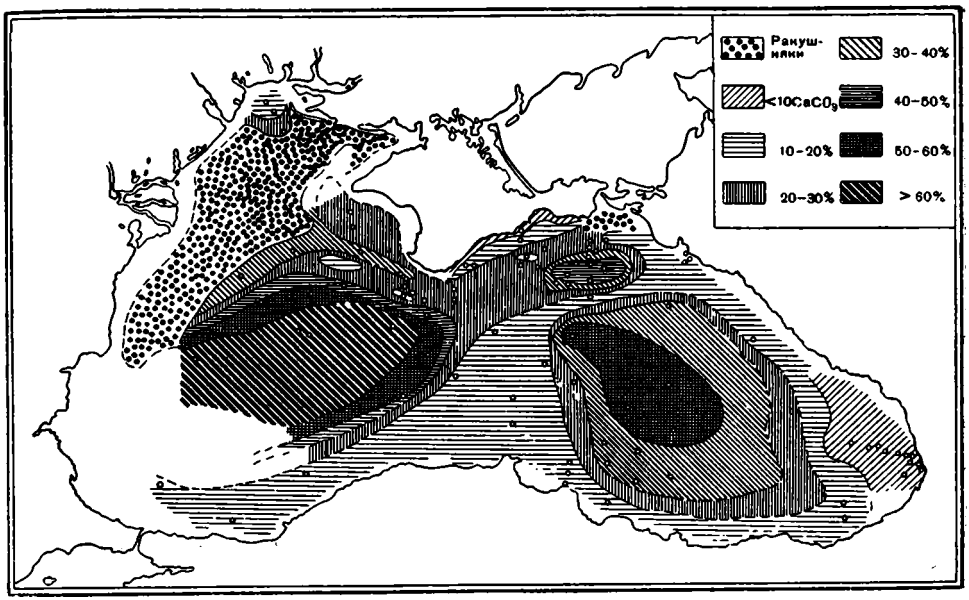
При разборе распределения $CaCO_3$ вдоль основных батиметрических зон Черного моря необходимо иметь в виду, что раковинный биогенный $CaCO_3$ и пелитоморфный (обломочный + химически осажденный) кальцит ведут себя по-разному. Раковинный $CaCO_3$, как мы видели выше, практически прочно фиксируется на тех участках морского дна, на которых он выделен, не испытывая сколько-нибудь значительного перемещения движениями воды. В этом отношении поведение раковинного $CaCO_3$ резко отличается от поведения силикатного обломочного материала. Пелитоморфный же — обломочный и хемогенный — кальцит, напротив, ведет себя практически совершенно так же, как и тонкий обломочный силикатный материал. Вместе с ним он перемещается движениями воды и садится там же, где садятся сходные по размерам и удельному весу частички силикатного обломочного материала. Иными словами, распределение пелитоморфного карбоната — обломочного и химически осажденного — в конечном счете целиком контролируется гидродинамическим режимом водоема.

Так как в Черном море, как мы знаем, подавляющая масса $CaCO_3$ (около 83%) представляет собою пелитоморфный карбонат, естественно, что распределение его на площади, определяемое гидродинамикой бассейна, в основных чертах своих повторяет распределение силикатного обломочного материала, контролируемое тем же гидродинамическим фактором.

Таким образом, сходство в схемах размещения $CaCO_3$ и обломочного силикатного вещества в Черном море есть неизбежное следствие ослабления в этом водоеме биогенного карбонатного процесса и преобладания химического осаждения $CaCO_3$ и механического заноса его в водоем. В океанах, где, наоборот, господствует непосредственно биогенное извлечение $CaCO_3$, а ослабленной является химическая садка карбонатов, карты абсолютных масс этого компонента и абсолютных масс обломочного силикатного материала оказываются существенно различными (см. фиг. 58 и 59).

Посмотрим теперь, как выглядит размещение процентных концентраций $CaCO_3$ в Черном море и как связано их распределение с распределением абсолютных масс карбонатов. На фиг. 82 дан соответствующий материал. Добавим к этой схеме, что в прибрежных черноморских песках обычного

типа $CaCO_3$ составляет $<10\%$, в алевритах 10—15%, в мидиевом и фазеолиновом илах в среднем около 20%, но к центру моря карбонатность илов возрастает, достигая 60—70%. Расположение этих высококарбонатных центральных илистых участков очень характерно. Они отвечают двум халистатическим участкам моря, в промежуточной же между ними полосе, соответствующей течению от малоазиатского берега на СВ (к Новороссийску), лежат слабокарбонатные илы. Кроме того, небольшой максимум карбонатности помещается в глубоководной части моря к югу от Керченского пролива, отвечая, повидимому, здесь дополнительному маленькому халистатическому участку. Очень интересна также полоса пониженной карбонатности илов в северной глубоководной части моря, протягиваю-



Фиг. 82. Распределение $CaCO_3$ в современных осадках Черного моря (в % от абсолютно-сухого веса).

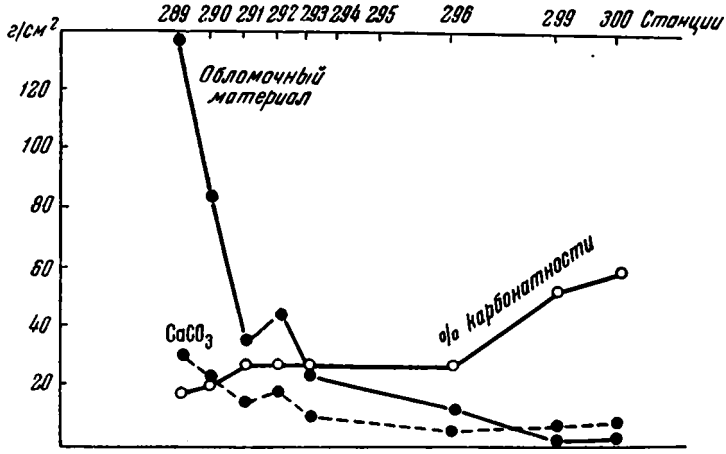
щаяся в ЮВ направлении от меридиана Севастополя. Эта полоса точно отвечает струе кругового течения, отходящего здесь от прибрежной части в более открытое море.

Весьма вероятно, что в области прикерченского и северо-западного раковинного полей процент карбонатности осадка (судя по чистоте ракушника) также очень высок, приближаясь к 90—95 и даже 100%, но, к сожалению, соответствующих цифровых материалов пока нет.

Сопоставляя карту абсолютных масс с картой процентных концентраций $CaCO_3$, нетрудно убедиться, что размещение абсолютных масс $CaCO_3$ почти повсеместно прямо противоположно распределению процентных его концентраций. Там, где располагаются максимальные абсолютные массы $CaCO_3$ (прибрежные иловые осадки шельфа), наблюдается обычно пониженный процент $CaCO_3$. Там, где абсолютные массы $CaCO_3$ минимальны — области ракушняков, халистатические участки пелагических зон,— процентное содержание карбонатов, напротив, как правило, максимально.

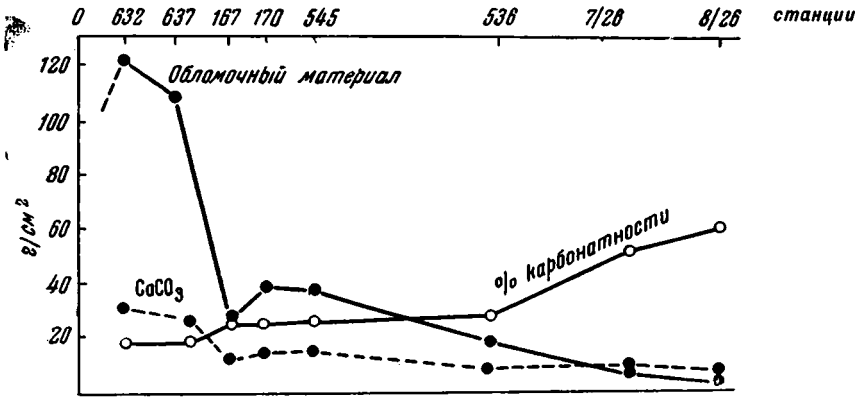
Естественен вопрос: чем же вызвано это почти полное обращение (инверсия) картографической картины при разных методах оценки концентрации $CaCO_3$?

Чтобы понять ее происхождение, для двух профилей были вычислены и сопоставлены абсолютные массы $CaCO_3$ и обломочного материала. Один из профилей расположен в западной части Черного моря (от Евпатории на г. Сталин), а другой в восточной его половине (на меридиане м. Чауды). На диаграммах (фиг. 83, 84), кроме двух компонентов, нанесено еще процентное содержание $CaCO_3$ в илах (от их сухого веса).



Фиг. 83. Распределение основных компонентов осадков Черного моря на меридиане мыса Чауды.

Картина получается совершенно отчетливая. Абсолютные массы кальцита, так же как и абсолютные массы обломочного материала, значительно убывают от периферических частей моря к пелагическим, центральным.



Фиг. 84. Распределение основных компонентов осадков Черного моря на профиле от Крыма (Евпатория) на г. Сталин (Болгария).

Но убывание кальцита происходит значительно медленнее, чем уменьшение обломочных частиц. Принимая массы $CaCO_3$ в крайней прибрежной станции за единицу, получаем, что в центральных частях моря массы $CaCO_3$ составляют (на наших профилях) 0,14—0,20—0,21. У обломочного же вещества соответствующие цифры равны для пелагических частей моря лишь 0,02 части от масс его в прибрежных частях моря. В абсолютных массах сравнение еще более показательно. Например, на прибрежных стан-

циях 632, 75, 289 расчеты дают 121, 142 и 130,8 г терригенных частиц на 1 см² против 31,5; 30,5 и 29,3 г $CaCO_3$ на 1 см². В пелагических же станциях 8/27, 135/27 и 300 для терригенного материала получаются значения 2,3—3,12—2,30 г на 1 см², а для $CaCO_3$, соответственно, 4,7—6,48—5,9 г на 1 см². Как видим, в пелагических илах $CaCO_3$ резко преобладает над обломочным материалом, хотя абсолютные массы $CaCO_3$ (в г на см²) здесь гораздо меньше, сравнительно с массами углекальциевой соли в прибрежных илах. Естественно, что при процентном методе исчисления на долю $CaCO_3$ в пелагических илах приходятся максимальные цифры, и кривая процентного содержания карбонатов при переходе от прибрежных осадков к пелагическим не падает, а растет.

Аналогичные соотношения наблюдаются, очевидно, в областях ракушняков. По направлению к ним абсолютные массы обломочного материала на 1 см² начинают резко убывать почти до полного исчезновения. Глинисто-алевритовые частицы образуют лишь примазки на раковинах или тонкие пропластки цемента и уже в очень малой степени «разбавляют» ракушняки. Раковинные поля — это в сущности илы, из которых как бы удален терригенный материал и поэтому, естественно, произошло обогащение осадка $CaCO_3$. Высокий процент карбонатности у ракушняков представляет поэтому кажущуюся, а не реальную интенсификацию на их площади биогенного кальцитоосаждения. В связи с таким генезисом черноморских раковинных полей стоит и их географическая локализация в водоеме. Как уже давно было отмечено А. Д. Архангельским и мною (1938), раковинные поля тяготеют здесь к районам с плоским, низким побережьем и со слабо размываемым континентом, избегая участков шельфа, приуроченных к гористому побережью и сильно размываемому континенту.

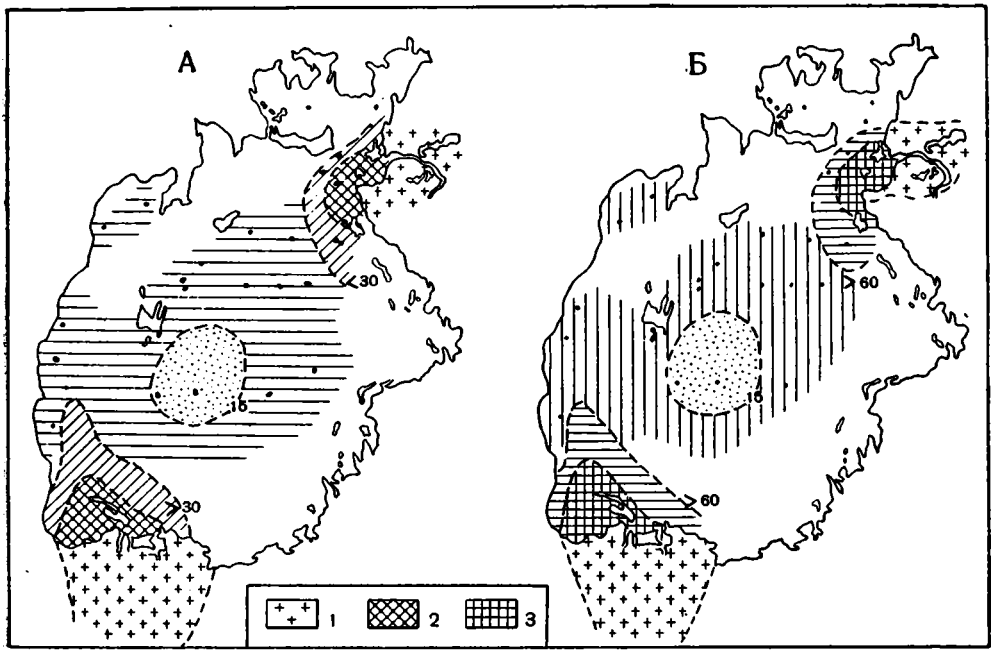
Из всего изложенного явствует, что «инверсия» в картине распределения процентных содержаний углекислого кальция в Черном море целиком обязана разбавляющему влиянию силикатного обломочного материала, осаждающегося параллельно с карбонатами. Хотя кластический силикатный материал на площади этого водоема распределяется в общем по той же схеме, что и материал карбонатный, но амплитуда колебаний в пространстве от максимума к минимуму у абсолютных масс кластического материала гораздо больше, чем у карбонатов. Отсюда получается, что район максимальных абсолютных масс $CaCO_3$, благодаря еще более интенсивному накоплению здесь обломочных частиц, превращается в ареал минимальных процентных концентраций карбонатов в илах, а район минимальных абсолютных масс $CaCO_3$ в илу, в силу еще более ослабленного накопления здесь кластических частиц, становится ареалом высоких процентных концентраций карбонатов в осадке. В области прибрежной, где накопляется биогенный $CaCO_3$, это приводит к возникновению раковинных полей на участках, коррелятивно связанных обычно с низким побережьем. В пелагических областях моря те же процессы обусловливают возникновение обширных пятен высококарбонатных тонкозернистых илов, отвечающих халистатическим участкам моря.

Раскрытие описанного механизма распределения $CaCO_3$ в Черном море стало возможным благодаря применению метода абсолютных масс. В других водоемах засушливой зоны анализ распределения карбонатов на площади дна может быть выполнен менее подробно, чем в Черноморском бассейне, из-за скудости данных по стратиграфическому расчленению их осадков. Однако и здесь удается вскрыть несколько любопытных соотношений, которые не только подтверждают результаты, полученные на Черном море, и тем самым придают им общий смысл и значение, но и

вскрывают некоторые новые штрихи в процессе разноса и накопления карбонатов. Особенно показательно в этом отношении Аральское море, к которому мы и обратимся.

6. Распределение карбонатов в Аральском море

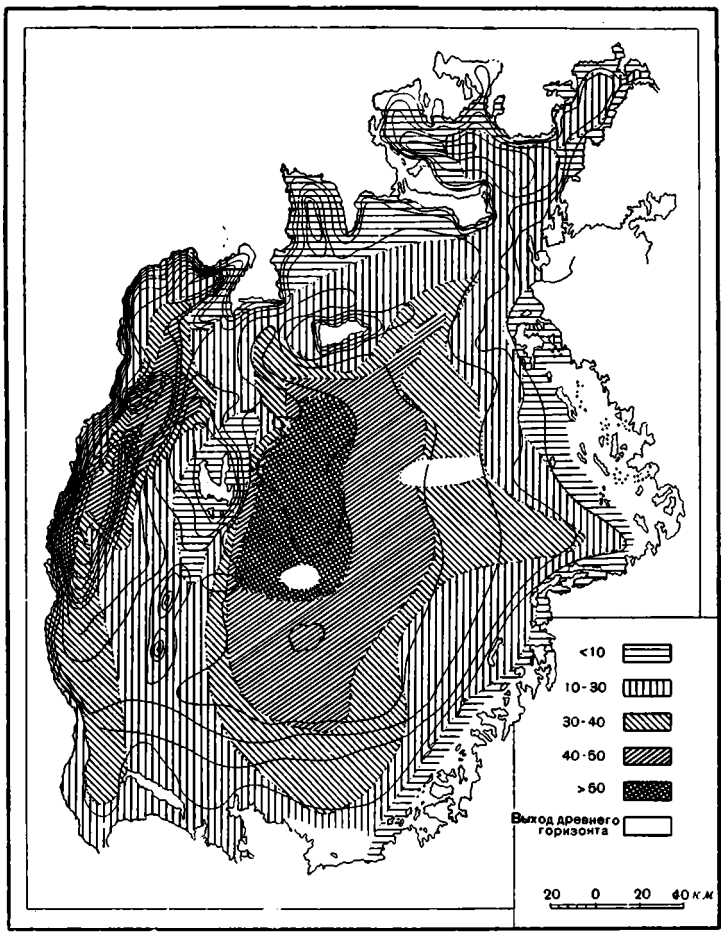
В настоящее время еще нельзя дать полной картины распределения абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала в Аральском море, но некоторое представление о нем получить можно.



Фиг. 85. Схема распределения абсолютных масс $CaCO_3$ (*А*) и обломочного материала (*Б*) в современных осадках Аральского моря (в г/см² за современный период).
1 — накопления в области дельт; *2* — максимальные накопления $CaCO_3$; *3* — максимальные накопления обломочного материала.

Н. Г. Бродской (1949) удалось установить, что в ряде районов моря на небольшой глубине под современными осадками залегает в одних случаях гипсоносный горизонт иногда с *Cardium edule*, в других — песчано-алевритовый с *Cardium edule*, по всем признакам ему синхроничный. Этот горизонт отвечает низкому стоянию Аральского моря около 500 лет тому назад. Располагая данными о мощностях осадков в разных частях моря и о содержании в них $CaCO_3$, можно было набросать схематическую карточку распределения абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала. Они воспроизведены на фиг. 85. Из схем видно, во-первых, что главные массы $CaCO_3$ приурочены к дельтовой и придельтовой зонам, откуда они вытягиваются языками по ходу течений; во-вторых, что общий план распределения абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала в основе своей одинаков; разница между ними в том, что максимумы обломочных частиц измеряются гораздо большими величинами, чем максимумы карбонатов, минимумы же, напротив, меньшими, чем минимумы у $CaCO_3$, т. е. амплитуды колебаний абсолютных масс обломочного материала гораздо больше, чем у карбонатов. При такой ситуации неизбежно возра-

стание процента карбонатности осадков в областях минимальной седиментации, что действительно и имеет место. Как видно из схемы распределения процентных концентраций карбонатов (фиг. 86), минимальный процент $CaCO_3$, равный 7—8 (до 10%), приурочен к прибрежным песчаным отложениям. В дельтовых зонах содержание $CaCO_3$ достигает 20%. С удалением же в пелагические зоны процент $CaCO_3$ возрастает и в наиболее тонкозернистых и медленно накопляющихся илах, достигает максимума (68%).

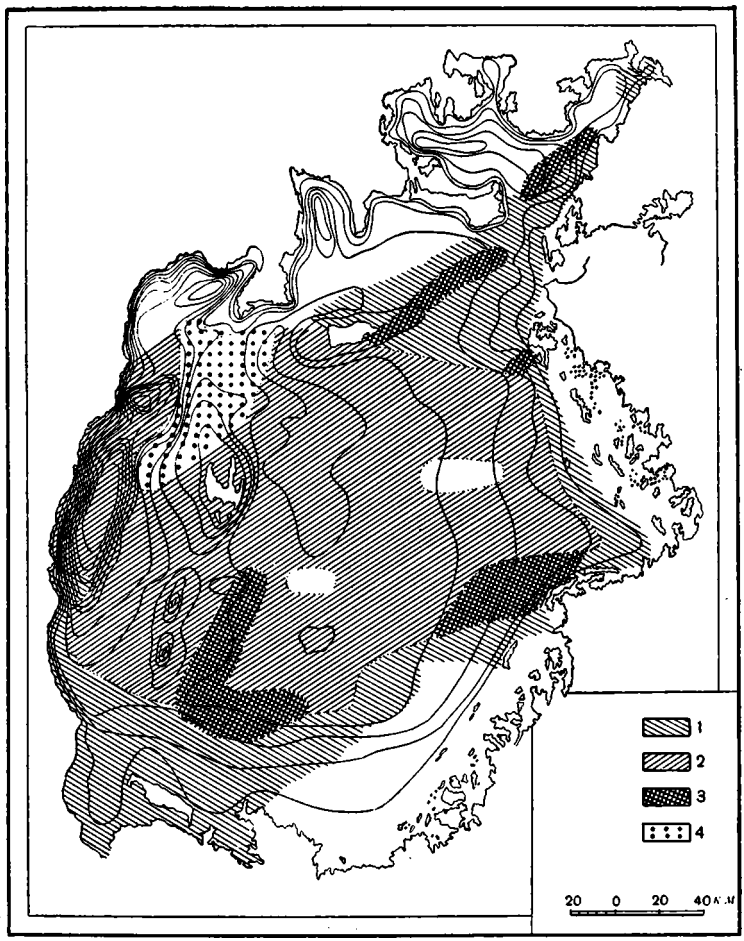


Фиг. 86. Содержание $CaCO_3$ (в %) в донных осадках Аральского моря (по Н. Г. Бродской).

Из этих фактов явствует, что процессы распределения карбонатов в Аральском море, особенно механизм образования процентных их концентраций, принципиально воспроизводит то, что мы наблюдали в Черном море. Решающая роль гидродинамического режима в разносе и в пространственной локализации карбонатов на дне моря и здесь выступает с полной очевидностью. В связи с этим большой интерес представляют две особенности в размещении $CaCO_3$, наглядно выступающие в этом водоеме и могущие служить, так сказать, руководящим признаком для оценки роли гидрологического фактора в других, менее изученных водоемах.

Первая особенность состоит в наглядно вскрываемой пространственной дифференциации разных форм пелитоморфного карбоната.

Как указывалось, Н. Г. Бродская установила в Аральском море две разности тонкозернистого кальцита: лепешкообразные бесформенные зерна $CaCO_3$ размерами 0,003—0,015 мм и вытянутые игольчатые размерами 0,0028—0,008 мм. Характерно, что карбонаты речной мути Сыр-Дарьи и Аму-Дарьи представлены почти исключительно лепешковидной формой. Отсюда следует, что это и есть морфологический тип механически перемещенного карбоната, вносимого в море реками; игольчатый же карбонат следует рассматривать как аутигенный, химически осажденный в водоеме.

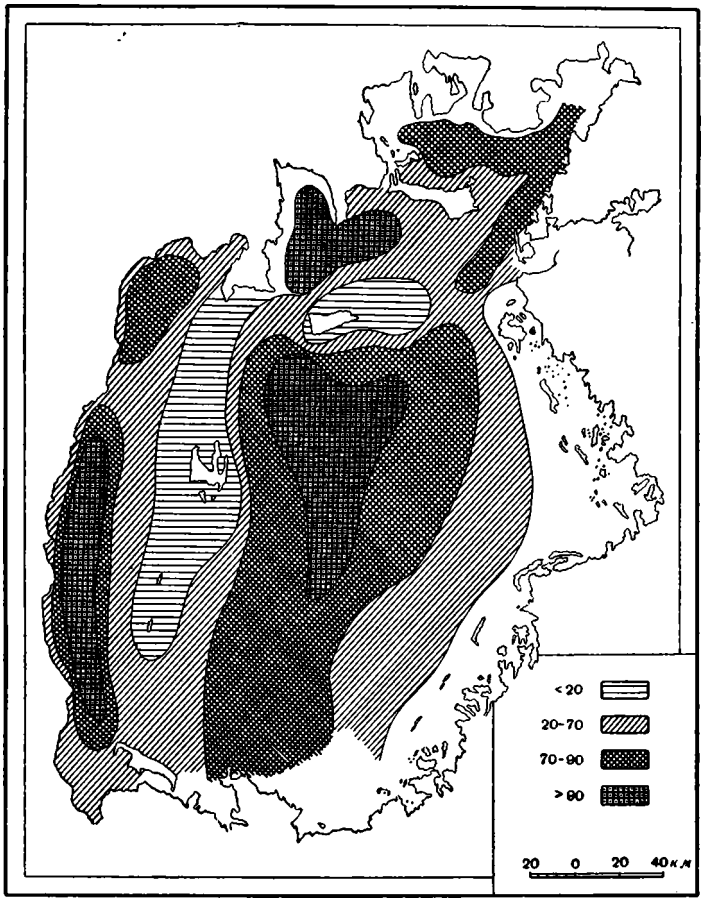


Фиг. 87. Распределение морфологических типов карбонатов на площади Аральского моря (по Н. Г. Бродской).

1 — зона преобладания обломочного карбоната; *2* — зона преобладания хемогенного карбоната; *3*—зона равных количеств хемогенного и обломочного карбоната; *4* — зона оолитов.

Обращаясь теперь к пространственному размещению этих форм $CaCO_3$ в осадке (фиг. 87), нетрудно видеть, что лепешковидный карбонат размещается в приустьевых частях Сыр-Дарьи и Аму-Дарьи и по ходу их струй, в той самой области, где концентрируются главные массы аральских карбонатов вообще. В центральную зону моря, судя по редкости нахождения там лепешковидного $CaCO_3$ и по малым абсолютным массам карбонатов

вообще, механически перемещенный карбонат доходит в весьма небольшой степени. Таким образом, $CaCO_3$ взвесей выпадает в Аральском море по ходу речной воды, в дельте и придельтовой зоне и вообще в более прибрежной части полосы тонкозернистых пелитовых и алевритовых осадков. Химически осажденный игольчатый кальцит приурочивается главным образом к центральным частям моря, но в подчиненном количестве встречается также в придельтовой и вообще в прибрежной части моря. Такое

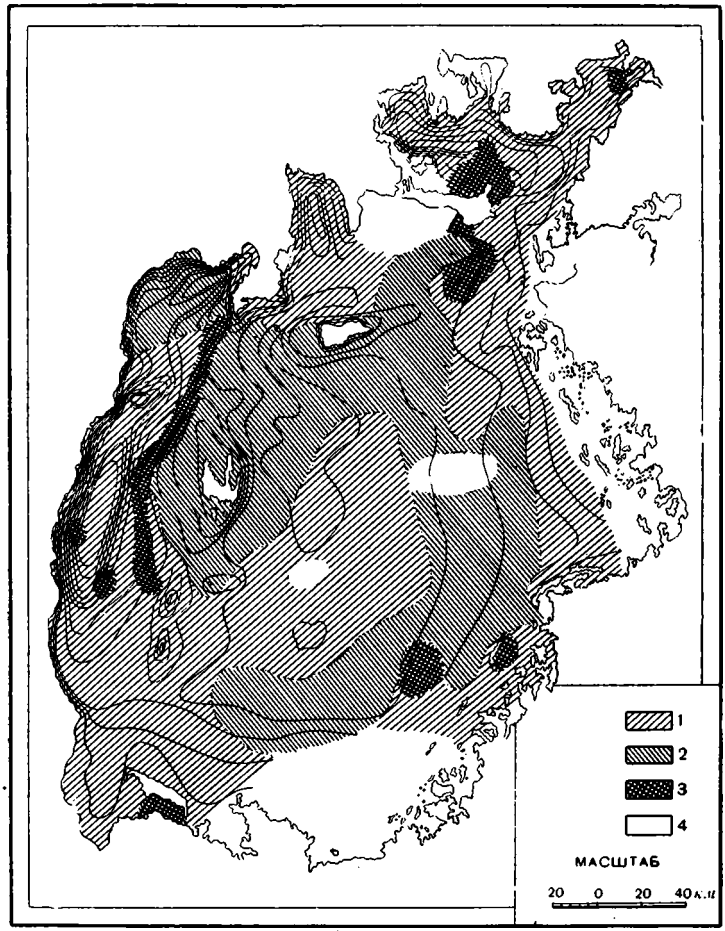


Фиг. 88. Распределение пелитовой фракции обломочного силикатного материала (<0,01 мм) на площади Аральского моря (в % от нерастворимого остатка) (по Н. Г. Бродской).

размещение игольчатого $CaCO_3$ может на первый взгляд указывать, будто областью образования химически осажденного $CaCO_3$ являются центральные части моря. Но такой вывод противоречит всему, что мы знаем о физико-химических условиях садки морских карбонатов. В действительности, химически осажденный игольчатый $CaCO_3$ образуется из раствора на всей поверхности моря, т. е. и в прибрежной, и в пелагической части моря, и в первой, возможно, даже интенсивнее, чем во второй. Но в силу ничтожных размеров возникающих кристаллов, меньших, чем у механически перенесенного кальцита, химически осажденный карбонат в большой мере выбрасывается из прибрежной части в открытую зону моря, которая, следовательно, аккумулирует не только свой, так сказать, автохтонный

химический кальцит, но и химический аллохтонный кальцит и тем самым становится характерной областью накопления химического кальцита вообще. Так происходит дифференциация разных форм подвижного, транспортабельного $CaCO_3$ в пределах Аральского водоема.

Аналогичный процесс имеет место, несомненно, и во всех других водоемах засушливой зоны, получающих наряду с растворенным также и обломочный карбонат в составе речной мути. Мы указывали уже на возможность такого именно процесса в Черном море. Но там он выглядит более гипотетически. Здесь же, у Аральского моря, выступает с полной отчетливостью.



Фиг. 89. Распределение раковинного карбоната на площади Аральского моря (по Н. Г. Бродской).

1 — низкое содержание; *2* — среднее содержание; *3*— высокое содержание; *4* — выход древнего горизонта.

Еще больший интерес представляет второе обстоятельство, обнаруженное в Аральском море. На фиг. 88 изображена схема распределения на площади моря пелитовой фракции обломочного силикатного материала. Из сравнения ее со схемой распределения процентных концентраций $CaCO_3$ (фиг. 89) можно убедиться в их большом сходстве. И пелитовый обломочный силикатный материал и карбонат содержатся в минимальных количествах в песках, больше в алевритах и еще больше в пелитах. Поэтому в обоих

случаях минимальные концентрации оказываются в прибрежных мелководных осадках, максимальные — в центральной котловине моря. Лишь в двух районах намечается отклонение в ходе кривых $CaCO_3$ и силикатного пелитового материала. Первым является мелководье вдоль меридионально расположенной срединной серии островов. Здесь песчаные и алевритовые осадки в некоторых местах, отвечающих скоплению раковинного материала, дают очень высокий процент $CaCO_3$, повидимому, за счет чрезвычайно малого поступления сюда обломочных силикатных частиц, получаемых при разрушении островов. Второй аномальный район располагается на севере; это заливы Чернышева, Тще-бас и другие. Тонкие зеленоватые пелитовые осадки здесь, несмотря на их тонкозернистость, весьма слабо карбонатны (8—9%) и в этом отношении уклоняются от нормы. Причиной является то обстоятельство, что по берегам названных заливов обнажаются и размываются почти бескарбонатные зеленые олигоценовые глины, поступление которых на дно заливов сильно разбавляет осаждающийся из воды $CaCO_3$ и порождает низкую карбонатность осадков. Таким образом, оба уклонения от общей нормы вызываются влиянием специфической местной геологической обстановки. Не будь этих локальных влияний геологии, сходство в распределении пелитового силикатного материала и карбонатов в Аральском море выступило бы с еще бо́льшим эффектом. Но даже и при наличии местных влияний оно неоспоримо.

Для теории карбонатообразовательного процесса в водоемах аридной зоны это сходство важно в том отношении, что демонстрирует господство гидродинамического фактора не методом абсолютных масс, как мы шли до сих пор, а обычным методом процентного анализа. Мы получаем, таким образом, две различные по внешности, но эквивалентные по существу формы, в которых выражается решающее значение гидродинамики водоема в распределении на дне его карбонатного материала. При оперировании методом абсолютных масс господство гидродинамического фактора сказывается в том, что 1) абсолютные массы $CaCO_3$ размещаются на дне в общем по той же схеме, что силикатный обломочный материал; 2) абсолютные массы $CaCO_3$ несколько сдвинуты относительно обломочного материала в пелагическую зону, что вызывает появление высококарбонатных илов в центре водоема. При обычном процентном методе господство гидродинамического фактора в размещении карбонатного материала сказывается у водоемов аридной зоны в том, что карта процентных содержаний очень близка, а порою тождественна (см. ниже) с картой процентных содержаний силикатной пелитовой фракции. Установление на примере Аральского моря тождества смысла обеих указанных закономерностей и их теснейшей внутренней связи (корреляции) позволяет в дальнейшем с одинаковым правом пользоваться каждой из них для анализа процессов карбонатообразования в конкретных водоемах.

7. Распределение карбонатов в Каспийском море

Анализ распределения карбонатов на площади Каспия также начнем с выяснения картины их абсолютных масс.

К сожалению, данные об этих массах очень скудны. С. В. Бруевич (1949), рассчитавший недавно скорости карбонатонакопления в разных частях моря, пришел к следующим заключениям: «Средняя величина талассогенного (морского аутигенного) осаждения карбонатов для всего моря 82 г $CaCO_3$ на м^2 в год[1], на восточном мелководье Среднего и Юж-

[1] Имея в виду, что в накоплении карбонатов на дне моря принимает участие также взвешенный карбонатный материал, составляющий около 30% от общей массы вносимых карбонатов, реальная ежегодная садка карбонатов будет выше, достигая 117 г/м^2 (11,7 мг на 1 см^2 — см. выше).

ного Каспия 100—350 г/м², в заливе Кендерли до 1140 г/м², в Кайдаке в среднем 210 г/м², на середине восточного склона около 100 г/м² и в области ложа моря (900 м) 25 г $CaCO_3$ на м² в год» (Бруевич, 1949,3). Из этих цифр отчетливо видно резкое возрастание карбонатонакопления по мере перехода от центрального глубоководья на восточное мелководье. Продолжения профиля на запад, к Кавказскому побережью, пока нет, но указания на характер происходящих здесь явлений имеются.

Выше было отмечено, что во многих колонках глубоководных станций Южного Каспия среди неслоистого ила встречаются участки чрезвычайно тонкослоистых осадков, причем по типу своему их микрослоистость аналогична микрослоистости черноморских отложений и должна быть истолкована как сезонная. Исходя из этой мысли, А. Ф. Носовым было подсчитано число микрослоечков на 1 см для 14 станций, из которых 6 приходятся на западную часть глубоководного Южного Каспия, а 8 — на восточную его половину. В западной половине число слоев на 1 см колеблется от 22 до 40 (49), составляя в среднем 31 слой, что отвечает отложению 1 см осадка в 15 лет. В восточной половине глубоководной депрессии число слоев колеблется от 53 до 89, в среднем — 70 слоев на 1 см, что отвечает накоплению 1 см осадка в 35 лет.

Таблица 75

Абсолютные массы осадка и $CaCO_3$ на профиле через Южный Каспий в г на 1 см²

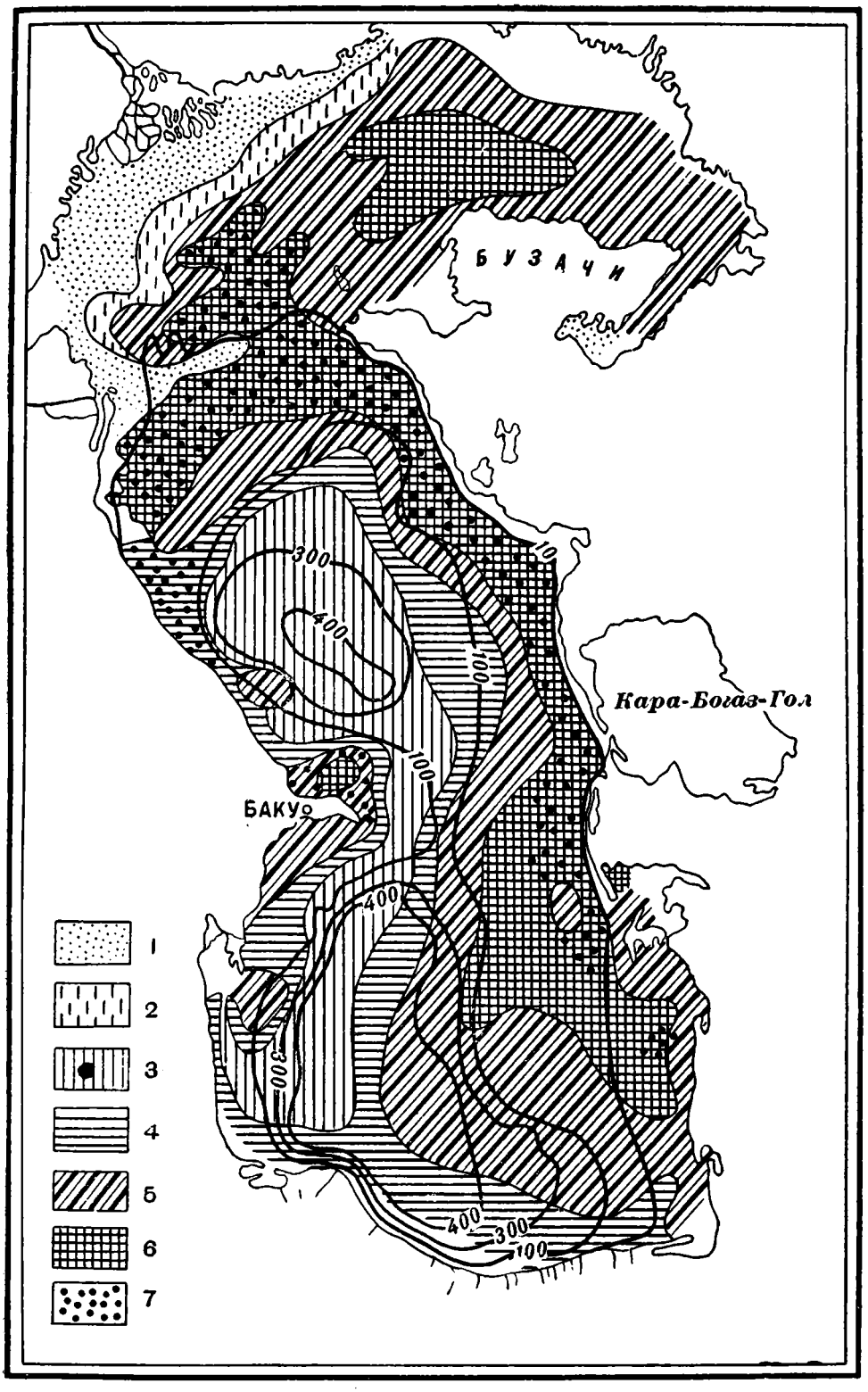
	Западная половина Южного Каспия	Восточная половина Южного Каспия
Общая масса осадка	250	100
$CaCO_3$	45	34

Воспользовавшись этими наблюдениями А. Ф. Носова, я попробовал рассчитать абсолютные массы терригенного материала и $CaCO_3$, отложившиеся за 2500 лет на 1 см² площади дна в западной и восточной частях южнокаспийской глубоководной котловины (срок в 2500 лет взят потому, что он отвечает современной стадии Черного моря, для которой воспроизводились расчеты выше). Объемный вес глубоководных каспийских илов взят 1,60, исходя из их близкого сходства с серой черноморской глиной.

Полученные сведения сведены в табл. 75.

Цифры достаточно говорят за себя. По мере перемещения на запад количество карбонатов растет даже в пределах плоского дна глубоководной части Южного Каспия. Это позволяет допускать, что на западном шельфе, в непосредственном соседстве с реками, стекающими с гор и несущими кроме растворенного еще массу взвешенного $CaCO_3$, абсолютная скорость накопления карбонатов на дне будет гораздо выше, чем в глубоководной части моря; вероятно, она будет здесь даже больше, чем на восточном шельфе Южного Каспия. Опыт Аральского моря показывает, что взвешенный обломочный $CaCO_3$ действительно в главной массе своей садится в приустьевой части бассейна и по периферии прилежащих частей глубоководной котловины. К тому же на западном мелководье несомненно идут процессы химического осаждения $CaCO_3$, что доказывается наличием здесь оолитов и непосредственными наблюдениями К. И. Иванова над изменением щелочного резерва воды в прикуринской зоне.

Таким образом, хотя достоверных данных и очень немного, мы все же по ним и по ряду косвенных указаний должны принять, что распределение абсолютных масс $CaCO_3$ на профиле через Каспий в принципе то же, что в Черном море: максимум в более мелководной, шельфовой



Фиг. 90. Схема распределения карбонатов (в % на сухую навеску) в осадках Каспийского моря (по данным В. П. Батурина, М. В. Кленовой, А. Ф. Носова, С. Г. Саркисяна).

1 — меньше 5%; *2* — от 5 до 10%; *3* — от 10 до 15%; *4* — от 15 до 20%; *5* — от 20 до 50%; *6* — больше 50% (до 95,8%); *7* — ракушечники.

зоне, минимум — в центральных областях котловины, отвечающих халистатической зоне.

Посмотрим теперь, как отражается это размещение абсолютных масс в процентном содержании карбонатов в осадках разных частей водоема. Соответствующие материалы сведены на фиг. 90.

Из нее видно, что распределению процентных содержаний карбонатов свойственна отчетливо выраженная асимметрия. Минимальные концентрации их наблюдаются вдоль северо-западного и западного побережья моря, начиная от устья р. Урал до берегов Ирана включительно; здесь корбонаты составляют в общем меньше 10% от веса сухого осадка. С удалением от берега в восточном направлении всюду намечается заметное повышение концентраций карбонатов, доходящих у края шельфа до величин около 30%. С переходом на дно глубоководных котловин северной и южной — содержание карбонатов заметно падает, и относительно неширокая западная окраина котловины характеризуется илами, содержащими всего 15% карбонатов. Еще восточнее концентрация карбонатов в илах вновь начинает нарастать, на этот раз уже без новых понижений, и мы последовательно переходим к полосам с содержанием карбонатов в 20—50%, 50—60% и свыше 60%. На шельфе восточном концентрации поднимаются до 70—95%, и почти на всем протяжении вдоль восточного побережья Каспия наблюдается полоса, максимально обогащенная карбонатами. Особенно четко выражена восточная обогащенная карбонатами полоса на пространстве от п-ва Мангышлак до хребта Балхан; севернее и южнее она проступает слабее. В заливах Мертвом Култуке, Кайдаке и Кара-Богаз-Голе концентрация карбонатов опять убывает: в Кайдаке до 10—25%, в Кара-Богаз-Голе до 7—33%.

Из сопоставления этой картины процентных концентраций карбонатов с тем, что было сказано относительно размещения их абсолютных масс, вытекает, что между первой и второй схемами по существу нет ничего общего. Процентные концентрации карбонатов в Каспии, как и в Черном море, не определяются непосредственно размещением их абсолютных масс. Имеется фактор, действие которого настолько сильно, что, накладываясь на абсолютное карбонатонакопление, он практически совершенно его маскирует. Таким фактором является разнос обломочного силикатного материала. Как было указано выше, питание Каспия обломочным материалом осуществляется односторонне — с запада, откуда идет главная масса его. Здесь же, по западной окраине Каспия, терригенные частицы преимущественно и оседают, убывая на восток в тем большей степени, чем дальше от источника питания. При этом на западе они максимально «разбавляют» поступающие одновременно карбонаты и, естественно, резко понижают их процентное содержание в осадке. С убыванием терригенного материала на восток «разбавление» уменьшается и процентное содержание карбонатов, естественно, возрастает, достигая максимума вдоль восточного побережья Каспия. Ненормально малый, низкий процент карбонатов в

Таблица 76

Соотношения абсолютных масс $CaCO_3$ и обломочного материала на профиле через Южный Каспий в г на см²

	Западная половина котловины Южного Каспия	Восточная половина котловины Южного Каспия	Отношение компонентов
Нерастворимый остаток	182,5	60	1 : 0,34
$CaCO_3$	45	34	1 : 0,75

обширном заливе Кара-Богаз-Гол также обязан «разбавлению» масс карбонатов, но уже не терригенным материалом, а одновременно осаждающимся гипсом, массы которого во много раз превосходят массу карбонатов.

Что дело обстоит именно таким образом, видно на примере глубоководной части Южного Каспия, для которой мною вычислены изменения не только абсолютных масс карбонатов, но и разбавляющего их обломочного силикатного материала (табл. 76).

Смысл таблицы совершенно ясен. По мере перемещения с запада на восток масса обломочного материала падает очень резко; карбонат же кальция хотя и убывает, но гораздо более медленными темпами. Отсюда и повышается процент карбонатности илов по направлению на восток.

Таким образом распределение процентных концентраций в осадках Каспия представляет картину, определяемую, в первую очередь, седиментацией поступающего в бассейн терригенного материала. Огромные массы этого материала, осаждающиеся в западной мелководной зоне и на склоне котловин Среднего и Южного Каспия, полностью маскируют имеющийся здесь максимум абсолютных масс $CaCO_3$ и делают илы весьма мало карбонатными. Наоборот, незначительные массы обломочных частиц, достигающие восточного мелководья[1], лишь относительно слабо разбавляют осаждающийся здесь карбонат, и восточный максимум абсолютных масс $CaCO_3$ имеет возможность ярко проявиться в высоком процентном содержании $CaCO_3$. В целом же получается характерная асимметричная картина локализации процентных содержаний карбонатов.

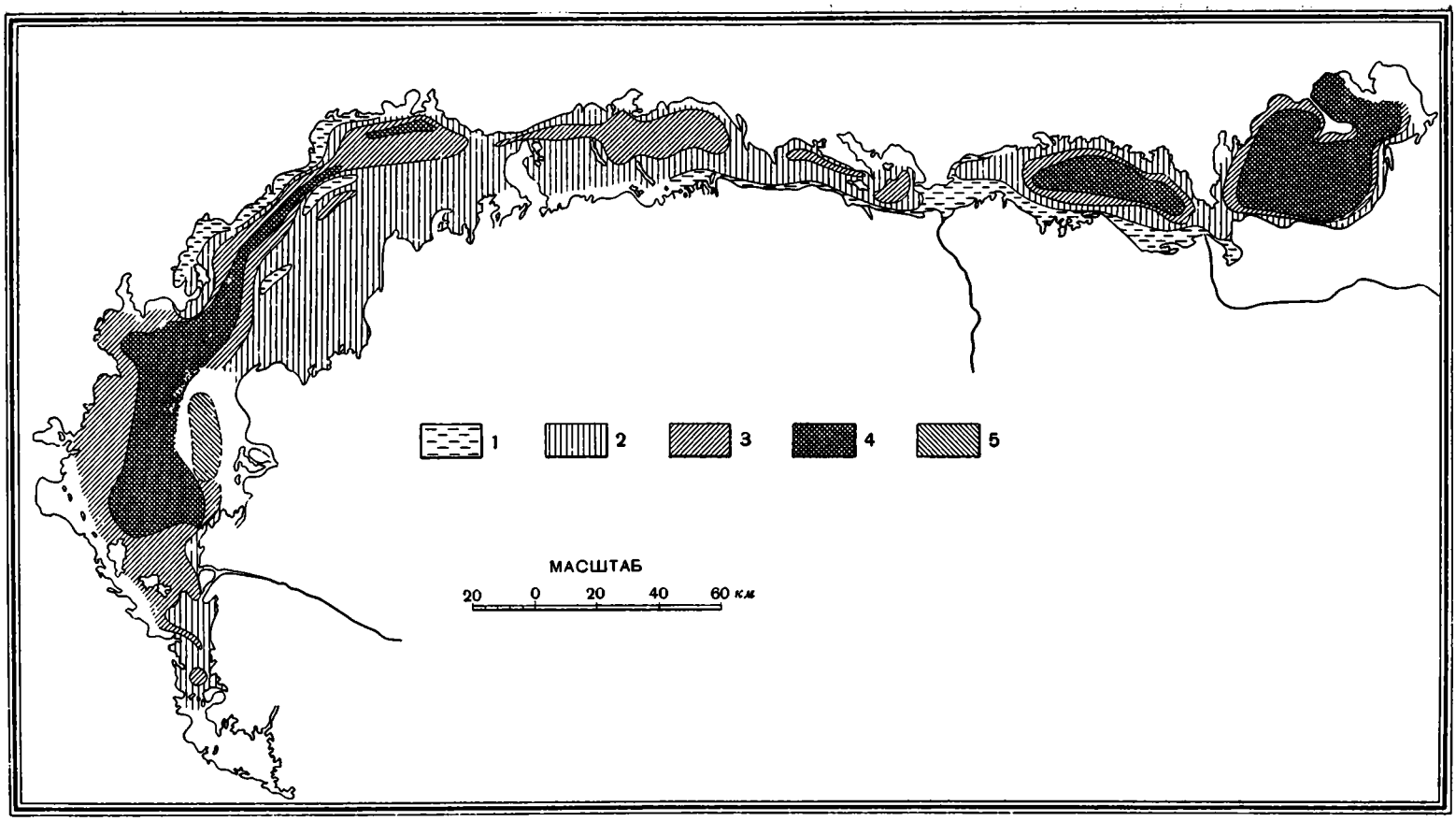
Нетрудно видеть, что этот механизм формирования процента карбонатности илов в Каспии принципиально совершенно тот же, что в Черном море. Разница лишь в том, что в Черном море карбонатный материал поступает более или менее равномерно по всей периферии моря; отсюда изолинии карбонатности дают картину более или менее симметричную относительно берегов с максимальным процентным содержанием карбонатов в центре моря (в халистатических зонах). В Каспии же обломочный силикатный материал поступает одностороннее — с запада; отсюда ярко асимметричное распределение процентных концентраций карбонатов: минимальная карбонатность илов на западе, на ближайшей к источнику сноса стороне моря, и максимальная на востоке, на наибольшем удалении от источника питания кластическими силикатными частицами.

8. Распределение карбонатов в оз. Балхаш

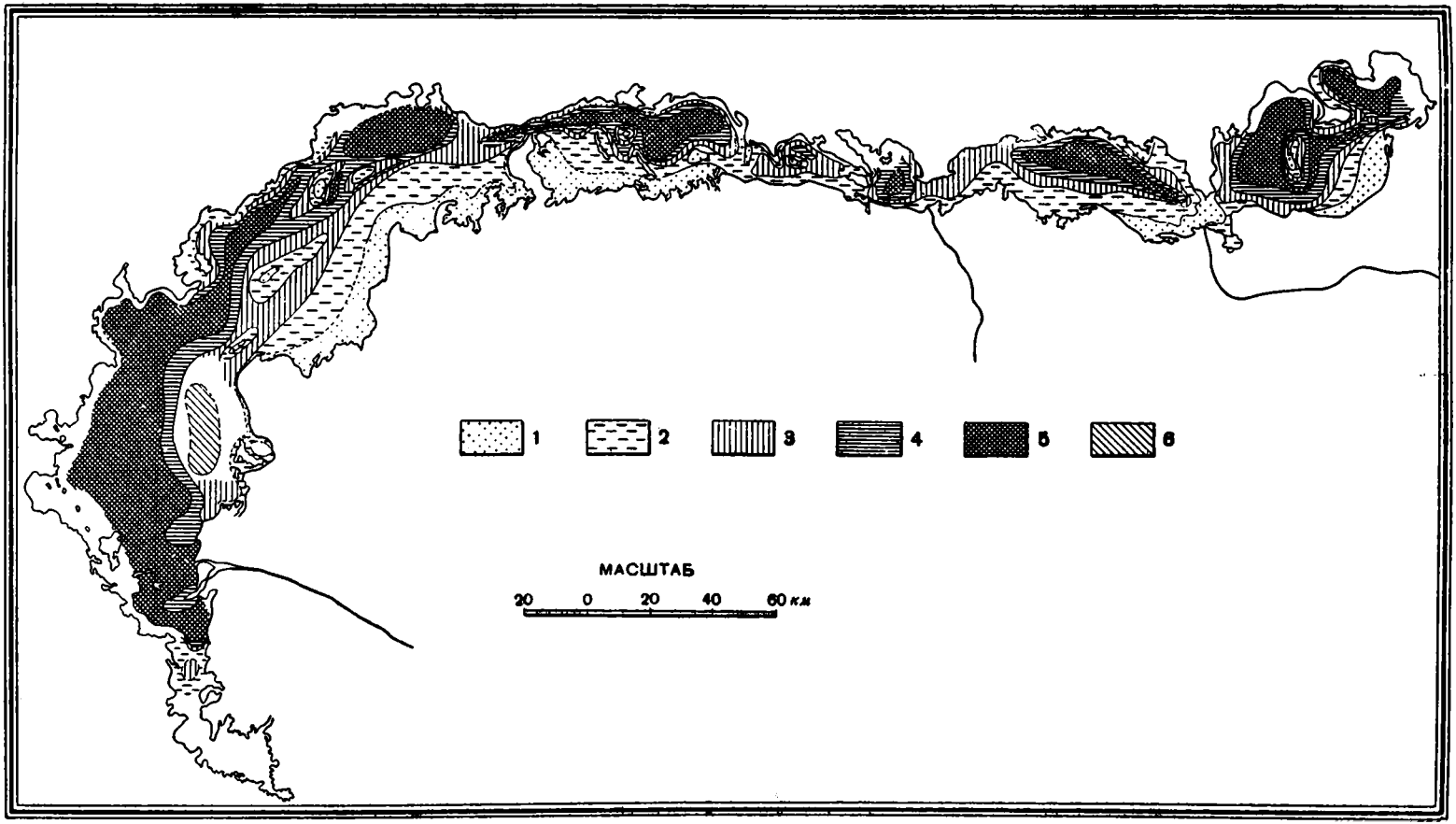
Осадки оз. Балхаш пока вовсе не стратифицированы и поэтому метод абсолютных масс к ним сейчас неприменим. Этот несомненный пробел, однако, не мешает в полной мере раскрыть сущность процессов распределения карбонатов в этом водоеме, ибо мы можем в этом случае полностью использовать те наблюдения над связью распределения процентных концентраций $CaCO_3$ и силикатной пелитовой фракции обломочного материала, какие были сделаны выше на Аральском море.

На фиг. 91 и 92 даны (по Д. Г. Сапожникову) схемы локализации обоих сравниваемых компонентов. Нетрудно убедиться, что карта процентных содержаний карбонатов в балхашских осадках полностью, до больших деталей, воспроизводит карту распределения в осадках пелитовой фракции обломочного силикатного материала. Такое изумительное совпадение, конечно, не случайно. В оз. Балхаш карбонаты, как мы знаем, практически полностью представлены

[1] И частью поступающие сюда ветровым путем из Закаспия.



Фиг. 91. Распределение карбонатов (в % от натурального осадка) в осадках оз. Балхаш (по Д. Г. Сапожникову).
1 — менее 10% карбонатов; *2* — от 10 до 30% карбонатов; *3* — от 30 до 50% карбонатов; *4* — более 50% карбонатов; *5* — песчаная отмель, намытая в последние годы в районе Сары-Тумсук.



Фиг. 92. Распределение пелитовой фракции силикатного обломочного материала в осадках оз. Балхаш (по Д. Г. Сапожникову).

Содержание частиц < 0,01 мм в % от нерастворимого остатка: *1* — < 10% частиц — < 0,01; *2* — 10 — 30% частиц — < 0,01; *3* — 30—50% частиц < 0,01; *4* — 50—70% частиц — < 0,01; *5* — > 70% частиц < 0,01; *6*—песчаная отмель, намытая в последние годы в районе сел. Сары-Тумсук.

легко переносимой пелитоморфной обломочной или же химически осажденной формой. Естественно, что этот карбонат и распределяется в водоеме по той же, в общем, схеме, что и обломочный пелитоморфный силикатный материал. Никаких «возмущающих» влияний геологической обстановки здесь незаметно. Безраздельное господство гидрологического фактора в распределении карбонатов внутри оз. Балхаш видно с исчерпывающей наглядностью.

9. О специфических особенностях карбонатообразования в слабоминерализованных водоемах засушливой зоны

Из данных, приведенных в предыдущем, видно, что карбонатонакопление в слабоминерализованных водоемах засушливой зоны отличается от нормально морского карбонатного процесса тремя особенностями.

Первой является общее резкое усиление карбонатного процесса, приводящее к тому, что в бассейнах засушливой зоны ежегодное накопление карбонатов на единицу площади в десятки раз превосходит соответствующее накопление в океанических бассейнах, например в экваториальной части Атлантического океана. Это абсолютное усиление карбонатонакопления, однако, не выражается внешне в повышении карбонатности осадков в процентах, так как одновременно с повышенной дозой карбонатного материала поступает еще более увеличенная порция силикатных обломочных частиц, которые разбавляют карбонаты и понижают их процентное содержание в осадке.

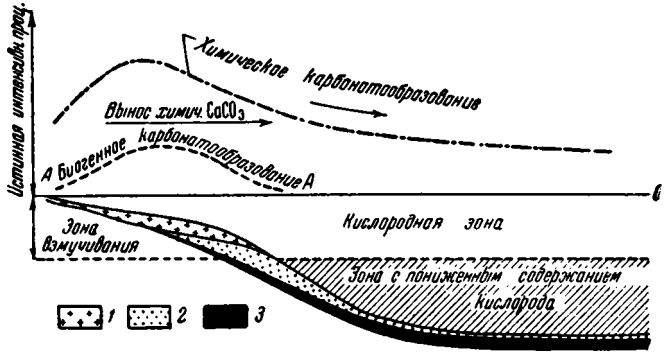
Второй особенностью является резкое ослабление биогенного процесса, низведение его на степень третьестепенного фактора, обусловливающего образование всего 10—20% общей массы осаждающихся ежегодно карбонатов. В некоторых случаях (например, Балхаш, Иссык-Куль) значение биогенного извлечения карбонатов вообще едва уловимо, близко к нулю. Главнейшими формами накопления карбонатов становятся непосредственно химическое осаждение их из воды и внос в виде взвешенной (обломочной) мути реками, причем соотношение между этими типами карбонатов у разных бассейнов разное. И в том, и в другом случае, однако, накопляющийся карбонат всегда весьма тонкозернистый, легкодоступный переносу. Эта форма карбонатов и становится, таким образом, характерным морфологически уловимым признаком, отличающим карбонатонакопление у водоемов засушливых зон от карбонатообразования у прочих типов бассейнов.

Третья особенность карбонатного процесса водоемов аридной зоны заключается в господствующем, решающем значении гидродинамического режима в распределении карбонатного материала на площади водоема. Эта особенность прямо вытекает из преимущественно пелитоморфной, т. е. весьма подвижной, природы осаждающихся карбонатов. Чем резче выражено господство этих карбонатов, тем полнее господство гидродинамического режима в распределении их по дну бассейна. Влияние местных геологических особенностей побережья, а также биологического извлечения $CaCO_3$, когда оно существует, может вносить некоторые второстепенные осложнения в картину распределения карбонатов, определяемую гидрологическим режимом бассейна, но основа процесса распределения $CaCO_3$ этими осложнениями не изменяется.

Три черты в распределении карбонатов здесь должны быть отмечены и подчеркнуты как признаки господства гидрологического фактора.

1. У внутренних морей и озер абсолютные массы силикатного обломочного материала и $CaCO_3$ распределяются, в общем, по одной и той же пространственной схеме.

2. В то же время у карбонатов амплитуда колебаний от максимумов к минимумам гораздо меньше, чем у обломочного материала; равным образом и очертания максимумов и минимумов у этих двух компонентов несколько различны. Это обстоятельство и определяет процентные концентрации $CaCO_3$ в осадке. В области минимумов абсолютных масс $CaCO_3$, благодаря гораздо быстрее падающим массам обломочного силикатного материала, появляются высокие процентные содержания карбонатов. В области максимумов $CaCO_3$ силикатный материал накопляется, как правило, еще быстрее, чем карбонаты, и это приводит к низким процентным концентрациям $CaCO_3$. Происходит характерная инверсия карты процентных концентраций $CaCO_3$ по сравнению с картой абсолютных его масс. Лишь в относительно немногих пунктах повышение процента карбонатов совпадает с усиленной абсолютной их массой.



Фиг. 93. Схема дифференциации разных генетических форм карбонатов в осадках водоемов засушливой зоны.

1 — раковинный $CaCO_3$; *2* — $CaCO_3$, внесенный реками во взвешенном состоянии; *3* — химически осажденный в водоеме кальцит; стрелки указывают направление выноса тонкозернистого $CaCO_3$ движениями воды.

3. Карта распределения процентных содержаний карбонатов в основных чертах, а порою и в деталях, воспроизводит карту распределения (в %) пелитовой фракции силикатного обломочного материала. Чем больше роль пелитоморфного карбоната в общей сумме его и чем слабее влияние биогенного извлечения $CaCO_3$, а также влияние локальной геологической обстановки на побережье, тем эффектнее выглядит сходство в распределении сравниваемых компонентов, доходя порою (как у оз. Балхаш) почти до тождества.

На фоне этого общего процесса распределения карбонатов происходит порою очень ясно уловимая пространственная дифференциация разных морфологических и генетических форм карбонатов (фиг. 93).

Биогенный раковинный $CaCO_3$, образуемый в годичном цикле седиментации, локализуется (по биологическим причинам) в прибрежных зонах, только и обитаемых организмами. В непосредственном соседстве с берегом биогенный кальцит минимален, но в зоне тонких песков и алевритов достигает максимума, резко падая к центру водоемов и даже нацело выключаясь здесь. Механически внесенный реками тонкозернистый кальцит начинает садиться уже в дельтах и в алевритовой зоне, но максимальные его скопления приходятся на периферическую область пелитовых осадков; к центру моря, к халистатическим зонам, массы его резко убывают. По периферии моря максимум обломочного $CaCO_3$ отвечает гористым, хорошо дренируемым частям

побережья. Выделение из воды в твердую фазу химического кальцита происходит на всей поверхности воды внутренних морей и озер и даже, главным образом, в прибрежных их частях. Но в силу ничтожных размеров кристалликов химического $CaCO_3$ они почти не оседают в прибрежной зоне, но выбрасываются в более центральные части водоемов, которые, аккумулируя и автохтонный и аллохтонный химический $CaCO_3$, становятся главным собирателем химического кальцита (дрюит, игольчатый $CaCO_3$).

Глава V. ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОСОЛОНЕНИИ СОДОВЫХ ОЗЕР[1]

(Засушливая зона)

Наряду со слабо минерализованными водоемами в пределах засушливой зоны широко распространены и весьма засоленные лагуны и озера, садящие гипс, глауберовую и каменную соль. Естественно выяснить, как протекает карбонатный процесс при общем осолонении водоемов? Как реагирует он на общее изменение физико-химической обстановки в бассейнах?

Напомним, что исходные, слабо минерализованные водоемы засушливой зоны по характеру их карбонатности могут быть подразделены на три класса: содовый ($Na_2CO_3 + MgCO_3 + CaCO_3$ в растворе); углемагниевый ($MgCO_3 + CaCO_3$ в растворе) и углекальциевый ($CaCO_3$ в растворе). Опыт показывает, что изменения в карбонатообразовании при осолонении водоемов каждого из этих трех классов протекают весьма индивидуально, своеобразно, образуя как бы три обособленные ветви карбонатного процесса, каждая из которых характеризуется серией весьма различных показателей. В дальнейшем мы опишем эти ветви отдельно, начав с водоемов первого класса карбонатности или бассейнов содового типа.

1. Эволюция карбонатного режима воды при осолонении водоемов содового типа

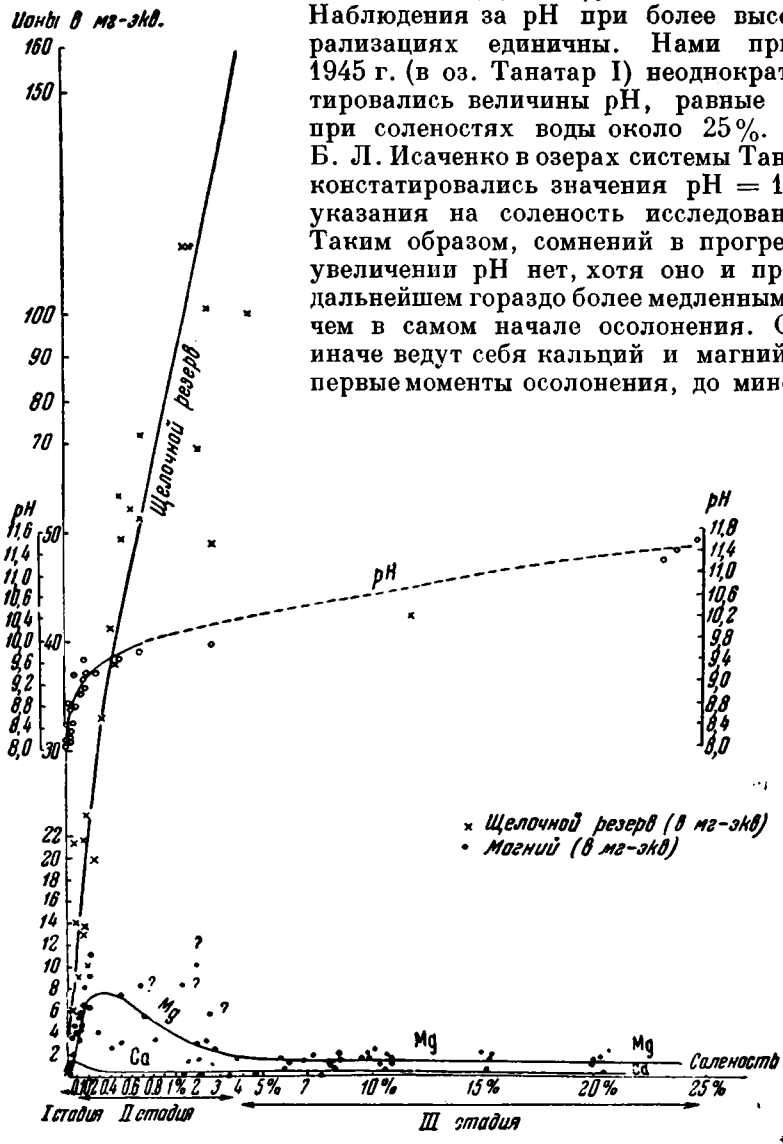
Содовые воды, вообще говоря, не являются специфической особенностью засушливой зоны. Но в пределах гумидных зон они, благодаря ничтожной своей минерализации, ничем не проявляют своих специфических черт и потому не выделяются из среды вод других классов карбонатности. Лишь в аридном климате, при прогрессивно возрастающем осолонении, специфические особенности содовых вод начинают выступать все сильнее и примерно с соленостей в 0,5—1 % гидрохимический тип содовых бассейнов вырисовывается уже исключительно ярко и характерно.

На диаграмме фиг. 94 изображены графически основные показатели карбонатного режима содовых озер у 63 представителей их, разбросанных на самых различных участках земного шара (Курганская степь, Кулундинская степь, Тибет, Балканы, США, Африка). По оси абсцисс на этой диаграмме отложена общая минерализация воды в процентах, по оси ординат — концентрации $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и щелочной резерв в мг-экв.; отдельная шкала по ординате дана для pH. В общем диаграмма выражает эволюцию соотношений между основными показателями карбонатного режима во всем диапазоне существующих в природе соленостей.

Смысл этой эволюции не требует долгих объяснений. По мере осолонения щелочной резерв воды резко и непрерывно растет, достигая при соленостях 15—20 % колоссальной величины в 1200—2000 мг-экв. на литр

[1] Работа выполнена совместно А. Н. Разживиной и Е. С. Шишовой.

Этот стремительный и непрерывный рост показан на диаграмме круто восходящей наклонной кривой, уже очень скоро выступающей за пределы изображенной части поля диаграммы. Параллельно с общим ростом щелочного резерва растет pH; уже к солености в 0,2% pH подымается до значений в 9,4, а к 1%—до величины около 10. Наблюдения за pH при более высоких минерализациях единичны. Нами при работах 1945 г. (в оз. Танатар I) неоднократно констатировались величины pH, равные 11,5—11,6[1] при соленостях воды около 25%. В 1931 г. Б. Л. Исаченко в озерах системы Танатар также констатировались значения pH = 11,6, но без указания на соленость исследованной рапы. Таким образом, сомнений в прогрессирующем увеличении pH нет, хотя оно и происходит в дальнейшем гораздо более медленными темпами, чем в самом начале осолонения. Совершенно иначе ведут себя кальций и магний. В самые первые моменты осолонения, до минерализации



Фиг. 94. Карбонатная характеристика воды озер содового типа.

около 0,1%, кальций концентрируется в содовой воде, достигая содержаний в среднем 1,5 мг-экв., а порою подымаясь и выше. При дальнейшем осолонении содовой воды концентрации кальция начинают убывать по закону затухающей кривой и с минерализации около 1% количество кальция падает до 0,3—0,5 мг-экв., а затем спускается и вовсе до следов.

[1] Определения велись колориметрически с отсчетами, по большей части совершенно надежными.

Многие анализы не констатируют кальция вовсе, хотя наряду с этим проскальзывают и другие, показывающие содержание Ca до 0,5—0,7 мг-экв.

История магния аналогична кальциевой, но с несколькими существенными отличиями. Максимум концентраций магния достигается несколько позже и при большей общей минерализации содовой воды, чем максимум у кальция: 0,3—0,4% против 0,1%. Верхний «потолок» содержания магния в среднем гораздо больше, чем у кальция: 7—8 мг-экв. вместо 1,5; минимальный уровень, до которого опускаются концентрации магния при последующем осолонении содовой воды, также выше, чем у кальция, и держится около 1 мг-экв. (против следов у кальция).

В итоге различного поведения кальция и магния содовая вода при осолонении проходит через три последовательных стадии: начальную, когда в ней кальций преобладает над магнием; промежуточную, гораздо более длительную стадию, когда магний резко преобладает над кальцием, но последний присутствует еще в уловимых количествах, и заключительную стадию (самую длительную), когда в воде присутствует в очень небольших количествах практически только магний, к которому подмешиваются не всегда аналитически уловимые следы кальция.

Описанное поведение щелочноземельных металлов означает, что при прогрессирующем осолонении содовых водоемов уже очень скоро (примерно с 1%) наступает момент, когда они «изгоняются» из состава раствора; с соленостей же около 3—4% содовая вода оказывается запрещенной для Ca («следы») или лишь в ничтожной степени «разрешенной» для магния (в пределах $\sim$ 1 мг-экв./л). Единственной практически формой карбонатов в водоемах этого типа становится сода, причем при малой минерализации она существует в бикарбонатной форме, с увеличением же концентрации все больше переходит в монокарбонатную форму.

Нетрудно видеть, что описанная эволюция карбонатного режима содовой воды по мере ее концентрирования совершенно отвечает неодинаковым растворимостям $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2CO_3, а также общим законам карбонатных равновесий, описанным выше (часть первая, глава I) (подавление более растворимым карбонатным компонентом менее растворимого; переход от бикарбонатной формы существования к монокарбонатной при возрастании минерализации).

Что касается остальных солевых компонентов содовых озер, то ими, при указанном выше поведении Ca и Mg, могут быть, очевидно, лишь NaCl и Na_2SO_4 в различных количественных соотношениях друг с другом. При преобладании Na_2SO_4 говорят о содово-сульфатных водах, при преобладании NaCl — о содово-хлоридных.

Из изложенного явственно выступают две характерные черты гидрохимии содовых озер, все резче выявляющиеся по мере их осолонения. Одной является исключительно простой солевой состав воды, сводящийся к комбинации Na_2CO_3, Na_2SO_4 и NaCl со следами $Ca^{\cdot\cdot}$ и ничтожным содержанием $Mg^{\cdot\cdot}$. Так как роль соды в составе содовой воды может сильно варьировать, принято в дополнение к обычным ионным определениям ($CO_3^{\prime\prime}$, $Cl^{\prime}$, $SO_4^{\prime\prime}$) вводить еще так называемый содовый коэффициент, представляющий собой отношение Na_2CO_3 к сумме остальных солей: $\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4 + NaCl}$.

Пользуясь этим коэффициентом в ряду последовательно осолоняющихся озер, можно при первых стадиях осолонения (до садки Na_2CO_3

или Na_2SO_4) получить ясное представление о том, является ли данная вода простым результатом осолонения какой-то определенной исходной, или же в формировании солевого состава конечного раствора помимо исходной воды принимала участие еще подтекающая в конечный водоем вода иного состава. В первом случае содовый коэффициент во всех промежуточных звеньях и в конечном растворе будет одним и тем же (в пределах аналитических погрешностей), во втором покажет более или менее крупные отклонения от исходного коэффициента. Второй характерной чертою содовых вод, выступающей при их осолонении, является ярко выраженный процесс химического осаждения карбонатов $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Действительно, все поверхностные и грунтовые воды содержат $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в значительных количествах: углекислый кальций до 2,5—3,00 мг-экв., углекислый магний до 1—1,5 мг-экв. и выше. Между тем даже слабо минерализованные содовые воды ($S = 1—2\%$) практически запрещены для $Ca^{\cdot\cdot}$ и очень мало доступны для $Mg^{\cdot\cdot}$. Отсюда, при подтоке поверхностных и грунтовых вод в содовое озеро неизбежно должна итти массовая химическая садка $CaCO_3$ и частью $MgCO_3$. Содовые озера — это как бы специально изготовленные природой сосуды для массового накопления именно химически осажденных карбонатов кальция и магния. Тем интереснее расшифровка того, как, где и в какой минералогической форме идет здесь садка карбонатов и какие другие химически осажденные вещества ассоциируются здесь с карбонатами Ca и Mg?

Решить эти вопросы удается на анализе образцов осадков озер Кулундинской степи.

2. Карбонатный парагенезис в осадках озер Танатарской группы

Общие данные об озерах Танатарской группы имеются в ряде работ, в том числе в трудах Кулундинской экспедиции СОПС Академии Наук СССР, работавшей в Кулундинской степи в начале 30-х годов. Поэтому я не буду останавливаться здесь на физико-географической характеристике названных водоемов, а отмечу лишь, что Танатарские озера, подобно основной массе прочих Кулундинских озер, представляют собой цепочку водоемов, связанных общим водотоком и как бы нанизанных на него. Первым членом цепочки, еще совсем пресноводным, является оз. Рублево, за ним следует слегка более минерализованное оз. Демкино, а затем все более осолоняющиеся озера Танатар IV, V и т. д. до Танатара I.

В гидрохимии всей этой цепочки водоемов бросается в глаза изумительное постоянство содового коэффициента во всей системе. Начиная от верховья цепочки (оз. Рублево) и до крайнего звена в Танатаре I и его заливе А,— при изменениях солености от 0,2% до 30—35% содовый коэффициент держится на уровне 50—52% ($\pm 2\%$).

Вся система Танатарских озер оказывается единым замкнутым целым: здесь в разных озерах проходит разные ступени концентрирования одна и та же вода; заметной гибридизации ее посторонними водами иного состава не происходит. В этом огромное преимущество группы Танатарских озер. Исследуя их илы, мы находимся в идеальных условиях, по существу идентичных с лабораторными, когда в разных сосудах происходит, с остановкой на разных ступенях, выпаривание одного и того же исходного раствора.

Чтобы получить представление о возникающих при этом кальциево-магниевых минералах, были поставлены сборы осадков в оз. Рублево, Демкине, Танатаре IV, Танатаре V и Танатаре III, т. е. практически почти во всем диапазоне соленостей содовых озер. Осадки оз. Рублева (2 обр.)

взяты из центральной части озера и представляют собой светлые карбонатные, с кислотой вскипающие илы желтоватой, а иногда и красноватой (от бактерий) окраски. Последняя характерна для образцов более глубоких слоев ила. Характерную особенность рублевских илов составляет то, что при размучивании их в озерной воде они почти не дают мути, а распадаются на мелкие комочки и быстро падают на дно. Красные образцы слегка пахнут сероводородом.

В оз. Танатар IV образец взят недалеко от берега, из области светлосерых, сильно карбонатных, слегка песчанистых илов. Оз. Танатар V в период работы (осень 1945 г.) пересыхало нацело, и потому имелась возможность сделать два поперечных пересечения его и собрать образцы в 10 точках, частью из поверхностного слоя, частью из более глубоких горизонтов; из исследованных 12 образцов 2 представляют собой серые среднезернистые карбонатные пески, остальные — песчанистые карбонатные илы и тонкие карбонатные илы.

Оз. Танатар III в 1945 г. также было сухо, благодаря искусственному перегораживанию дамбой и перекачке из него воды в Танатар I, и потому на нем сделаны 2 пересечения и собраны образцы в 14 точках. Пять из них представляют собой пески, 4 — илистые пески и 5 — карбонатные илы, в той или иной степени песчанистые. Илистые пески и илы в свежем состоянии были окрашены иногда в явственно видимый зеленовато-серый цвет, иногда в явственно красноватый, что объясняется, вероятно, присутствием в них неразложившихся водорослей.

В силу чрезвычайной тонкозернистости карбонатного и глинистого минерала осадков содовых озер (диаметр зерна около 1—2 μ) расшифровка карбонатного парагенезиса их представила значительные трудности и стала возможной лишь благодаря комплексному применению рационального химического анализа, оптики и рентгена. Термический анализ, столь эффективный в других случаях, при сочетании минералов, свойственном содовым озерам, к сожалению, дал очень неясные результаты, что еще будет упомянуто в своем месте.

Чтобы упростить истолкование химических анализов, последовательность обработки материала была принята следующая. Все образцы подвергались предварительной отмывке от хлоридов, сульфатов и Na_2CO_3. Отмывка от хлоридов устанавливалась реакцией с $AgNO_3$, от сульфатов — реакцией с $BaCl_2$, от Na_2CO_3 по почти полному исчезновению солевого остатка при выпаривании на часовом стеклышке 3 капель фильтрата. Эта проба, конечно, не может считаться абсолютно достоверной на чистоту отмывки. Но, как показало определение Na_2O в нескольких солянокислых вытяжках, практически достигалась большая чистота образца от соды, поскольку Na_2O получалась в количествах от 0,2 до 0,4%; при этом возможно, что часть Na, если не весь он, происходит за счет поглощенного Na, а также некоторого разрушения соляной кислотой алюмосиликатов, а не соды. Нужно сказать, что сама процедура отмывки образцов содовых озер от растворимых натриевых солей представляет чрезвычайно трудоемкую работу, которая растягивалась в некоторых случаях на 2—2,5 месяца. Размученные илы образовывали устойчивую муть, которая забивала фильтры и едва-едва пропускала воду, чего доселе в практике лаборатории сравнительной литологии не наблюдалось с осадками ни одного из многочисленных изучавшихся ею водоемов.

Отмытые от растворимых солей образцы далее подверглись солянокислотной обработке, по методике, описанной Э. С. Залманзон (1945). Солянокислая вытяжка анализировалась на CaO, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, в нерастворимом остатке, обработанном 5%-ной содой определялась SiO_2. Из отдельных навесок определялись, кроме того, CO_2, C (на аппарате Кнопа) и кристаллизационная вода. Химические исследования по этой

программе были выполнены Е. С. Шишовой и А. Н. Разживиной. Одновременно часть исходного, отмытого от соды, SO_4'' и Cl' материала подвергалась термоанализу, выполненному частью в лаборатории экспериментальной петрографии Института геологических наук, частью в лаборатории сравнительной литологии ИГН (Д. А. Виталь).

Полученные химические материалы сведены в табл. 77, а 2 типичные термограммы изображены на фиг. 96.

При истолковании этих данных мы исходили, прежде всего, из оптических определений, выполненных М. Г. Барковской и частью мною на порошковых препаратах. Они показали, что в илах содовых озер всегда присутствуют кальцит и доломит, причем имеют форму ромбоэдров и удлиненных игольчатых кристаллов с прямым погасанием и отрицательным удлинением. В илах оз. Рублева преобладающую массу составляет кальцит, частью с нормальным Ng = 1,658, частью с аномальным около 1,64. Доломит устанавливается, главным образом, среди более крупных изометричных зерен. Совершенно тот же парагенезис обнаружен и во всех образцах танатарских илов, причем иногда присутствует лишь доломит, без уловимых признаков кальцита (обр. 153, Танатар). У некоторых зерен Ng оказывается $>1{,}680$, но $< 1{,}70$, что указывает, повидимому, на принадлежность этих зерен железистым разностям доломита. Магнезит с полной достоверностью не констатирован нигде. Точно так же не найдено ясных указаний и на наличие основных солей углекислого магния. Не исключено, впрочем, что, пребывая в аморфном состоянии, эти соли скрываются в общей массе тончайше раздробленного глинистого материала и не были узнаны.

Наличие доломита в составе карбонатов было подтверждено и рентгеновским анализом для специально отмученной для этого фракции $<0{,}01$ мм из двух образцов: одного из оз. Рублево, второго из оз. Танатар V. В обоих случаях на рентгенограмме были видны большинство характерных линий доломита.

Основываясь на этих данных, весь CaO при пересчетах анализов связывался с CO_2 в кальцитовую молекулу, а остаточная CO_2 относилась к MgO и связывалась в $MgCO_3$. По количеству $MgCO_3$ затем вычислялось содержание доломита, а избыток $CaCO_3$ относился к кальциту. После всех этих пересчетов неизменно оставалось очень большое количество MgO, которое обычно либо было равно карбонатному магнию, либо даже превышало его в 2—3 и более раз и измерялось 3—10% MgO. Поскольку в анализах всегда имелась Al_2O_3 и большое количество силикатной SiO_2, естественно было думать, что в состав осадка входят также силикаты или алюмосиликаты магния, а может быть и какие-либо другие алюмосиликаты. И макро- и микроскопические наблюдения согласно показали обилие в осадке слюдистого серицитоподобного минерала. На термокривых также всегда виден ярко выраженный экзотермический пик в одних случаях около 980—990°, в других около 1000° С. Он является характерным признаком для минералов типа гидрослюд. Поэтому при пересчетах Al_2O_3 относился к SiO_2 и рассчитывался на гидрослюду. Поскольку в данном случае этот минерал несомненно терригенного происхождения и возник за счет выветривания полевых шпатов, в изобилии встречающихся в песчаных накоплениях, окружающих Танатарские озера, он не включался в состав аутигенных минералов и в таблице опущен. По выключении SiO_2, отвечающей гидрослюде, все же остается, как видно на диаграмме (фиг. 95), еще очень много силикатной SiO_2, которую приходится связывать, очевидно, с магнием в какой-то магнезиальный силикат типа сепиолита или керолита. Точная минералогическая природа этого силиката по термограммам определена не может быть в силу изменчивости термографической характеристики представителей этих магнезиальных

Таблица 77

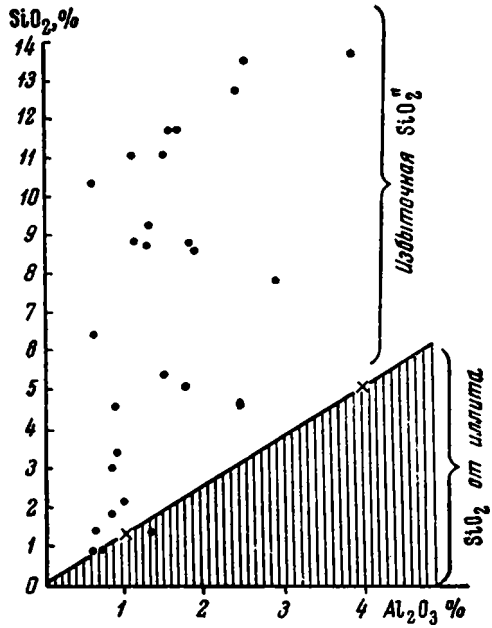
Состав солянокислых вытяжек из осадков озер Танатарской группы, в %

Осадок и место его взятия	Минеральный нерастворимый остаток	R_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2 силикат	CO_2	H_2O^+	С органический
Оз. Рублево												
Обр. III, карбонатный ил	13,74	—	0,18	1,27	24,60	17,61	—	—	8,60	27,12	6,13	—
» IV » »	12,67	—	0,18	1,09	27,10	13,37	—	—	9,0	24,67	6,40	—
Оз. Танатар IV												
Карбонатный ил	43,40	—	0,27	1,74	13,48	14,22	—	—	5,00	18,18	5,03	—
Оз. Танатар V												
Обр. 151, карбонатный ил	39,09	—	0,34	1,61	11,82	15,33	—	—	11,76	17,25	5,27	—
» 152, ил	23,68	—	0,75	1,50	11,60	15,06	—	—	11,03	25,80	4,33	—
» 154, песок	88,49	—	0,38	0,97	2,46	2,70	0,21	0,18	2,17	2,87	1,28	0,38
» 156 »	96,12	—	0,43	0,69	0,55	0,65	0,28	0,17	1,39	0,67	0,55	0,09
» 160, ил	26,77	—	0,44	2,53	15,67	17,86	0,41	0,62	13,48	22,48	7,13	5,31
» 162, песок	94,20	—	1,00	0,71	0,18	0,58	—	—	0,82	—	0,92	—
» 163, ил	37,66	—	0,41	1,15	12,92	14,80	0,27	0,19	8,87	17,15	6,64	4,18
» 164 »	73,18	—	0,24	0,65	5,46	8,16	0,21	0,08	6,39	7,70	3,34	1,15
» 161 »	44,96	—	0,45	1,77	12,11	14,63	—	—	8,53	11,54	4,23	—
» 153 »	28,98	—	0,79	1,61	10,96	14,79	—	—	11,61	19,02	4,64	—
» 165, песчаный ил	80,17	—	0,28	0,82	4,11	5,44	0,44	0,07	2,11	6,02	5,58	0,45

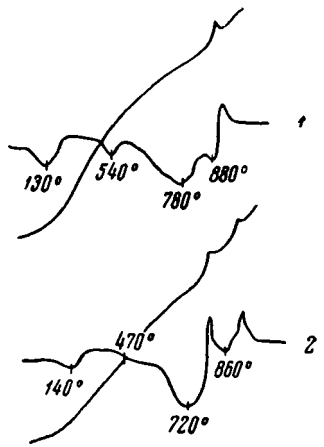
Таблица 77 (продолжение)

Осадок и место его взятия	Минеральный нерастворимый остаток	R_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SiO_2 силикат	CO_2	H_2O+	С органический
Обр. 159, ил	51,27	—	0,74	2,40	6,85	15,44	0,47	0,09	11,60	13,54	5,58	1,50
» 158 »	36,25	—	0,51	0,65	13,64	17,15	0,44	0,19	10,34	19,03	7,10	2,32
» 155 »	49,81	1,55	—	—	10,31	13,85	—	—	11,63	16,36	—	—
Оз. Танатар III												
Обр. 126, карбонатный ил	77,98	2,35	—	—	2,43	9,2	—	—	8,29	3,73	—	—
» 122 » »	57,83	2,22	—	—	5,59	11,53	—	—	11,63	11,30	—	—
» 123, песок	96,64	1,08	—	—	0,20	0,65	—	—	2,04	0,08	—	—
» 124 »	93,10	—	0,63	1,35	0,42	1,98	0,26	0,15	1,73	0,51	1,17	0,14
» 125 »	88,76	—	0,63	0,65	1,03	0,69	—	—	0,80	0,59	0,68	—
» 114 »	78,62	—	1,05	0,88	1,65	3,50	—	—	4,32	2,66	2,41	—
» 115 »	93,25	1,65	—	—	0,86	1,97	—	—	2,71	0,64	—	—
» 116, илистый песок	69,09	—	0,60	0,92	0,91	3,17	—	—	3,30	0,82	1,53	—
» 117 » »	88,43	1,52	—	—	1,19	4,76	—	—	5,75	1,66	—	—
» 118 » »	69,89	—	0,37	1,51	1,34	4,80	—	—	5,26	1,60	2,13	—
» 119 » »	91,50	—	0,57	0,85	0,63	2,99	0,28	0,01	3,01	0,75	1,37	0,39
» 119А, карбонатный ил	45,45	—	0,88	3,79	7,61	16,80	0,25	0,11	13,50	11,56	7,74	5,07
» 121 » »	67,47	—	0,59	2,89	4,12	12,08	0,21	0,20	7,73	5,61	5,33	1,02
» 120 » »	67,06	—	0,78	1,32	1,97	6,26	—	—	9,25	3,46	3,89	—

групп. Но наличие магнезиальных силикатов вообще по термограммам несомненно (фиг. 96). На это указывают: во-первых, экзотермический пик у 820—850°, характерный для некоторых разностей сепиолита; во-вторых, эндотермическая петля при 720—790°, предшествующая эндотермическому пику и характерная для некоторых сепиолитов и для керолита (Гинзбург, 1946). Нужно иметь в виду, что этот эндотермический эффект, очевидно, суммируется с близко расположенным эндотермическим эффектом доломита, образуя то довольно сложную явно интерференционную кривую,



Фиг. 95. Соотношения Al_2O_3 и SiO_2 (силикатной) в солянокислой вытяжке из осадков содовых озер.



Фиг. 96. Термограммы осадков озер Танатарской группы.

1 — оз. Рублево, обр. II, фракция < 0,01 мм; *2* — оз. Танатар V, обр. 152, фракция < 0,01 мм.

то более плавную петлю. При неопределенности точной минералогической природы магнезиального силиката расчет SiO_2 всегда условно велся порознь и на сепиолит и на керолит, причем полученные количества магнезиальных силикатов составляли от 3—4 до 22—24% от всего осадка, т. е. величину, достаточно ощутимую.

Вместе с магнезиальным силикатом уходит вся силикатная SiO_2, но с магнием дело обстоит сложнее. В трех-четырех случаях MgO почти точно покрывает наличную силикатную SiO_2, но в большинстве случаев остается либо значительный остаток порядка 1,5—2,5% (и выше — до 5%), либо, напротив, окиси магния нехватает для насыщения всей SiO_2 также примерно 1,5—2,0%. Происхождение таких неувязок не совсем ясно. Повидимому, в основном их следует отнести за счет неточностей анализа. Но не исключено, что в некоторых случаях имеется избыточная гидроокись магния в виде брусита (?). В термограммах иногда действительно имеются следы бруситовой остановки (410—430°), но неясные, расплывчатые.

Итак, показаниями оптического, химического, рентгеновского и частью термического исследований устанавливается, что в илах содовых Танатарских озер в качестве аутигенных минералов присутствуют кальцит,

Таблица 78

Минералогический состав аутигенной части осадков в озерах Танатарской группы, в %

Осадок и место его взятия	$\frac{CaO}{MgO}$ в весовых единицах	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Минералы карбонатные				Магнезиальные силикаты: сепиолит (первая цифра) — кероли́т (вторая цифра)	Избыток (+) MgO или недостаток (—) его
				кальцит	доломит	избыточный $MgCO_3$	% доломитности карбонатов		
Оз. Рублево									
Обр. III, карбонатный ил	1,40	43,91	14,72	26,25	32,38	—	55	11,53—16,64	+4,41
» IV » »	2,03	49,38	5,57	42,70	12,25	—	22	12,51—17,98	+4,62
Оз. Танатар IV									
Карбонатный ил	0,94	24,04	14,34	6,84	31,54	—	82	4,69—6,74	+4,26
Оз. Танатар V									
Обр. 151, карбонатный ил	0,77	21,10	15,05	3,06	33,11	—	91	15,92—22,91	+0,32
» 152 » »	0,77	20,70	31,50?	—	38,08	14,12	100	?	—
» 154, песок	0,91	4,38	1,82	2,16	4,04	—	65	1,64—2,36	+1,03
» 156 »	0,85	0,98	0,46	0,33	1,01	—	76	0,85—1,22	+0,01
» 160, ил	0,87	27,97	8,53	17,70	18,76	—	51	16,84—23,26	+0,32
» 162, песок	0,31	Нет	Нет	—	—	—	—	—	+0,58
» 163, ил	0,87	23,06	13,46	6,91	29,61	—	81	12,15—17,50	+2,45
» 164 »	0,66	9,76	8,22	—	17,96	—	100	9,13—13,14	—0,23
» 161 »	0,83	14,63	9,63	3,08	21,18	—	90	10,33—14,87	+2,47
» 153 »	0,74	19,52	19,70	—	35,92	3,31	100	15,6 —22,46	—2,23

Таблица 78 (продолжение)

Осадок и место его взятия	$\frac{CaO}{MgO}$ в весовых единицах	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Минералы карбонатные				Магнезиальные силикаты: сепиолит (первая цифра) — кероли́т (вторая цифра)	Избыток (+) MgO или недостаток (—) его
				кальцит	доломит	избыточный $MgCO_3$	% доломитности карбонатов		
Обр. 165, песчаный ил	0,76	7,33	5,36	0,90	11,79	—	94	1,97— 2,80	+1,92
» 159 » »	0,44	12,22	15,66	—	22,48	5,40	100	14,03—20,20	+1,11
» 155 » »	0,74	18,40	15,85	—	33,85	0,40	100	3,78— 5,44	+5,01
» 158 » »	0,80	24,34	15,96	5,19	35,11	—	87	15,61—21,48	+1,89
Ов. Танатар III									
Обр. 126, карбонатный ил	0,26	4,33	3,51	0,12	7,72	—	100	12,16—17,41	+1,62
» 122 » »	0,48	9,97	13,28	—	18,34	4,91	100	15,87—22,84	—2,56
» 123, песок	0,31	0,36	Нет	0,36	—	—	—	1,64—2,36	—0,46
» 124 »	0,21	0,75	0,34	0,33	0,75	—	70	Нет	+1,82
» 125 »	1,5(?)	1,33	Нет	1,33	—	—	—	»	+0,69
» 114 »	0,47	2,94	2,59	0,10	5,43	—	100	5,58—8,93	—2,06
» 115 »	0,44	1,53	Нет	1,53	—	—	—	2,46—3,54	+0,77
» 116, илистый песок	0,30	1,61	0,21	1,36	0,46	—	24	3,46—4,98	+1,34
» 117 » »	0,25	2,12	1,92	—	3,90	0,14	100	7,34—10,57	—
» 118 » »	0,28	2,38	1,05	1,11	2,33	—	68	5,49—7,92	+0,72
» 119 » »	0,21	1,12	0,56	0,45	1,23	—	73	3,28—4,72	+1,00
» 119А, карбонатный ил	0,50	13,58	10,65	0,80	23,40	—	97	16,15—23,25	+3,86
» 121 » »	0,34	17,35	4,56	11,86	10,03	—	46	6,82—9,82	+6,57
» 120 » »	0,31	3,51	3,62	—	6,46	0,68	100	12,41—17,87	—1,53

доломит, магнезиальные силикаты типа сепиолит-керолит и, возможно, брусит (?). Такой состав карбонатного парагенезиса в осадках содовых озер констатируется, насколько мне известно, впервые и представляет большой интерес, особенно в сравнении с карбонатными парагенезисами в других карбонатных ветвях.

Проследим теперь за изменениями в соотношениях минеральных видов при переходе от слабоминерализованных водоемов к бассейнам высокой солености. Табл. 78 дает для этого необходимый материал.

Первое, что отмечается, это заметное общее уменьшение интенсивности хемогенного процесса в кальций-магниевой системе по мере осолонения содовой воды. Достаточно сравнивать осадки одинакового петрографического типа, например илы. Было бы существенно подтвердить это наблюдение, сделанное по процентным данным, либо методом абсолютных масс, либо методом баланса вноса в каждое озеро химически растворенных веществ. К сожалению, ни того, ни другого сделать пока по имеющимся материалам нельзя, почему и сам вывод о затухании садки кальциево-магниевых хемогенных минералов в процессе осолонения содовых озер нужно рассматривать пока как предварительный, требующий дальнейшего уточнения. Но, вообще говоря, он хорошо гармонирует с тем обстоятельством, что в системе Танатарских озер идет, в основном, прогрессивное выпаривание одной и той же воды, поступающей с верховья, при слабом дополнении ее грунтовой водой из окружающих озера песчаных пространств.

Далее необходимо отметить резкое изменение коэффициента $\frac{CaO}{MgO}$ осадка в ряду от пресных озер ко все более минерализованным (см. табл. 79).

В оз. Рублеве этот коэффициент равен 1,40—2,03; у Танатара IV — 0,94; у Танатара V — 0,91—0,31, в среднем же (из 13 анализов) — 0,79; у Танатара III — 0,31—0,50, в среднем — 0,34. Таким образом, по мере осолонения содовых озер, в составе парагенезиса его аутигенных минералов значение кальциевых солей падает, роль же магнезиальных соединений резко возрастает. И если в начальные моменты эволюции, при малых соленостях содовой воды, кальциевые соли являются господствующими и подавляют магнезиальные минералы, то очень скоро, при средних соленостях, устанавливается преобладание магнезиального комплекса, а при высокой минерализации рапы магнезиальные соединения подавляют кальциевые.

Еще отчетливее видно это при оперировании средними величинами аутигенных минералов, полученными на основании данных табл. 78 и сопоставленными в табл. 79.

Как видим, в начальной стадии осолонения, отвечающей 0,2—0,3% (оз. Рублево), преобладающим химическим минералом является кальцит; доломит и магнезиальные силикаты ему значительно уступают. Но уже в оз. Танатар IV, при соленостях около 1%, кальцит становится совершенно подчиненным минералом, господствуют же доломит и магнезиальные силикаты. При дальнейшем осолонении содовой воды парагенезис аутигенных минералов состоит практически из доломита и силикатов магния типа сепиолит-керолит; кальцит же подмешивается в качестве ничтожной примеси.

Третья особенность парагенезиса аутигенных минералов содовых озер заключается в том, что разные фации одного и того же бассейна обладают заметно неодинаковым набором минералов. Особенно отчетливо видно это на примере оз. Танатар III (табл. 80).

Из цифр следует, что по мере измельчения осадка происходит все более значительное обогащение его аутигенными минералами вообще. При этом,

Таблица 79

Основные показатели химического осадкообразования в содовых озерах, в %

Озера	Кальцит	Доломит	% доломитности	Силикаты Mg	$\frac{CaO}{MgO}$
Рублево	34,47 1	22,31 0,65	38,5 —	12,02— 17,31 0,35—0,49	1,72
Танатар IV	6,84 1	31,54 4,6	82 —	4,69—6,74 0,69—0,99	0,94
Танатар V	3,3 1	23,9 7,2	87 —	7,47— 10,75 2,26—3,25	0,74
Танатар III	0,13 1	14 107	100 —	12,68 — 18,37 97 — 139,70	0,34

Таблица 80

Связь состава аутигенных минералов с гранулометрическим типом осадков у оз. Танатар III

Осадки	$CaCO_3$	Доломит	% доломитности	Силикаты Mg	Число проб
Пески	0,73	1,24	63	2,65— 3,81	5
Илистые пески	0,97	1,98	66	4,89— 7,04	4
Карбонатные илы	0,13	14	100	12,68—18,37	4

однако, кальцит тяготеет к более прибрежным и грубозернистым осадкам, доломит же, а особенно магнезиальные силикаты — к тонкозернистым илам, расположенным в центре озера. Единственное исключение составляет ст. 121, у которой содержание кальцита аномально велико и почти равно доломиту. Объясняется эта аномалия, вероятно, тем, что ст. 121 находится у берега озера и вместе с пылью в нее заносится с берега много $CaCO_3$, выдуваемого из песков побережья. Некоторое обогащение кальцитом песчаных осадков сравнительно с илистыми видно и на ст. 154, 156 оз. Танатар V, отличающихся одновременно низким содержанием магниевых силикатов. Все это близко напоминает закономерности разноса хемогенного $CaCO_3$ у слабоминерализованных озер засушливой полосы, описанные в предыдущей главе, но только у содовых озер эта закономерность относится к доломиту и магнезиальным силикатам.

Нетрудно видеть, что отмеченные особенности химического осадконакопления прекрасно согласуются с картиной эволюции карбонатного режима в самой содовой ране. В частности, убывание отношения CaO/MgO и возрастание массы магнезиальных минералов в осадке прямо отвечают резкому падению концентрации Ca в ране и преобладанию в ней Mg.

При всем несомненном качественном сходстве процессов, происходящих в ране содовых озер и в их осадках, количественные соотношения

CaO : MgO в обоих случаях неодинаковы. Опираясь на диаграмму карбонатного режима содовой рапы (фиг. 94), следовало бы ожидать, что соединения углекислого кальция в осадках средне- и высокоминерализованных озер будут находиться лишь в следах, в виде ничтожной примеси, а CaO:MgO будет около 0,1 и меньше того. На деле, кальциевые соединения составляют от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{4}$ аутигенных минералов, а CaO : MgO в среднем 0,34. Иными словами, налицо несомненное некоторое избыточное обогащение содовых озер $CaCO_3$.

Причины его открываются без труда. По диаграмме карбонатного режима (фиг. 94) можно было бы умозаключить о соотношениях CaO : MgO в осадках лишь в том случае, если бы рапа всех более минерализованных озер получалась бы т о л ь к о испарением рапы низших стадий минерализации. Танатарские озера, как указывалось выше, чрезвычайно близко подошли к реализации этих условий, но не целиком, ибо кроме воды, стекающей с верховьев, вдоль р. Рублевой и от одного озера к другому, они получают в некоторой мере и грунтовое питание. На это указывает тот факт, что по мере приближения к озерам гидроизогипсы понижаются, создавая уклон в сторону озера. Поскольку это грунтовое питание лишь ничтожно влияет на величину содового коэффициента, роль его в общем гидрологическом балансе озер весьма второстепенна. Но на карбонатном парагенезисе осадков этот подток сказывается отчетливее, что определяется содержанием в грунтовой воде Ca. На основании 25 анализов верхних горизонтов грунтовой воды, вскрытой почвенными шурфами, сделанными Е. Н. Ивановой (1935), получается, что средняя концентрация Ca составляет 1,63 мг-экв., а Mg — 1,05 мг-экв. Кальций в грунтовых водах, как видим, находится в количествах, далеко превышающих «разрешенное» содержание его в сильно минерализованной содовой воде, тогда как $Mg^{"}$ находится в среднем как раз на «разрешенном» уровне. Это обстоятельство определяет их совершенно разную судьбу. Магний, приносимый грунтовой водой в озера, так сказать, органически включается в растворы озерной воды, не пересыщая их; поэтому магний грунтовых вод на стыке их с рапой не садится тотчас же, а осаждается медленно под влиянием общего хода испарения озерной рапы и паралелльно с этим испарением. Кальций же, напротив, попадая в исключительно неблагоприятную для него среду, почти нацело (т. е. до «разрешенного» минимума) выпадает уже в области высачивания грунтовых вод, т. е. у побережий. При этом, благодаря чрезвычайной мелководности озер и постоянному взмучиванию их до дна, большая часть химически выпавшего $CaCO_3$ не удерживается в прибрежной части, а сбрасывается в центральные участки озер, о б у с л о в л и в а я з д е с ь п о я в л е н и е и з б ы т о ч н ы х с о д е р ж а н и й $CaCO_3$ в в и д е к а л ь ц и т а и в с о с т а в е д о л о м и т а. Удержавшаяся же в прибрежье часть $CaCO_3$ способствует образованию здесь участков «белых глин», т. е. мергелей, выходящих кое-где вдоль северных заливов Танатара I. Это, очевидно, прямой аналог «альма» немецких и датских озер, описанных в главе III (настоящей части).

Разъяснение механизма, обусловливающего появление значительных масс кальцийсодержащих минералов в таких содовых озерах, рапа которых практически лишена Ca, вскрывает чрезвычайно любопытные и тонкие детали в общем ходе химического осадконакопления. Отчетливо видно существенное значение для формирования парагенезисов аутигенных минералов механического разноса движениями воды химически осажденной твердой фазы вещества. Здесь еще нагляднее повторяется ситуация, которую мы видели выше в морях и крупных озерах со слабосоленой водой.

3. Параллели из других содовых озер

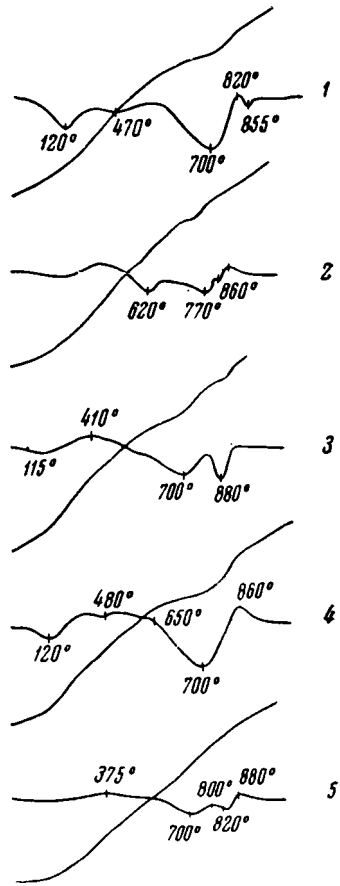
Получив схему карбонатообразовательного процесса в содовых озерах на примере Танатарской системы, естественно проверить наметившиеся закономерности на других водоемах. Для этой цели были подобраны три серии озер с таким расчетом, чтобы в каждой серии были представлены (как и в Танатарской группе) и слабо- и сильноминерализованные озера и чтобы, по возможности, между озерами существовала более или менее отчетливая генетическая связь. И то и другое удалось удовлетворить лишь отчасти, а не целиком. Первая группа состоит из озер Петуховских, причем оз. Рыбное — пресное (в нем водятся караси), Большое Петуховское имеет соленость около 2—3% и питается водой, стекающей из оз. Рыбного. Таким образом, в первой группе имеются аналоги ранних стадий осолонения содовых озер. Вторая группа представлена четырьмя озерами Соляноозерной степи — Кривым, Топ-Карагаем, Конюховским и Иодным. Все они составляют цепочку водоемов, следующих один за другим и связанных либо поверхностным стоком воды (весною), либо стоком подземным, образуя систему озер р. Бакланихи. Нужно, впрочем, иметь в виду, что отчетливая связь имеется только между первыми тремя из вышеназванных озер. Оз. Иодное стоит в этой системе особняком и в его питании, наряду с поступлением воды из реки Бакланихи, большую роль играет также сток грунтовых вод из боровых песков, примыкающих к озеру с юго-востока. Вдоль юго-восточного и южного побережий здесь непрерывной полосой идет узкое заболоченное пространство, частично заросшее камышом и указывающее на сплошной пластовый выход пресных вод. Минерализация оз. Кривого, Топ-Карагая и Конюховского в 1931 г. была ничтожна: 0,47—0,66%, оз. Иодного 10,00—19,46%. В 1945 г., при посещении мною Соляноозерной степи, три первых озера из-за исключительно засушливого лета нацело пересохли, а выпавшую при этом соду ветер переносил с места на место в виде снежно-белых пыльных смерчей. Оз. Иодное сохраняло тонкую пленку рапы, но садило соль и, стало быть, имело соленость свыше 25%. Из этих данных видно, что режим оз. Кривого, Топ-Карагая и Конюховского изменчив и зависит от дождливости года. Но в норме эти озера все же следует рассматривать как слабоминерализованные, как представителей начальных стадий осолонения содовых озер. Озеро же Иодное несомненно относится к категории устойчиво сильноминерализованных и представляет средние и, может быть даже, конечные стадии эволюции содовых озер. В третьей группе содовых озер объединены три несвязанных друг с другом объекта: оз. Жирное, пресное — в нем живет рыба; оз. Чукулдук с соленостью в 3,5% (в 1931 г.) и оз. Донголек с соленостью в 28,5%.

Не имея возможности обработать химически осадки этих озер с той же подробностью, что осадки озер Танатарских, мы ограничились только теми определениями, какие нужны были для получения коэффициента CaO:MgO в солянокислой вытяжке и цифры некарбонатного MgO, так как именно эти две величины очень показательны для содовых озер. Одновременно для всех образцов были сделаны термограммы (Д. А. Виталь).

Все эти данные сведены в табл. 81 и на фиг. 97.

Изучение их показывает следующие любопытные соотношения. В группе Петуховских озер осадки пресного Рыбного озера дают высокий коэффициент CaO : MgO = 5,61; илы Б. Петуховского озера, более соленого — значительно более низкое соотношение, равное 0,60. В обоих случаях много некарбонатного MgO (от 1,66 до 3,87%) и он составляет от 60 до 75% всего MgO вообще. В третьей группе падение коэффициента CaO : MgO при осолонении озер выражено чрезвычайно отчетливо, причем в каждом образце (исключая соли Донголека) некарбонатного магния очень много и он

составляет главную массу MgO в солянокислой вытяжке вообще. В содовых озерах Соляноозерной степи картина несколько осложняется. В осадках озер Кривого, Топ-Карагая и Конюховского коэффициент CaO : MgO колеблется от 0,9 до 5,0, составляя в среднем 2,1, что достаточно хорошо согласуется с прочими группами. У сильно соленого оз. Иодного этот же коэффициент варьирует от 0,92 до 2,41, составляя в среднем 1,54. Как видим, и в этой группе по мере осолонения коэффициент CaO : MgO падает, но весьма ослабленно, так что кальциевые соли продолжают преобладать над магниевыми. Причина этого, как нам кажется, заключается в том, что оз. Иодное, как указано выше, питается не только (и может быть не столько) водой, стекающей по р. Бакланихе и уже успевшей потерять в оз. Кривом и других часть своего кальция, сколько грунтовыми водами, стекающими вдоль юго-восточного берега его с залесенных (боровых) песков. Эти же грунтовые воды, подобно водам, стекающим с песков в Танатарские озера, обогащены кальцием до 1,5—2 мг-экв. и потому, естественно, обогащают озерные илы $CaCO_3$. К тому же сами образцы собирались в прибрежной полосе, где влияние садки кальцита из вытекающих в озеро грунтовых вод должно быть наибольшим. В свете сказанного ненормально высокое отношение CaO : MgO в осадках оз. Иодного становится совершенно понятным и оно по существу не противоречит закономерности, существующей в обычных условиях, а подтверждает ее. Что касается некарбонатного MgO, то в осадках оз. Иодного содержание его колеблется обычно в пределах 2—5%, но поднимается иногда до 6—10%. Нужно иметь в виду к тому же, что образцы оз. Иодного, анализированные в лаборатории Института горно-химического сырья в г. Люберцах, были отмыты от Na_2CO_3, повидимому, недостаточно, как это можно судить по сохранившимся следам SO''_4, а сода отмывается хуже сульфата натрия. Наличие Na_2CO_3 повышало содержание CO_2 в анализе, а это вело при пересчете к завышению количества $MgCO_3$ и занижению масс некарбонатного магния. Иными словами, в осадках оз. Иодного некарбонатного магния, вероятно, больше, чем это можно видеть в таблице.



Фиг. 97. Термограммы илистых осадков содовых озер Соляноозерной степи.

1 — оз. Иодное, обр. 23; *2* — оз. Иодное, обр. 113; *3* — оз. Конюховское, обр. 244; *4* — оз. Кривое, обр. 255; *5* — оз. Кривое, обр. 261.

В итоге следует признать, что в контрольных группах содовых озер упрощенный анализ солянокислой вытяжки обнаруживает те же закономерности, что и в оз. Танатар. При осолонении содовых озер и здесь отношение CaO : MgO в карбонатном парагенезисе осадков резко уменьшается и если в начальных стадиях осолонения преобладающим минералом является $CaCO_3$, то в последующие моменты преобладают уже магнезиальные минералы; в составе же этих магнезиальных минералов видную роль кроме доломита играют некарбонатные, очевидно сепиолито-керолитового типа, а также гидроокисные соединения. К сожалению, термограммы

Таблица 81

Состав солянокислой вытяжки из осадков некоторых содовых озер Кулундинской степи, в % (упрощенная схема)

Осадок и место его взятия	Нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$\frac{CaO}{MgO}$	MgO некарбонатный	Сумма
I. Озера Петуховские											
Оз. Рыбное, ил сильно торфянистый	11,85	0,54	29,62	5,28	24,79	—	52,87	2,95	5,61	3,86	—
То же, ил	10,65	0,72	26,85	4,85	23,78	—	47,92	5,19	5,53	2,27	—
Оз. Б. Петуховское, илистый песок	91,53	1,06	1,21	2,02	1,34	—	2,16	0,75	0,60	1,66	—
II. Солянноозерная группа содовых озер											
Оз. Кривое, ил, верх, обр. 255	46,28	8,89	10,05	11,15	19,64	Сл.	18,71	21,58	0,90	0,82	96,01
То же, обр. 256	46,80	8,82	10,80	11,40	17,81	»	20,02	16,91	0,91	3,31	95,63
» » низ, обр. 256	54,68	8,65	9,22	5,36	14,36	0,37	16,72	13,03	1,39	—	92,64
» » верх, обр. 261	61,69	6,64	8,56	7,05	14,82	Сл.	16,04	14,53	1,21	0,10	98,76
» » из-под конкреции, обр. 268	20,53	8,40	30,06	6,05	30,38	»	53,21	2,55	5,0	4,83	95,42
» » низ, обр. 262	74,36	8,36	5,97	2,60	5,91	»	10,64	1,34	2,3	1,97	97,20
» » обр. 266	46,40	9,16	11,49	10,89	17,48	»	21,24	15,26	1,05	3,60	95,42
Оз. Топ-Карагай, ил, обр. 252	66,01	9,06	9,72	2,18	10,80	0,16	17,89	5,18	4,5	—	97,93
Оз. Конюховское, песчаный ил, обр. 243	60,54	8,68	11,26	6,19	14,80	Сл.	20,83	8,46	1,82	1,18	101,47
То же, обр. 244	54,65	9,65	13,46	6,73	16,33	»	24,65	10,17	2,0	1,86	100,82

Таблица 81 (продолжение)

Осадок и место его взятия	Нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	CO_2	SO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$\frac{CaO}{MgO}$	MgO некарбонатный	Сумма
Оз. Иодное, ил, обр. 33	65,88	4,28	8,11	4,08	11,66	Сл.	15,22	8,01	2,0	0,25	94,11
То же, обр. 22	34,73	6,52	21,31	8,84	20,16	»	38,72	5,70	2,41	6,13	91,56
» » восточный берег, обр. 43 .	49,41	6,22	9,99	9,68	13,68	»	18,57	10,23	1,00	4,89	88,98
» » обр. 113	65,55	5,40	7,11	7,73	12,44	»	12,66	12,54	0,92	2,13	98,23
» » песок, обр. 18	94,37	3,49	0,99	0,99	1,21	»	1,77	0,84	1,00	0,59	101,05
» » песчаный ил, обр. 32 . . .	84,61	4,47	2,27	2,31	4,90	»	4,05	5,99	1,00	—	98,56
» » обр. 23	32,34	8,21	18,06	14,03	19,19	»	32,93	8,72	1,28	10,14	91,83
» » ил из центральной части озера	72,59	2,31	6,82	2,52	7,72	—	12,17	4,54	2,70	3,08	91,96
III. Прочие содовые озера Кулундинской степи											
Оз. Чукулдук, ил в 400 м от берега	60,74	2,26	11,31	4,43	10,92	—	20,17	3,93	2,55	2,55	89,66
Оз. Жирное, ил, обр. 293	2,24	0,50	48,82	3,55	40,00	—	86,42	3,85	13,7	1,71	95,11
То же, обр. 291	2,37	0,72	49,46	1,93	39,71	—	88,18	1,71	25,0	1,11	94,19
Оз. Донголек, глауберова соль (сухая) (слабо содовое с 28,5% солености и с содержанием 0,98% соды в рапе)	2,16	—	Ca 0,0034	Mg 0,8	CO_3 1,96	—	0,012	2,44	0,004	—	—

образцов, содержащих много некарбонатного MgO, не поддаются достоверной расшифровке (обр. 255 и обр. 23); можно лишь отметить их сходство с аналогичными термограммами осадков озер Танатарской группы, а также наличие бруситовой остановки. Но в тех случаях, когда несиликатного магния (и, значит, минералов сепиолитово-керолитового типа) мало, термограммы становятся дешифруемыми. Так, в обр. 261 ясно видна размытая остановка при 700—750° и вторая при 820°, что, очевидно, отвечает доломиту (может быть, с примесью $CaCO_3$). Еще резче эти остановки видны на термограмме обр. 244. Остановки при 770 и 850° улавливаются и в обр. 113, что отвечает доломиту; остановку у 620° и эндоостановку у 880° надо, видимо, признать отвечающей гидрослюде, имеющейся в образцах. Таким образом, в разобранных образцах тот же комплекс минералов, что и в Танатарских озерах: кальцит, доломит, примесь гидроокиси магния (?), минералы группы сепиолит-керолит; и соотношения (количественные) между ними столь же изменчивы, что и там.

Тем самым общий характер эволюции карбонатообразовательного процесса при прогрессирующем осолонении изученных содовых озер Кулундинской степи можно считать установленным. По мере накопления в рапе Na_2CO_3, из нее последовательно изгоняются вначале кальций, а затем магний; уже с соленостей 2—3% первый существует в рапе лишь в следах, второй — в количествах около 1 мг-экв. на литр рапы. В самых начальных стадиях минерализации Ca садится как кальцит, потом в составе кальцита и доломита; магний же, кроме доломита, садится также в виде силикатов типа сепиолита-керолита и частично в бруситовой форме (?). При этом в самые начальные моменты осолонения содовых озер в карбонатном парагенезисе резко преобладает $CaCO_3$, в дальнейшем же очень скоро главенство переходит во все возрастающей степени к магнезиальным минералам, доломиту и магнезиальным силикатам.

Эта очень простая схема с наибольшей отчетливостью проявляется лишь тогда, когда цепочки осолоняющихся озер питаются практически одною и тою же водой, почти без подмеси инородной, как это имеет место, например, в группе Танатарских озер. Когда же, напротив, сильно соленые содовые озера получают дополнительно пресную грунтовую воду, богатую Ca, то это приводит к обогащению осадков $CaCO_3$ и аномальному повышению коэффициента CaO : MgO, как это мы видели, например, у оз. Иодного. Иными словами, геологическая обстановка, в которой развиваются содовые озера, накладывает свою специфическую печать на возникающие карбонатные парагенезисы.

Поскольку в современный момент представлены, конечно, отнюдь не все возможные геологические обстановки, в которых могут существовать и развиваться содовые водоемы, то, естественно, мы не можем считать охарактеризованный выше карбонатный парагенезис их осадков неизменным и единственно возможным. Мыслимы, например, случаи, когда исходная вода будет вообще бедна Ca и богата Mg. Это приведет к усиленному накоплению магнезиальных солей (главным образом магнезита и силикатов) может быть до возникновения своеобразных магнезито-сепиолитовых осадков. При резко уменьшенном содержании $CaCO_3$ и SiO_2 в грунтовых водах могут возникнуть, повидимоиу, и чисто магнезитовые (или гидроджибертитовые) накопления, вплоть до промышленных их концентраций. Все эти специфические осадки, конечно, не что иное как вариации основного описанного выше кальцито-магнезиального парагенезиса и, в конце концов, могут быть включены в этот парагенезис как крайние случаи его развития. Но указать принципиальную возможность таких случаев и тем самым наметить правильное применение к другим объектам изложенных выше данных представляется необходимым и важным.

4. О двойных солях — гейлюсите и нортупите — в осадках содовых озер

Наряду с описанными карбонатами Ca и Mg, в осадках содовых озер, вообще говоря, установлены еще и двойные их соединения с Na, а именно:

$CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$	гейлюсит (моноклинические призмы)	
$CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$	пирсонит (моноклинические призмы)	
$2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot 2NaCl$	нортупит (кубический)	образуют изоморфные смеси в любых соотношениях
$2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot Na_2SO_4$	тихит	

Эти минералы были найдены в природе лишь в парагенезисе с содой и другими карбонатами натрия, возникшими при испарении содовых растворов (Р. Вегшейдер, 1912).

Все эти минералы были давно получены также искусственно (фиг. 98). По Р. Вегшейдеру [1] гейлюсит и нортупит «возникают при воздействии концентрированных растворов Na_2CO_3 на готовый и выпавший из раствора $CaCO_3$. Зависимостью концентрации соды от давления можно пренебречь, но от температуры она зависит сильно. Имеет значение также форма употреблявшегося $CaCO_3$. Наличие других Na-солей значительно понижает требуемую концентрацию соды. Возникает ли гейлюсит или пирсонит, зависит от температуры и солености раствора».

Для равновесных концентраций Р. Вегшейдер и Г. Вальтер нашли:

Твердая фаза	$T°$ C	Na_2CO_3 на 100 г воды
$CaCO_3$ гейлюсит	11	4,6
$CaCO_3$ пирсонит	40	11,5
$CaCO_3$ »	60	20,8
$CaCO_3$ »	80	24,7

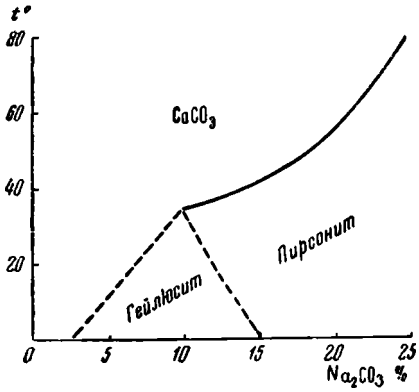
Цифры относятся, вероятно, к $CaCO_3$ в виде кальцита. «Для других форм $CaCO_3$ состав равновесных растворов лежит, вероятно, на 7 и более процентов ниже. NaOH настолько понижает необходимую для равновесия концентрацию соды, что при равновесии общая масса Na не очень разнится от той, какая требуется для чистых растворов соды. Влияние прочих натриевых солей не было исследовано, но оно должно быть принципиально таким же, хотя может быть и не столь сильным, как у NaOH». Р. Вегшейдер и Н. Вальтер полагают, что «в очень концентрированных растворах Ca — Na карбонат обезвоживается. Поля существования двойных солей в растворах чистого Na_2CO_3 представлены на фиг. 98. Только положение границ, показанных штрихами, недостаточно обследовано».

Что касается нортупита (и тихита), то «искусственный синтез их основывается на осаждении магнийсодержащих NaCl-растворов содою. В природе образование тихита происходит, вероятно, таким образом, что в содовых озерах, содержащих ничтожные количества магниевых солей, магний выделяется при испарении как нортупит (или как тихит или как смешанные кристаллы этих двух минералов)» (там же).

Исходя из этих соображений, были предприняты поиски гейлюсита в исследованных илах. Просмотр М. Г. Барковской образцов осадков сильно минерализованных Танатарских озер с этой точки зрения привел к отрицательному результату: ни гейлюсит, ни нортупит найдены не были. Дополнительный контроль был сделан с помощью водных вытяжек. При этом мы исходили из следующих простых соображений. Поскольку двойные соли Ca и Mg с Na_2CO_3 легко растворимы в воде, то в случае наличия в образцах этих солей содовый коэффициент водной вытяжки должен

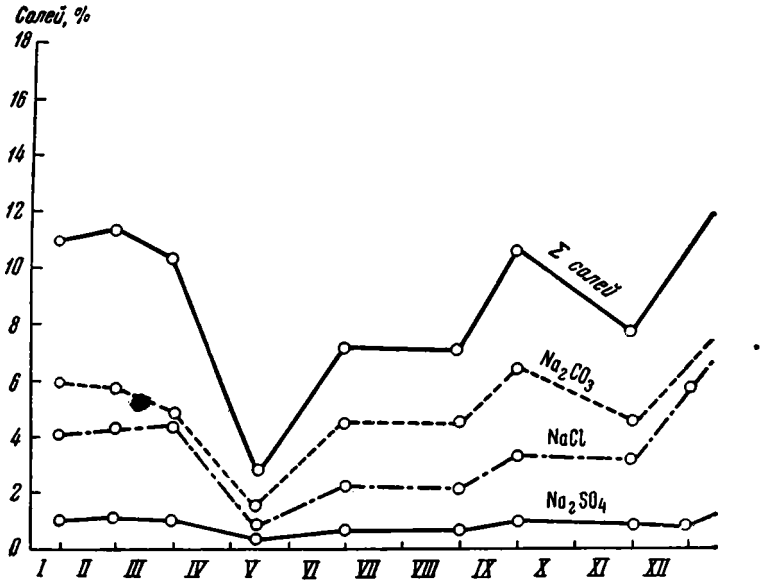
[1] В известной сводке Дельтера (1912).

заметно вырасти. Между тем содовый коэффициент этой вытяжки у Рублево был в среднем 47,5 (колебания 30—65%), у Танатара V — 56% (34—57%), уТанатара III — 55% (51—61%). Этот содовый коэффициент и по средним значениям и по пределам колебаний в точности отвечает содовому коэффициенту рапы озер. Стало быть, никаких уловимых концентраций гейлюсита и нортупита в изученных илах действительно нет.



Фиг. 98. Условия образования гейлюсита и пирсонита (по Р. Вегштедту и Г. Вальтеру).

Спрашивается, чем же объясняется отсутствие этих характерных минералов содовых озер в нашем случае? Ответ получается при ознакомлении с годичным гидрохимическим циклом Танатарских озер. Осолоняющимся водоемам засушливой зоны свойственна, как известно, характерная годичная цикличность гидрохимического режима. Весною, при стоке талых вод, уровень озер повышается, а соленость их понижается. Летом, благодаря испарению, концентрация опять возрастает, но осенью при дождях происходит новое распреснение бассейна. Эти изменения минерализации, зависящие только от величины стока, на высоких ступенях осолонения сопровождаются и



Фиг. 99. Гидрохимический годичный цикл слабосоленого оз. Танатар IV.

осложняются еще колебаниями солевых концентраций, зависящими от выпадения в осадок или обратного растворения некоторых составных частей рапы. Содовым озерам также присуща сезонная гидрохимическая цикличность, причем поскольку Na_2CO_3 является одним из главных компонентов рапы, колебания захватывают и карбонатный режим озер.

Фиг. 99 изображает гидрохимический цикл оз. Танатар IV, имеющего

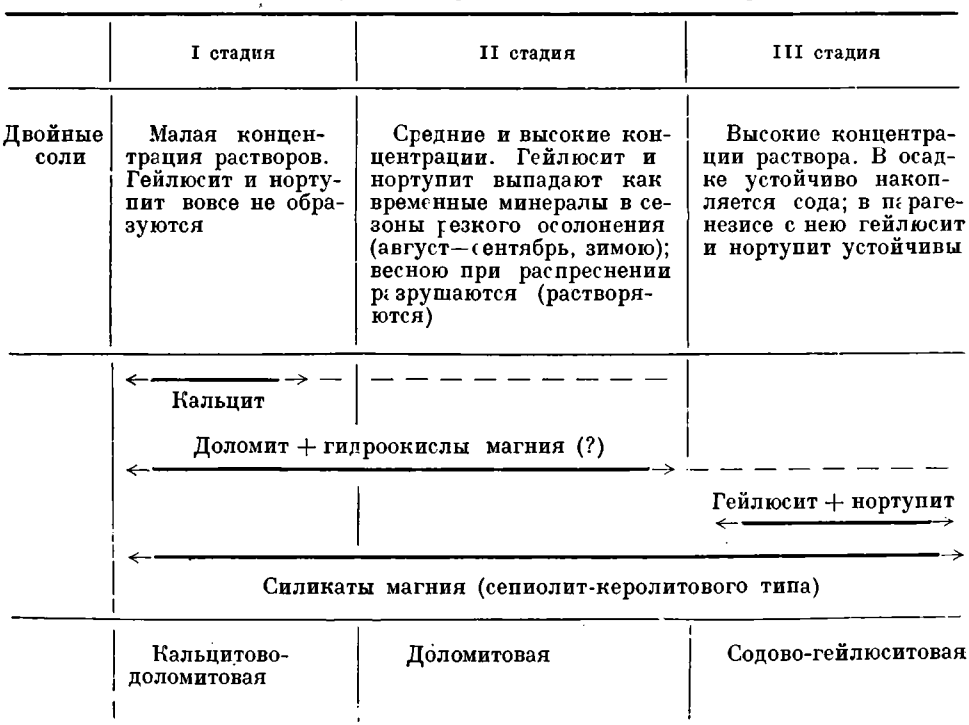
соленость до 10%. Как видим, здесь колебания Na_2CO_3 и других компонентов следуют за общей соленостью рапы и обусловливаются только режимом питания озера атмосферными осадками. Но у сильно соленого Танатара I (S = 25—30%) дело обстоит уже много сложнее (фиг. 100). Весною, обычно в апреле, под влиянием паводковых вод концентрации всех солей, в том числе и Na_2CO_3, резко падают до 8—10%, озеро временно сильно распресняется. Но уже в мае наступают усиленное испарение и новый подъем минерализации, достигающий максимума в августе или в начале сентября. С наступлением холодов в сильно концентрированной рапе начинается последовательная садка «зимних» минералов. Первой садится десятиводная сода; период ее осаждения охватывает сентябрь — декабрь; за нею следует мирабилит (октябрь — январь) и еще позже — бигидрат NaCl (декабрь — январь). Этими процессами зимнего осаждения минералов общая концентрация рапы понижается до 10—12%. В январе — феврале вымораживание воды несколько повышает концентрацию остаточной рапы, а затем, весною, цикл начинается заново — весенние воды разбавляют рапу, растворяют зимние осадки и т. д. Система повторяет проделанный путь.

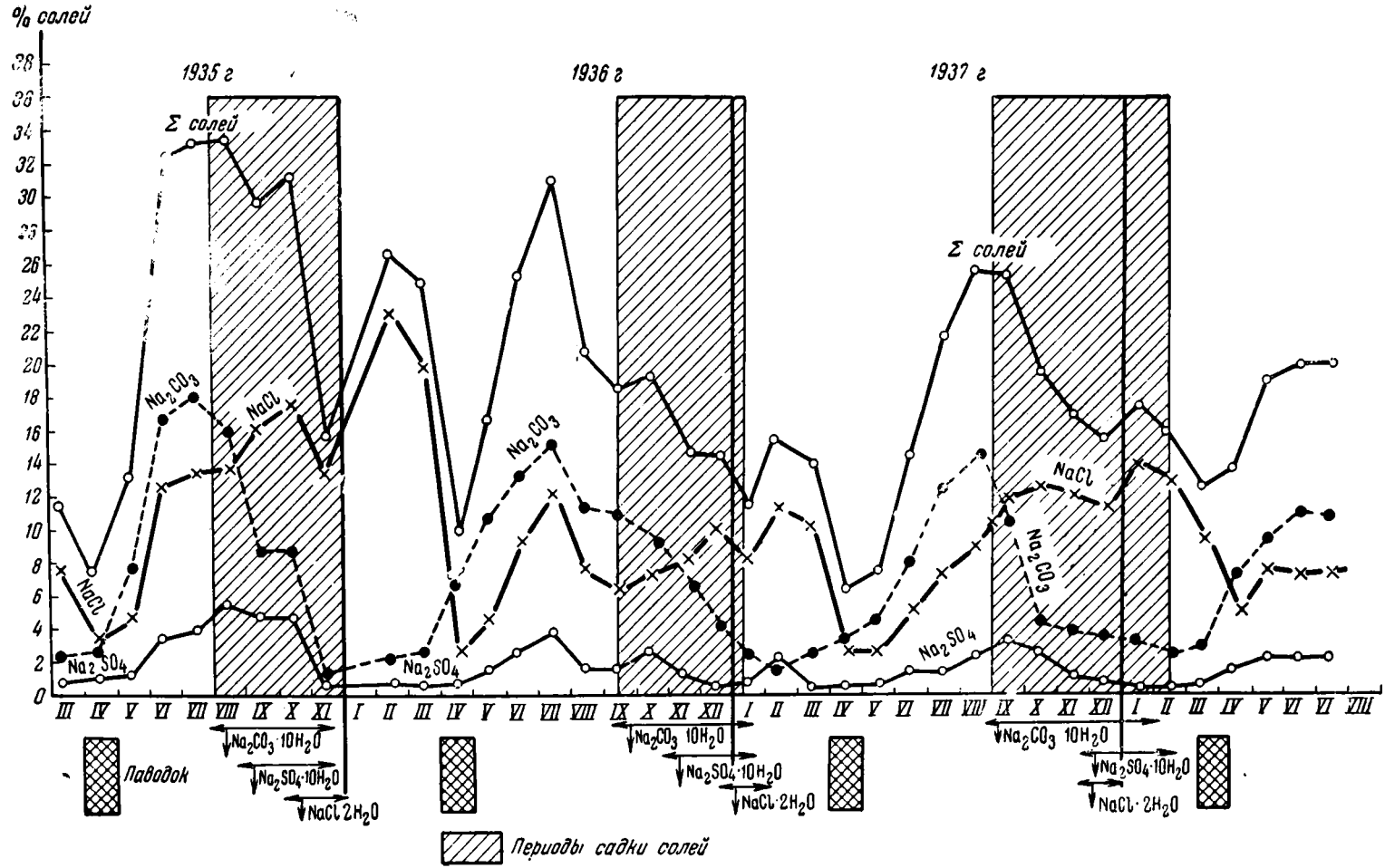
Таким образом, сода в осадках высокоминерализованных Танатарских озер как твердая фаза существует лишь в зимнее время, летом же отсутствует в силу последующего растворения. Поскольку же двойные соли нортупит и гейлюсит устойчиво существуют в осадке лишь в парагенезе с содой (см. выше), то, естественно, мы не находим их в илах, взятых в летнее время, когда и соды в них нет.

В пластовых залежах соды, лежащих в осадке глубже, нортупит и гейлюсит, насколько автору известно, установлены. Эти факты проливают дополнительный свет на эволюцию карбонатообразовательного процесса в содовых озерах при их минерализации.

В полном виде эту эволюцию можно изобразить следующей схемой:

Эволюция карбонатообразования в содовых озерах





Фиг. 100. Гидрохимический годичный цикл оз. Танатар I.

В I стадию, низкой минерализации содой воды, из карбонатных минералов в осадке накопляются кальцит и доломит. Сода, гейлюсит и нортупит не образуются вовсе ни в один из этапов годичного гидрохимического цикла. Во II, доломитовую стадию устойчивым минералом оказывается доломит, временными, связанными с отдельными моментами гидрохимического цикла,— сода и ее двойные соединения с Ca и Mg. В III, заключительную стадию, отвечающую высокой минерализации содовой воды, на дне устойчиво существуют сода и ее двойные соли — гейлюсит и нортупит. Фоном, на котором развивается карбонатный процесс, непрерывно является садка магнезиальных силикатов.

Как можно видеть из ранее изложенного, наши содовые озера Кулундинской степи следует отнести, повидимому, ко II стадии в общей эволюции карбонатообразовательного процесса содовых озер.

Для правильного понимания и использования этой схемы необходимо иметь в виду два дополнительных обстоятельства.

Во-первых, парагенезис карбонатных минералов в I и II стадиях сильно зависит от гидрохимических особенностей воды, питающей водоемы. При резко пониженном содержании в них $Ca^{"}$ и повышенном $Mg^{"}$ доломит в большей или меньшей степени может замещаться магнезитом (или какой-либо основной солью $MgCO_3$). При пониженной подаче в водоем SiO_2 резко уменьшается количество магнезиальных силикатов. Таким образом, открывается возможность образования в содовых озерах более или менее чистых магнезитовых скоплений.

Во-вторых, переход от II стадии к III определяется не только увеличением минерализации содовой рапы, но и размерами, в частности, глубиной озера. Дело в том, что если озеро очень мелко, то при летнем прогревании его донные накопления соды и ее двойных солей будут растворяться даже при очень высокой общей минерализации. У более же глубоких содовых озер, именно в силу их большей глубины и низких температур в гиполимнионе, летнее растворение соды и ее двойных солей в донных отложениях прекратится при гораздо меньшей общей минерализации содовой рапы. Реальность этого процесса вытекает из сравнения условий Танатарских озер с Восточно-Забайкальскими. Так, в общую эволюцию карбонатообразовательного процесса у содовых озер властно и по разным направлениям вторгается физико-географическая обстановка, среди которой они находятся, в том числе и собственные физико-географические черты бассейнов.

Для целей настоящей работы исключительный интерес представляло бы разъяснение механизма возникновения доломита. К сожалению, имеющиеся на этот счет данные слишком недостаточны, чтобы на основании их составить себе вполне обоснованное суждение. Можно лишь сказать, что материалы эти не противоречат высказанному выше (часть первая, глава I) предположению о двухфазной истории этого минерала. В первую, собственно седиментационную стадию из содовой воды садится основная соль $MgCO_3$. В осадке она усредняется (влияние CO_2 от разлагающегося органического вещества) и в процессах перекристаллизации карбонатного осадка образуется доломит. Те процессы, какие идут на стыке подтекающих грунтовых вод с содовой рапой,— резкая садка $CaCO_3$ и почти полное отсутствие садки $MgCO_3$, мне кажется, полностью согласуются с развиваемой концепцией.

5. О факторах, определяющих размещение содовых водоемов в пределах засушливой зоны

В заключение коснемся вопроса о размещении содовых озер внутри территории засушливой зоны и о факторах, которыми оно определяется. Изучение относящихся сюда материалов обнаруживает любопытные факты.

Содовые озера, как правило, приурочиваются к областям двух типов: либо к таким, где на поверхности выходят кислые, средние и щелочные массивнокристаллические породы, либо к таким, где развиты песчаные полимиктовые отложения, богатые полевыми шпатами и другими алюмосиликатами. Примером первого типа являются озера: Виктории, Рудольфа, Альберта и Танганьика в Африке; оз. Биг Сода Лэйк и другие, с ним смежные, в США; Тибетские озера в Азии; оз. Севан; озера Забайкалья (Доронинское, Гусиное и др.). Примерами водоемов второго типа могут служить содовые озера Кулундинской степи, приуроченные к так называемым ленточным борам, растущим на древнеаллювиальных песчаных накоплениях, пересекающих Обь-Иртышское водораздельное плато с ЮЗ на СВ. Слагающие их пески являются типичными перевеваемыми аркозами, содержат огромное количество полевых шпатов, роговых обманок и других алюмосиликатов и являются как бы переотложенной гранитной дресвой. Возможно, что и содовые озера Курганской степи также связываются с подобного рода песчаными накоплениями.

Привязанность содовых озер к областям развития массивнокристаллических пород или к продуктам их механического переотложения, в сущности, совершенно естественна. Все эти породы содержат в качестве главного компонента кислые и средние полевые шпаты, богатые Na; нередки также и фельдшпатоиды, также богатые щелочами. Если учесть еще, что при выветривании алюмосиликатов растворы в первую очередь обогащаются катионами и особенно щелочными, то мы легко поймем, почему воды в области развития массивнокристаллических пород по большей части приобретают содовый характер. Одновременно они более или менее значительно обогащаются кремнекислотой, что впоследствии, при их осолонении, приводит, как мы знаем, к обогащению осадка магнезиальными силикатами типа сепиолита-керолита.

В гидрохимической литературе после работ К. К. Гедройца широким распространением пользуется взгляд, согласно которому образование содовых озер, в первую очередь, связано с характером почвообразовательного процесса и, в частности, с образованием солонцов. Как известно, коллоиды засоленных почв, солончаков, обогащены поглощенным Na^{+}, который они отдают раствору лишь после того, как промыванием из почв предварительно удалены соли Na. Отдаваемый поглощенный Na обменивается, обычно, на Ca и Mg и, появившись в растворе, связывается с CO_2 в соду. Эта сода, вымываясь из солонцовых почв, и является причиной появления содовых озер.

По поводу этой схемы нужно сказать, что несомненно в ней есть зерно истины; однако класть в основу генезиса содовых озер вообще только почвообразовательный процесс — невозможно. Существует ряд объектов, как африканские озера, забайкальские, балканские, в пределах развития которых солонцов либо нет совсем (Африка), либо они развиты ничтожно. Кроме того, солонцовый процесс есть явление временное в истории почвы. Он быстро сменяется либо новым засолением, либо осолоденением, и тогда поставка соды в озера прекращается. Содовые озера, с этой точки зрения, должны быть временной, преходящей стадией в истории озер, чего как будто нет. Характерно в связи с этим, что в Кулундинской степи содовыми являются не только озера ленточных боров, но и глубокие горизонты артезианских вод. Связывать эту региональную содовость вод только с преходящим эпизодом солонцевания почв не представляется возможным. Содовые воды здесь — это продукты регионально идущего выветривания широко развитых здесь полимиктовых песчаных накоплений, а не почвенных процессов.

Таким образом, о с н о в у р е г и о н а л ь н о г о р а з м е щ е н и я с о д о в ы х о з е р в н у т р и з а с у ш л и в о й з о н ы состав-

ляет локализация площадей древних и новейших изверженных и метаморфических пород и продуктов их механического переотложения. И так как все эти породы связаны, как правило, с горными сооружениями сложного строения, то и содовые озера обнаруживают обычно тяготение к горам и располагаются либо внутри горных систем (Балканские, Севан, Ван и др.), либо по периферии их в ближайшем соседстве (Забайкалье, Кулунда, Великий бассейн в США). Для них это своего рода «поисковый признак». Почвенный процесс, приводящий к появлению содовых озер внутри площадей солонцевания, местами усложняет эту картину, но не отменяет основной закономерности.

Глава VI. ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОСОЛОНЕНИИ ВОДОЕМОВ УГЛЕМАГНИЕВОГО ТИПА
(Засушливая зона)

Бассейны второго класса карбонатности отличаются тем, что щелочной резерв при пересчетах связывает весь $Ca^{\cdot\cdot}$ и часть $Mg^{\cdot\cdot}$. Остаток магниевого иона, а также все ионы $Na^{\cdot}$ и $K^{\cdot}$ связываются с $SO_4^{\prime\prime}$ и $Cl^{\prime}$.

Представителями этого класса являются: оз. Балхаш с р. Или и прибалхашскими солеными озерами; многие озера Курганской степи; ряд водоемов Кулундинской степи, в частности, замечательная цепочка озер, нанизанных на течение р. Бурлы (оз. Мал. Топольное, Хомутиное, Песчаное, Хорошее и др.); многие озера так называемой Соляноозерной степи, входящей в пределы Гатского бора Кулундинской степи.

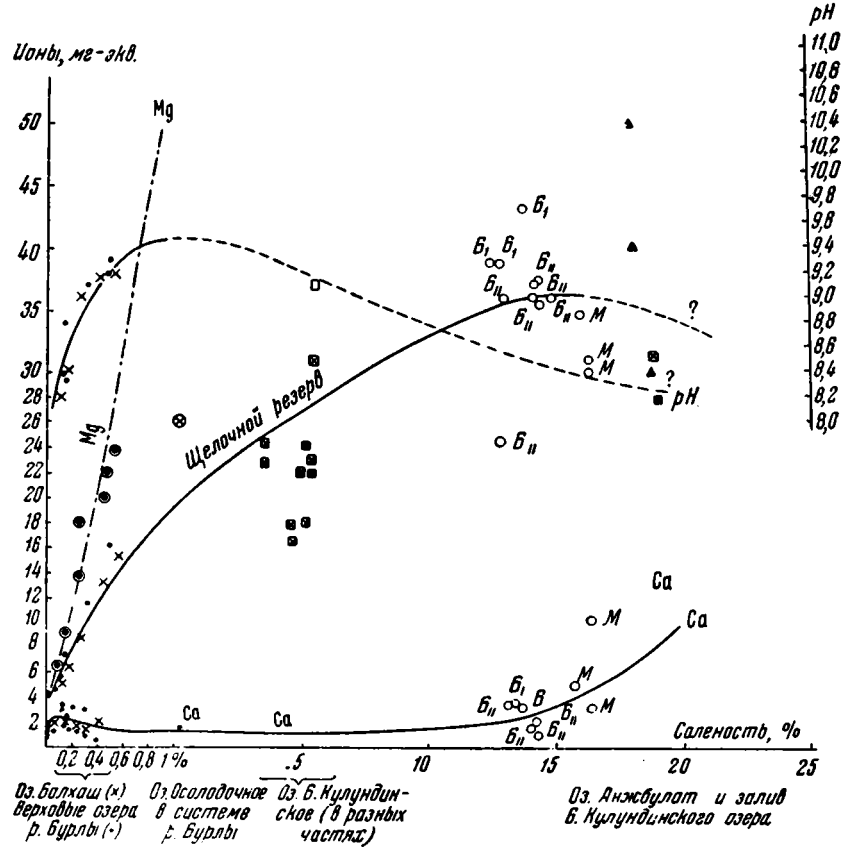
1. Эволюция карбонатного режима воды углемагниевых озер при их осолонении

Характерную черту гидрохимии этих озер составляет резко выраженное накопление при осолонении магния (суммарного), что резко отличает этот тип озер от содовых (фиг. 101). Магний, начав расти уже при малой минерализации, быстро перешагивает пределы максимальных концентраций, «разрешенных» ему в содовых озерах, и уже при соленостях в 1% достигает величины свыше 60 мг-экв. В дальнейшем рост его хотя и не идет строго пропорционально солености, но все же отличается большими темпами. Уже Б. Кулундинское озеро (при минерализации в 5,25%) содержит в среднем 181,5 мг-экв. магния, озеро же Анжбулат при 20% солей уже около 800 мг-экв. Правда, не у всех озер изучаемой группы рост идет столь бурно. Водоемы Соляноозерной степи, например, и при S=15—12%, обладают лишь 120—140 мг-экв. магния. Но в целом водоемы рассматриваемого класса карбонатности несомненно накопляют в своей рапе магний, резко отличаясь этим от озер содовых.

Так как эти концентрации Mg далеко превосходят максимальную растворимость $MgCO_3$, то основной формой накопления этого компонента являются сульфат ($MgSO_4$), а кое-когда, в резко подчиненной степени,—$MgCl_2$. Одновременно в солевой массе рапы концентрируются Na_2SO_4 и NaCl.

Эволюция щелочного резерва у озера магниевой группы также резко отлична от эволюции его у содовых озер. Как видно на фиг. 101, по мере осолонения рапы до минерализации примерно 13—15%, щелочной резерв ее растет. В первые моменты осолонения рост очень быстрый и почти про-

пропциональный осолонению, так что уже при солености 0,4—0,6% щелочной резерв достигает 14—16 мг-экв. Позже темпы прироста замедляются и у оз. Кулундинского, например, при $S = 5{,}26\%$ щелочной резерв в среднем всего 24 мг-экв., а у оз. Правого и Левого Близнецов при $S = 14{,}5\%$ солей он 33—35 мг-экв. Дальше обозначается, повидимому, перелом, и при последующем осолонении щелочной резерв начинает падать.



Фиг. 101. Карбонатная характеристика воды озер углемагниевого типа.
М—оз. Малиновое, *Б*—оз. Близнецы.

К сожалению, имеющихся данных недостаточно для уверенного прочерчивания этого крыла кривой, но общее падение его весьма вероятно (см. ниже). Чрезвычайно характерна история кальция. В самые первые моменты осолонения концентрации Ca растут и достигают максимум 2—3 мг-экв. Затем, в пределах соленостей примерно до 1%, его концентрации медленно падают, спускаясь примерно до 1—0,75 мг-экв., а потом начинается новый, медленный подъем их до 6—7 мг-экв. при общей минерализации рапы в 18—20%. К сожалению, этот второй подъем выслеживается с недостаточной отчетливостью, ибо у одних водоемов (Аныбулат, Б. Кулундинское озеро) он виден очень отчетливо, у других же (водоемы Соляноозерной степи) менее ясно. Можно отметить, что соленые *озера с пониженным содержанием магния* являются одновременно и озерами с пониженной концентрацией Ca, что (как будет показано ниже) имеет очень простую и одинаковую причину.

Еще более оригинальна история pH. В первые моменты осолонения pH резко растет и при соленостях 0,4—0,6% достигает значений 9,2—

9,4, т. е. почти своих предельных величин. При дальнейшем осолонении до 5—6% pH остается практически на том же уровне, может быть лишь слегка подымаясь (до 9,4—9,5) при $S = 1—3\%$. При еще больших соленостях, судя по отдельным разрозненным пока определениям, pH вновь падает, спускаясь, например, у оз. Анжбулат (при соленостях 20%) до 8,2, а у оз. Малинового при садке соли в августе, сентябре (соленость ~25%) до 7,8—7,6. В целом вся картина изменений $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, pH и щелочного резерва при осолонении водоемов второго класса карбонатности существенно иная, сравнительно с тем, что мы видели у содовых озер. В частности, ни pH, ни щелочной резерв никогда даже приблизительно не достигают тех пределов, какие свойственны озерам содовым, и вся картина их развития не имеет ничего общего с картиной, наблюдающейся у содовых водоемов.

И все же, несмотря на все своеобразие карбонатного режима озер углемагниевого типа, эволюция его легко объяснима с точки зрения законов карбонатных равновесий, изложенных в главе I (часть первая). Действительно, так как главным носителем щелочного резерва в этой группе является $MgCO_3$, то история щелочного резерва есть практически история накопления углемагниевой соли. Последняя же целиком определяется ходом накопления $MgSO_4$ (+ $MgCl_2$). Вначале, покуда хлоридов и сульфатов магния относительно не так много, их угнетающее действие на $MgCO_3$ проявляется слабо; углемагниевая соль и, следовательно, щелочной резерв вообще растут. Но в дальнейшем угнетающее влияние сульфата и хлорида магния приостанавливает рост $MgCO_3$ и даже вызывает уменьшение его растворимости; соответственно — в кривой щелочного резерва намечается «потолок», а затем движение вниз. Накопление углекислого кальция находится в более сложных условиях и определяется, с одной стороны, влиянием $MgCO_3$, понижающего растворимость $CaCO_3$ своим одноименным ионом $CO_3^{\cdot\cdot}$, с другой — под суммарным влиянием $MgSO_4$, $MgCl_2$, NaCl, Na_2SO_4, которые, напротив, повышают растворимость углекислого кальция, по крайней мере в пределах существующих в рапе концентраций этих солей. Первый максимум $CaCO_3$ отвечает, очевидно, моменту, когда углекальциевая соль достигает своего насыщения или метастабильного пересыщения. В слабоминерализованных водах дальнейшее осолонение озер приводит к быстрому накоплению в воде $MgCO_3$. Его отрицательное воздействие на $CaCO_3$ и приводит, согласно правилу, изложенному в первой части, к понижению концентраций углекальциевой соли во всем интервале, отвечающем росту щелочного резерва. С уменьшением концентраций $MgCO_3$ (после соленостей в 13—15%) «пресс» с углекальциевых солей постепенно снимается и под влиянием этого обстоятельства, а также под воздействием $MgSO_4$, Na_2SO_4, NaCl, содержание $CaCO_3$ в рапе растет и притом довольно быстро.

Изменения pH также находятся под двойным влиянием. Рост $MgCO_3$ (и вообще щелочного резерва) толкает pH вверх. Но постепенное концентрирование $MgSO_4$ действует, как мы знаем, в обратном направлении. Скоро это влияние солевого фона пересиливает и pH начинает падать. Между эволюцией щелочного резерва и эволюцией pH обнаруживается диссонанс, на первый взгляд непонятный, но в действительности совершенно согласный с опытами по карбонатным равновесиям, ранее описанным.

Стоит отметить и еще одну особенность карбонатной характеристики углемагниевых озер. В силу небольшой в общем величины их щелочного резерва роль карбонатов в составе солей падает по мере осолонения. В этом легко убедиться, взяв отношение щелочного резерва к сумме солей или к хлору, как показателю ее. На

диаграмме фиг. 102 нанесен этот показатель и видно, что коэффициент карбонатности изображается в виде гиперболы, асимптотически приближающейся к осям координат. В этом характернейший признак, резко отличающий углемагниевые озера от содовых. У последних, как мы видели на примере озер Танатарской группы, коэффициент общей карбонатности не зависит от степени минерализации рапы.



Фиг. 102. Изменение коэффициента карбонатности воды $\left(\frac{HCO_3'}{Cl}\right)$ по мере осолонения в системе Бурлинских озер (по С. З. Макарову).

Переходя к описанию и анализу карбонатных парагенезисов углемагниевых озер, мы разберем вначале карбонатные осадки самых ранних ступеней осолонения на примере слабосоленых озер р. Бурлы и оз. Балхаша; затем—осадки средней степени минерализации на примере оз. Б. Кулундинского и, наконец, осадки при высоком осолонении на примере соленых озер Балхашской группы, оз. Анжбулат и водоемов Соляноозерной степи (оз. Малинового, Кочкового, Глауберова).

2. Карбонатные парагенезисы при начальных степенях осолонения озер углемагниевого типа

Озера р. Бурлы дают превосходную иллюстрацию того, как параллельно с изменением карбонатной характеристики воды на самых начальных ступенях минерализации углемагниевых озер изменяется карбонатная характеристика их осадков.

Р. Бурла начинается в сосновом бору недалеко от р. Оби; здесь имеется ряд маленьких озер, весною соединяющихся с р. Бурлой.

Изученные нами озера располагаются в ее среднем и нижнем течении, где река приобретает характерные черты степного водоема: течет медленно, а берега (иногда и дно) густо заросли камышом.

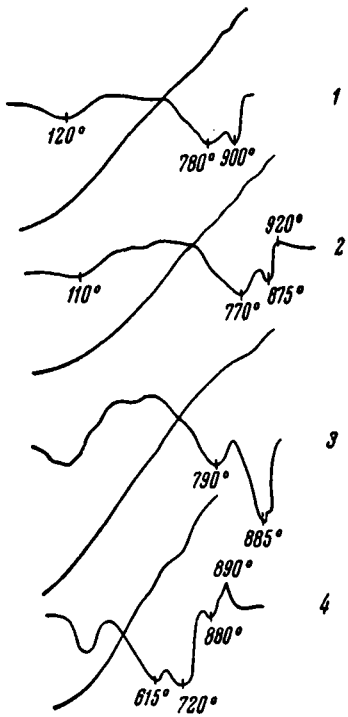
Большинство озер — М. Топольное, Хомутное, Песчаное, Хорошее, Кривое — пресные, с минерализацией в 0,15—0,30 %; оз. Б. Топольное и Осолодочное солоноваты: 0,5—1,5° Bé.

При посещении их летом 1946 г. все озера были наполнены водою, за исключением Осолодочного, пересохшего и представлявшего травянистый участок с цепочкой болот вдоль течения. Подобного рода пересыхания вообще свойственны низовым озерам р. Бурлы. Оз. Осолодочное в 1898 г.

тоже не имело воды, а оз. Б. Топольное с 1880 по 1890 г. (Макаров, 1935) было совершенно сухо, и местное население косило траву на его месте.

При посещении озер М. Топольного, Хомутиного, Песчаного и Хорошего летом 1946 г. (лето было очень дождливое) все эти озера представляли собою полноводные бассейны с водою, непосредственно подступавшею к берегам и их размывавшей.

Размеры озер невелики—от 3—4 км (М. Топольное) в длину до 8—9 км (оз. Хорошее). Глубины измеряются немногими метрами, причем в прибрежной части озера нередко имеется хорошо выраженный уступ дна. Прибрежные участки в некоторых местах озер заросли камышом, но зарастание это в общем очень незначительное. Прибрежные части озер обладают песчаным осадком, который с глубин около 2 м уступает место илистому, по большей части явственно карбонатному. На оз. М. Топольном, обследованном подробнее других, удалось установить, что глубины, с которых начинается ил, разные у разных берегов. У наветренного восточного илы обнаруживаются лишь с глубин 3,0 м (редко 2,90) и отстоят от берега на 250—300 м, у подветренного западного с 1,90 м и на расстоянии 20—25 м. Таким образом, илистая зона расположена в разрезе озера асимметрично и повторяет в точности то, что констатировано Лундбеком у немецких озер (1929). Повидимому, это же явление существует и у других озер Бурлинской группы, но не было установлено из-за маршрутного характера наших работ.



Фиг. 103. Термограммы осадков озер Большого Топольного и Балхаш.

1—оз. Б. Топольное, обр. 71, комковатый ил; *2* — там же, обр. 68, ил в прибрежной зоне; *3* — оз. Балхаш, ст. 30, ил; *4* — оз. Б. Кулундинское у с. Херсонки, ил.

Оз. Б. Топольное заметно отличается от предыдущих озер как своими размерами (оно имеет около 42 км в окружности), так и своим исключительным мелководьем. При посещении его в 1946 г. на расстоянии свыше 1 км от берега глубина оставалась все еще около 0,40 м, что позволило итти по нему пешком. Дно, за исключением узкой прибрежной полосы, везде илистое — тонкие светлые карбонатные илы, легко взмучиваемые при ветре. Нам пришлось работать на озере после бурной дождливой ночи и вода в озере была белая, почти как молоко, от тончайшей карбонатной взвеси.

В табл. 82 приведены данные солянокислой вытяжки (1,5% HCl) из 19 образцов илов и илистых песков, взятых из перечисленных выше озер и р. Бурлы в верхнем ее течении; анализировались пробы, предварительно отмытые от SO_4'' и Cl'. Для образцов оз. Б. Топольного сделаны также две термограммы, изображенные на фиг. 103.

При изучении всех этих материалов они легко расчленяются на три естественные группы. Первая обнимает 6 верховых образцов и осадки оз. М. Топольного, т. е. водоемы с низкими щелочным резервом и pH. Их характерная черта — чрезвычайно низкая карбонатность, измеряемая немногими процентами от 2 до 6—7%, независимо от петрографического типа осадка, т. е. от того, имеем ли мы дело с илистыми песками или с настоящими илами. Только у оз. М. Топольного карбонатность повышается

Таблица 82

Состав солянокислой вытяжки из осадков озер Бурлинской группы в %

Осадок и место его взятия	Минеральный нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	CO_2	Сумма		Кальцит	Доломит	$-CO_2$	$+MgO$
Бурлинская группа											
Оз. Бурлинское, торфянистый ил	62,52	4,92	2,36	1,01	1,42	72,2(?)	С учетом потери при прокаливании	4,21	Нет	—0,43	1,01
Р. Бурла у Панкрушихи, илистый песок	88,0	1,80	1,64	1,96	1,30	94,70		2,93	»	—	1,96
То же, у с. Хабары, песок	91,88	1,04	1,04	0,44	0,52	94,92		1,85	»	—0,44	0,28
Оз. М. Топольное, обр. 39, ил	50,66	6,11	10,36	1,47	7,64	102,88		18,48	»	—0,47	1,47
То же, обр. 36, песчанистый ил	77,22	3,09	3,91	0,97	2,51	101,39		6,98	»	—0,56	0,97
» » обр. 42 » »	88,21	2,89	3,26	0,72	2,45	100,68		5,82	»	—0,16	0,72
Оз. Хомутинное, обр. 52, ил из центральной части озера	18,33	2,22	29,80	2,47	23,49	99,88		50,93	0,46	—	2,37
То же, ил из поверхностного слоя в центральной части озера	18,82	2,41	32,05	2,10	24,98	99,34		57,20	Нет	—0,16	2,10
Оз. Песчаное, обр. 57 из прибрежной части озера	32,01	1,97	24,82	1,82	19,78	100,1		43,50	1,18	—	1,54
То же	39,43	1,80	21,70	1,62	17,14	99,39		38,45	0,50	—	1,51
» » обр. 58 в 700 м от берега	62,16	1,22	14,36	1,14	10,93	99,90		25,63	Нет	—0,34	1,14
Оз. Хорошее у с. Хорошего, обр. 61, прибрежный илистый песок	78,24	1,69	6,94	0,88	5,10	100,95		12,38	»	—0,34	0,88
То же, у с. Новониколаевка, обр. 63	82,06	4,93	3,79	1,14	2,79	101,16		6,76	»	—0,18	1,14
Оз. Б. Топольное, обр. 68, белый ил с поверхности в прибрежной зоне	58,75	2,42	17,25	2,68	15,10	96,20	Без потери при прокаливании	27,24	6,54	—	1,25
То же, обр. 50, карбонатный песок в прибрежной части озера	59,25	1,16	16,62	0,97	12,20	90,24		29,66	Нет	—	0,97
То же, обр. 65, белый наилок на пляже	81,48	1,08	6,91	1,63	6,24	97,34		10,48	3,42	—	—
» » обр. 67, песок под белым илом в прибрежной зоне	91,65	0,95	2,82	0,43	1,65	97,50		5,05	Нет	—	0,43
То же, обр. 70, в 1 км от берега, белый поверхностный жидкий ил	32,16	3,08	29,82	4,30	24,64	94,00		48,62	6,84	—	2,80
То же, обр. 71, там же, ил комковатый под верхним жидким	45,87	2,64	23,63	3,29	19,75	95,18		39,74	5,05	—	2,13

и у одного образца (№ 39 из центральной части озера в его восточной половине) достигает 18,48%. При этом карбонаты представлены исключительно $CaCO_3$, карбонатный магний в составе илов отсутствует нацело. Небольшие следы MgO в солянокислой вытяжке (0,72—1,47%) возникли за счет разрушения каких-то, вероятно терригенных, магнийсодержащих силикатов и алюмосиликатов, а частью представляют собою поглощенный магний. Интересно отметить, что найденных количеств CO_2 обычно нехватает для связывания всего Ca; остается очень небольшое количество последнего, составляющее 0,16—0,56%. Нам кажется, что этот избыток Ca должен быть отнесен главным образом за счет извлечения соляной кислотой кальция, поглощенного глинистыми минералами. Стоит отметить также, что карбонат кальция в этих озерах представлен в подавляющей массе своими органогенными формами—раковинками двустворок, мелких гастропод, остракод. Раковинки эти часто хорошо видны и невооруженным глазом. Пелитоморфный $CaCO_3$, особенно у верховых озер, здесь практически отсутствует или (в некоторых образцах) представлен ничтожно мало. В связи с этим обстоятельством наиболее карбонатными осадками у озер (например, М. Топольного) оказываются прибрежные, в камышевых зарослях,— близкая аналогия с тем, что мы видели у озер с жесткой водой влажной зоны.

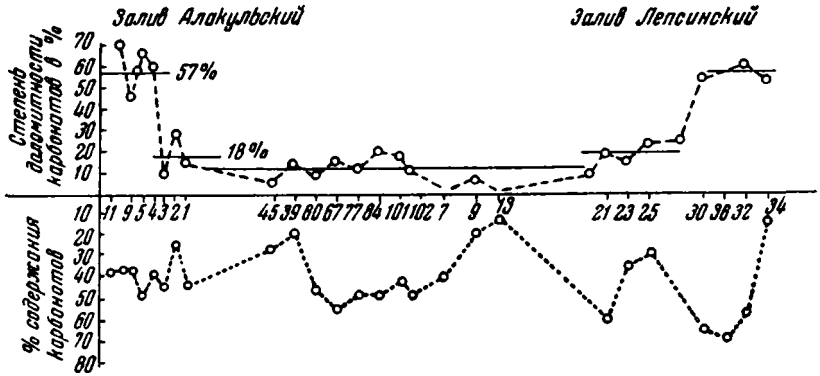
Вторую группу образуют озера Хомутиное, Песчаное, Хорошее, обладающие несколько более высоким щелочным резервом (7,0—7,7 мг-экв.) и повышенным pH (8,4—8,9). Осадки этих водоемов отличаются весьма высокой карбонатностью, достигающей 50—57%, причем можно уловить отчетливую связь накопления карбонатов с гранулометрическим составом осадков: илы всегда резко более карбонатны в сравнении с песками; это целиком отвечает уже установленным в предыдущей главе закономерностям. Впервые мы находим здесь пелитоморфный $CaCO_3$, причем сразу же в большом количестве, явно (по шлифам) превосходящем органогенный $CaCO_3$; это обстоятельство и обусловливает отмеченное выше распределение кальцита по гранулометрическим типам осадка. Чрезвычайно существенно, что в этой группе озер мы встречаемся впервые со слабыми следами накопления в осадке карбонатного магния. Солянокислая вытяжка обнаруживает в отдельных пробах 0,5—0,25% $MgCO_3$; минералогическая форма его при таких количествах, конечно, установлена быть не может.

В последнюю группу относятся осадки оз. Б. Топольного, которое среди других выдается своим высоким щелочным резервом (15,5—16,1 мг-экв.) и высоким pH = 9,2—9,3. По общей своей карбонатности осадки этого водоема не отличаются сколько-нибудь заметно от предыдущих озер, но резко выдаются среди них ясным накоплением углемагниевой соли. Минералогическая природа их разъясняется двумя термограммами, сделанными для наиболее богатых карбонатами образцов. Остановки в 900° в одном случае и в 875° в другом принадлежат несомненно кальциту. Остановки в 770 и 790° — доломиту. Таким образом, можно принять, что углекислый магний в образцах оз. Б. Топольного присутствует в виде доломита, подмешанного к гораздо большей массе кальцита. Органогенный, раковинный $CaCO_3$ здесь также встречается, но в небольшом количестве.

Беря картину карбонатообразования в целом, нельзя не поразиться ее удивительно закономерным течением. По мере осолонения воды и роста ее щелочного резерва и pH интенсивность карбонатонакопления все возрастает; наряду с биогенным кальцитом, появляющимся в осадке первым, скоро образуется и чисто химический пелитоморфный $CaCO_3$; а с некоторого момента в составе карбонатного парагенезиса наряду с кальцитом появляется и доломит.

То, что в Бурлинской озерной группе разверстано среди многих озер, в оз. Балхаш может быть прослежено внутри одного цельного водоема. Благодаря работам лаборатории сравнительной литологии ИГН и особенно Д. Г. Сапожникова (1942), осадконакопление в оз. Балхаш в настоящее время известно с большими деталями и полнотой. Не касаясь его в полном объеме, мы ограничимся лишь непосредственно карбонатообразованием.

Оз. Балхаш представляет собой огромный, но очень мелкий и узкий солоноватоводный бассейн, располагающийся в юго-восточном Казахстане. Озеро состоит из нескольких плесов, соединенных узкими проливами, и является как бы серией рядом лежащих отдельных озер, слившихся воедино благодаря повышению уровня воды. Основной водной артерией, питающей Балхаш, является р. Или, доставляющая около 85% ежегодного вноса воды в бассейн.



Фиг. 104. Распределение доломита в илах на продольном профиле через оз. Балхаш.

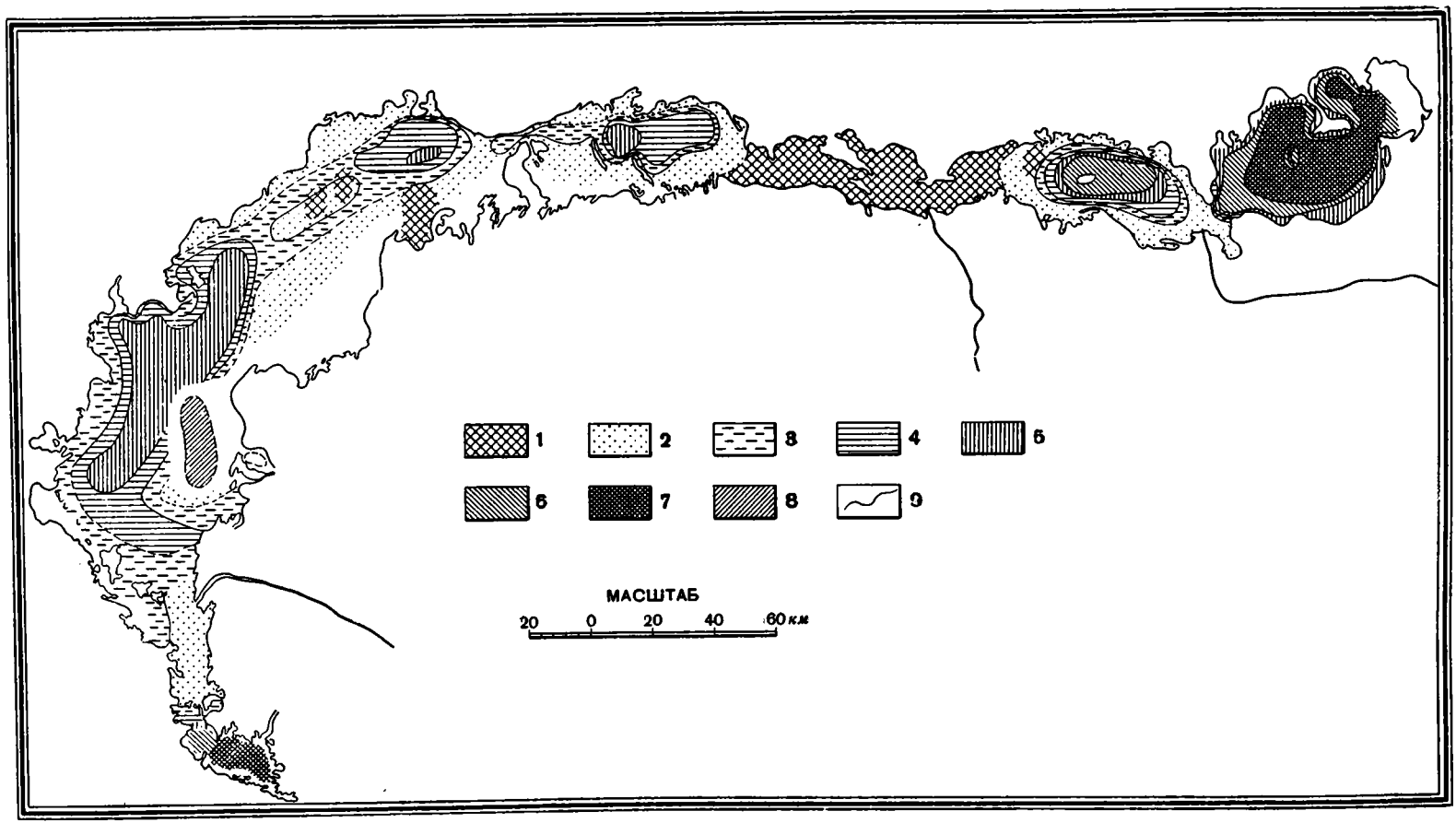
Общая соленость озера весьма изменчива. Вблизи устья р. Или она равна всего 0,029%, но дальше к востоку быстро возрастает и уже в середине юго-западной половины озера составляет 0,12%, а у пролива, соединяющего западную и восточную половины озера, даже 0,16—0,18%. К востоку от пролива соленость быстро подымается до 0,23%, а затем медленно растет до 0,4—0,5% в крайнем восточном плесе. К югу от устья р. Или соленость некоторое время остается постоянной, но после входа в Алакульский залив резко возрастает, доходя (в 1930 г.) до 1,9%. В настоящее время эта часть озера почти высохла и превратилась в топкий солончак.

Параллельно с прогрессирующим осолонением в оз. Балхаш происходит рост щелочного резерва и pH, темпы и пределы которого видны на фиг. 101. Отметим, что крайний восточный плес по всем показателям (общая минерализация, pH, щелочной резерв) замечательно походит на оз. Б. Топольное; более же западные районы оз. Балхаш сходны с более верховыми озерами Бурлинской группы.

Осадки оз. Балхаш все весьма карбонатны, причем содержание карбонатов находится в связи с механическим составом осадков: прибрежные песчаные всегда менее карбонатны (10—15% $CaCO_3$), более тонкозернистые илистые в центральных частях озера содержат до 64% карбонатов. В то же время в составе карбонатов почти всегда участвуют соли магния, и эта именно сторона дела нас сейчас и интересует.

В табл. 83 собраны данные о составе солянокислой вытяжки из 25 проб, охватывающих все основные районы озера.

Минералогическая природа $MgCO_3$ была установлена согласными показателями термограмм и реакции Файгля на магнезит. Как видно из



Фиг. 105. Распределение доломита в илах на площади оз. Балхаш (по Д. Г. Сапожникову).

1 — доломит отсутствует; *2* — от 1 до 5% доломита; *3* — от 5 до 10%; *4* — от 10 до 15%; *5* — от 15 до 20%; *6* — от 20 до 50%; *7* — больше 50%; *8* — песчаная отмель, намытая в последние годы в районе Сары-Тумсук; *9* — линии равных содержаний.

Таблица 83

Состав солянокислой вытяжки из осадков оз. Балхаш в %

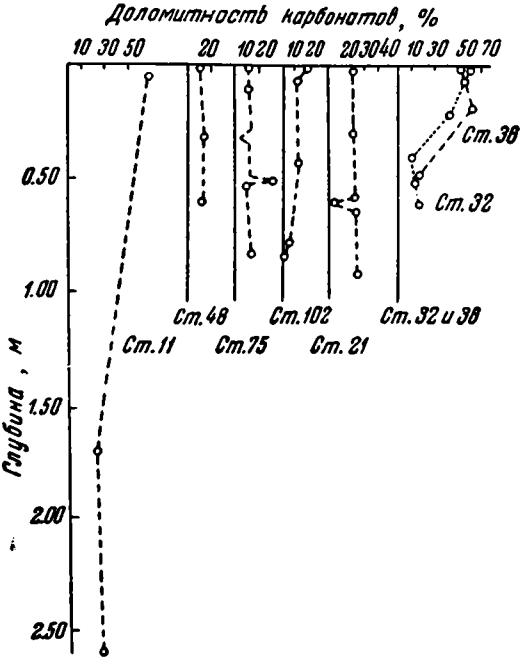
№ п/п	Название образца	Нерастворимый остаток	CaO	MgO	CO_2	Кальцит	Доломит	Избыток (+) или недостаток (−) MgO	% доломитности от суммы карбонатов
1	Ст. 45, ил	62,95	13,26	1,87	10,61	23,41	1,45	+1,56	6
2	» 39 »	—	9,66	1,27	2,19	17,13	2,63	+0,72	14
3	» 60 »	42,87	24,70	2,59	20,33	40,97	4,02	+1,52	10
4	» 67 »	—	27,55	2,63	23,40	44,65	8,05	+0,88	15
5	» 77 »	—	25,59	2,87	21,45	42,13	6,29	+1,00	13
6	» 84 »	—	25,75	2,55	21,90	38,98	10,12	+0,50	20
7	» 101 »	—	21,21	2,36	18,25	32,55	7,45	+0,74	18
8	» 102 »	42,90	24,99	2,59	20,66	41,10	5,5	+1,39	12
9	» 7 »	—	20,93	1,91	17,88	38,83	Нет	+1,91	—
10	» 8, песчанистый ил	76,06	10,40	0,90	8,32	17,67	1,21	+0,64	7
11	» 13 » »	81,49	7,26	1,12	5,76	12,90	Нет	+1,12	—
12	» 21, ил	28,43	30,07	4,43	25,34	48,70	9,87	+2,28	20
13	» 23 »	51,32	18,75	3,12	15,84	29,78	5,87	+1,86	17
14	» 25, песок	65,27	14,16	2,44	12,40	21,19	6,66	+0,99	24
15	» 30, ил	18,22	27,89	11,44	30,42	28,43	37,75	+3,22	57
16	» 36 »	—	22,77	8,86	25,55	29,68	32,37	+2,72	54
17	» 35 »	20,92	27,29	10,09	28,88	21,52	33,88	+1,49	60
18	» 34, песок с примесью раковинного детритуса	80,61	5,55	1,32	5,96	13,01	6,88	+0,12	53
19	Шимпекский залив, ст. 1, ил	—	23,40	1,62	19,85	37,83	6,82	+0,02	15
	Западная часть Алакульского залива								
20	Ст. 2, ил, обогащенный органическим веществом	—	12,40	2,00	10,93	18,36	6,03	+0,57	29
21	Ст. 3, то же	—	24,15	2,52	19,17	39,36	3,80	+1,60	10
22	» 4 » »	—	17,19	4,99	18,20	15,83	23,63	—0,80	60
	Средняя часть Алакульского залива								
23	Ст. 5, ил, обогащенный органическим веществом	—	20,41	6,86	22,20	16,02	31,84	—0,31	66
24	Ст. 9, то же	—	15,79	3,64	16,43	16,81	19,01	—0,61	47
	Восточная часть Алакульского залива								
25	Ст. 11, ил, обогащенный органическим веществом	—	15,92	5,87	17,60	11,83	26,07	+0,08	69

Примечание. Обр. 20—25 даны по анализам Л. Д. Штурм.

фиг. 103, на термограммах ила станции 30 (богатой MgO в HCl вытяжке) совершенно отчетливо устанавливается доломитная остановка при 790° и кальцитовая при 885—900° С; какие-либо следы магнезитовой и бруситовой остановок отсутствуют. Термограммы более западных станций гораздо менее показательны. Сообразно с общим уменьшением количества MgO (по анализу) и доломитная остановка становится еле заметной. Илы

юго-западных станций с еще меньшим содержанием MgO (ст. 102) совсем не дают доломитной остановки.

Распределение доломита на площади озера очень характерно. Как видно на продольном профиле (фиг. 104), построенном на данных табл. 83, высокая степень доломитности осадков, до 54—69% от суммы карбонатов, наблюдается только на очень ограниченной площади крайнего восточного (за р. Лепсой) плеса и крайнего юго-западного (Алакульского) залива. Уже в непосредственном соседстве с этими заливами доломитность осадка резко падает до 17—24%, а затем на большей центральной части озера удерживается на уровне 10—15%.



Фиг. 106. Распределение доломита на вертикальном разрезе через илы разных частей оз. Балхаш (в % от общей суммы карбонатов).

Д. Г. Сапожниковым была составлена карта распределения доломита внутри озера (фиг. 105). Из нее видно, что внутри одного и того же плеса максимально доломитными оказываются тонкозернистые илы, в центральных частях озерных плесов, по периферии же их, в прибрежной части озера степень доломитности падает. Иными словами, доломит, как и карбонат вообще, и даже в большей степени, тяготеет к району с чрезвычайно тонкозернистым осадком.

В вертикальном разрезе осадки большей центральной части озера содержат в средних и нижних частях колонок либо тот же процент доломита (от карбонатной части), либо дают отклонения в пределах, свойственных разным участкам верхнего пласта осадка (фиг. 106). Иное дело в Бурлю-Тюбинском плесе и в Алакульском заливе. Здесь, по мере движения вниз по колонке содержание доломита, независимо от колебаний общего количества карбонатов, резко падает и приближается к тому, какое свойственно поверхностным пробам соседних участков. На глубине на одной из станций вновь обнаруживается высокодоломитный прослой, а ниже идут низкодоломитные илы. Таким образом, в истории оз. Балхаш современному образованию высокодоломитных осадков предшествовала по крайней мере еще одна (а вероятно и более (?)) стадия, когда возникали такие же доломитные илы, а между этими стадиями и до них доломита не отлагалось. Интересно, что доломитный процесс каждый раз начинался в отдаленных заливах и отсюда распространялся к центральным частям озера, в которых, однако, никогда (?) не достигал сколько-нибудь заметной силы.

Сопоставляя сказанное о Балхаше с данными о Бурлинских озерах, нетрудно видеть в них много общего. В обоих случаях соединения магния появляются в осадке в заметных количествах лишь тогда, когда щелочной резерв уйдет за пределы 8—9 мг-экв., а pH за 8,8. Разница же состоит в том, что в Бурлинских озерах, в частности в Б. Топольном, при почти тождественных с Восточно-Балхашским плесом pH и щелочном резерве доломитность осадка заметно ниже, чем у балхашских илов.

Причиной является, как кажется, несколько различный характер питания. В оз. Балхаш испаряется и постепенно концентрируется практически одна вода—р. Или (Каратал и Лепса сходны по составу воды с р. Или); грунтовые же воды играют в питании Балхаша ничтожно малую роль (Д. Г. Сапожников). В системе Бурлинских озер питание осуществляется более сложным путем: частью стоком воды р. Бурлы, частью же, несомненно, подтоком грунтовых вод, которые обычно богаты кальцием. Смешение их с водою озер, особенно оз. Б. Топольного, естественно ведет к избыточному обогащению осадков $CaCO_3$ и, следовательно, к понижению процента доломитности озерных отложений. Здесь действует тот же механизм обогащения осадков $CaCO_3$, какой мы уже разобрали на примере содовых озер Соляноозерной степи.

Итак, самые начальные стадии эволюции карбонатообразовательного процесса в системе углемагниевых озер характеризуются накоплением в осадке только $CaCO_3$, без примеси магниевых соединений, причем $CaCO_3$ здесь часто в очень большой степени органогенный. Лишь когда щелочной резерв зайдет за 8—9 мг-экв., а pH подымется до 8,8 и выше, начинается накопление магниевых соединений в виде доломита. Степень доломитности илов зависит от способа питания озер: при питании только из одного источника верховой воды доломитность выше (до 54—66%), при вмешательстве разнородных грунтовых вод доломитность низкая (~20%).

3. Карбонатообразование на средних степенях осолонения озер углемагниевого типа

Обратимся теперь к оз. Б. Кулундинскому, которое со своей минерализацией в 5,25% является представителем средних ступеней в эволюции карбонатного процесса в углемагниевых озерах.

Озеро Б. Кулундинское, расположенное в середине Кулундинской степи, представляет собою обширный водоем до 35—38 км длиной, 20—25 км шириной и до 4,5 м глубиной в центральной части. Щелочной резерв озера достигает по ряду проб в среднем 24 мг-экв. (С. З. Макаров), а pH, по нашим определениям в августе 1946 г., величины 9,2—9,3.

Для изучения состава карбонатов были взяты в анализ 6 проб, из которых одна представляет собою илистый песок, другие пять — светло-серые сильнокарбонатные илы, взятые в расстоянии от 400 до 700 м от берега. Морфологически карбонаты везде представлены пелитоморфной разностью.

Анализы солянокислых вытяжек представлены в табл. 84; вытяжки, как обычно, делались после отмывки от хлористых и сернокислых солей.

При первом же взгляде на таблицу бросается в глаза чрезвычайно высокое количество MgO, извлекаемой соляной кислотой; оно недалеко отстоит от массы CaO, переходящей одновременно в эту же вытяжку. Вместе с тем осадок обнаруживает и значительные количества CO_2, которая при расчетах связывает почти 60—65% всего магния, оставляя в качестве избыточного 3—4% MgO. Термограммы 3 образцов, взятых у с. Херсонки, обнаружили эндотермические остановки при 615—620°, при 720—745° и при 860—880° и один раз резко выраженную экзотермическую при 960—985° (см. фиг. 115). Эндотермическая при 615—625° и экзотермическая при 960—985° отвечают гидрослюде, во множестве представленной в образцах и хорошо уловимой даже макроскопически. Остановки же при 720—745° и 860—880° указывают на наличие доломита и кальцита. Доломит был подтвержден М. Г. Барковской и при оптиче-

Таблица 84

Состав карбонатов в осадках оз. Б. Кулундинского в %

Осадок и место его взятия	Минеральный нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO	CO_2	Сумма солей	Кальцит	Доломит	Остаток MgO
Р. Суетка, песок илистый	87,76	1,72	2,00	0,60	1,50	93,58	3,57	—	0,60
Р. Кулундинка, то же	86,64	2,00	2,32	0,68	1,86	93,50	4,84	—	0,68
Оз. Б. Кулундинское у Белогородки	65,68	2,38	7,68	4,78	10,40	90,92	3,85	18,25 (82)	0,77
То же, у Херсонки, ил	34,44	3,72	13,12	—	16,18	—	—	—	—
То же, обр. 158	28,96	4,52	14,53	9,90	18,70	76,61	10,83	27,86 (72)	3,79
То же, ил в 500 м от берега	28,98	3,53	14,38	9,67	17,54	94,37 (с пот. при прок.)	11,50	26,16 (70)	3,93
То же, у Знаменки, песок илистый, обр. 98	86,78	0,48	5,98	0,46	5,36	99,06	9,16	2,79 (23)	—
То же, у Знаменки, ил в 700—800 м от берега, обр. 100	38,68	4,14	12,93	7,39	14,82	77,98	3,01	20,86 (87)	2,99

Примечание. В скобках показан процент доломитности от суммы карбонатов.

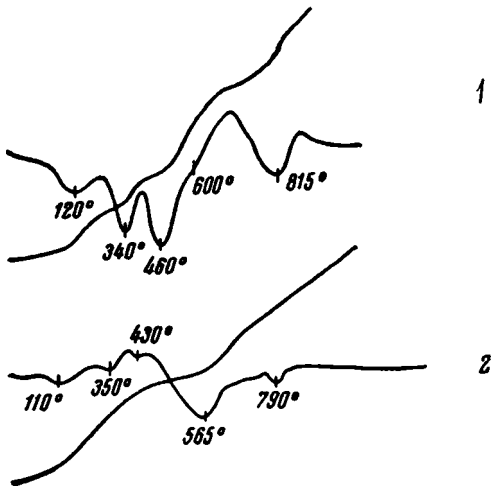
ском изучении нескольких образцов. Учитывая это обстоятельство, весь углекислый магний в табл. 84 рассчитан на доломит. Оказалось, что степень доломитности илов оз. Б. Кулундинского значительно превышает то, что известно относительно Балхаша и Бурлинских озер, и достигает 70—82%. Илы Б. Кулундинского бассейна приближаются уже к нормальным доломитовым осадкам! Впрочем, это относится лишь к собственно пелитовым осадкам, илистые же пески дают пониженную доломитность, равную всего 23%, точно воспроизводя соотношения, наблюденные в оз. Балхаш.

К сожалению, мы не располагаем водоемами, которые обладали бы соленостями, переходными от средних к большим, и прямо должны обратиться к озерам с минерализацией от 14 до 20%. Сюда относятся Прибалхашские соляные озера, Анж-Булат и водоемы Соляноозерной степи.

4. Карбонатообразование на высоких степенях осолонения озер углемагниевого типа

Как известно, вдоль южной и частью юго-восточной окраины оз. Балхаш имеется серия маленьких соленых озерков, одни из которых садят NaCl, другие мирабилит, а некоторые вовсе пересохли, обратившись в тонкие солончаки. Питаются эти водоемы главным образом за счет притока воды из Балхаша. Д. Г. Сапожниковым посещены 4 таких пересохших озера, из которых собраны илы с солью и отдельно соль, а также тенар-

дитовое оз. Карачеган, из которого собраны отдельно ил и кристаллы тенардита, загрязненные илом. Оз. Анж-Булат представляет собою конечный пункт стока и испарения воды Бурлинской системы, а также, несомненно, и грунтовых вод окружающей степи. Площадь его огромна—около 120 км^2, но глубины совершенно ничтожны. Осенью садит мирабилит. В дождливое лето 1946 г., в июле, при нашем посещении садки соли не было. В пунктах наблюдения по восточному побережью озера рапа отстояла далеко ($^1/_2$ км) от коренного берега, а песчаный пляж вблизи рапы был покрыт белым наилком. Под рапою шел тоненький пластик белого ила (около 1—2 см), за ним небольшой пластик тенардита, а ниже опять белый ил. Образцы были отобраны из пляжевого песка, карбонатных линз в нем, белого ила над тенардитом и под ним. Что касается соленых озер Соляноозерной степи, то это по большей части очень небольшие и мелководные, причудливых очертаний водоемы, садившие в августе — сентябре 1945 г. каменную соль. Анализированные образцы представляют собою частью поверхностные илы (и илистые пески), частью пробы каменной соли и тенардита из скважин, буривишихся партией Западно-Сибирского геологического управления (геолог Рыжков). Результаты анализов солянокислых вытяжек (после отмывки от Cl′) собраны в табл. 85 и 86; на фиг. 107 воспроизведены термокривые анализированных проб.



Фиг. 107. Термограммы осадков сильно засоленных озер углемагниевого типа.

1 — оз. Анж-Булат, наилок над песком; *2* — прибалхашские озера.

Изучение всех этих материалов позволяет разделить все 28 изученных образцов на три группы, достаточно различающиеся одна от другой. К первой группе относятся прибалхашские озера II, IV и V и все образцы оз. Анж-Булат (всего 11 проб). В анализах их бросается в глаза резко выраженное преобладание MgO над CaO, причем главная масса окиси магния, судя по количеству CO_2, находится в карбонатной форме и лишь подчиненная не связана с карбонатами. В термограммах совершенно отсутствует доломитная остановка, но очень хорошо выражена магнезитовая (при 565 °С) и бруситовая при 450—490° С. Отсюда вытекает, что в отличие от всех разобранных до сих пор случаев углекислый магний и углекислый кальций садятся в этих озерах раздельно, причем магний образует магнезит с некоторой примесью гидромагнезита.

Ко второй группе относятся образцы оз. Малинового, Глауберова, Кочкового, всего 10 образцов. В их анализах количество MgO обычно приблизительно равно CaO или же уступает ему, порою весьма заметно. CO_2 связывает главную массу MgO, оставляя сравнительно небольшое количество остаточной окиси магния. На термограммах попрежнему полное отсутствие доломитовой остановки и ясные остановки — магнезитовая (при 630° С), бруситовая (при 460° С) и при 350° С. Таким образом, здесь опять налицо магнезит и гидромагнезит (или основные соли углекислого магния); они подмешаны к кальциту, которого в данном слу-

чае много и который количественно превышает магниевые соли. В этом преобладании кальцита над магнезитом и основными солями магния и заключается особенность, отличающая вторую группу образцов от первой.

К третьей группе относятся образцы I и III пересохших

Таблица 85

Состав солянокислой вытяжки из солевых отложений Прибалхашских озер в %, по Д. Г. Сапожникову

	Осадки озера Кос-Агач (I)		Пересохшее озеро на острове Ультарахты (II)		Пересохшее озеро к западу от пос. Кара-Чеган. Ил с солью (III)	Кара-Чеган. Тенардитовое месторождение (IV)		Кара-Чеган. Пересохшее озеро к В от поселка (V)	
	верхний слой	нижний слой	соль	соль загрязненная		ил	кристаллы тенардита	тенардит с поверхности дна	кристаллы тенардита
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Минеральный нерастворимый остаток	11,22	36,41	11,59	8,86	69,70	16,58	12,57	13,83	23,25
R_2O_3	1,43	3,39	0,80	0,73	5,19	1,68	0,84	2,93	3,41
CaO	23,74	24,94	4,14	3,27	6,72	6,94	8,71	11,93	10,05
MgO	5,69	2,91	30,27	33,49	3,53	29,70	27,72	25,65	20,57
SO_3	2,50	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	21,55	19,65	—	—	5,75	31,48	(37,08)	32,41	28,62
Сумма	66,13	87,30	83,08	78,10	90,89	86,35	86,92	86,79	88,02
$CaSO_4$	4,25	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaCO_3$	39,24	44,51	7,29	5,84	11,99	12,38	15,54	21,29	15,29
$MgCO_3$	8,24	0,15	63,30	55,92	0,92	49,84	(57,47)	44,17	41,97
MgO остаточный	1,75	2,84		6,72	3,09	5,87	?	4,57	0,50
Кальцит	29,46	44,28	7,39	5,84	10,90	12,38	15,54	21,29	15,29
Доломит	18,02	0,38	—	—	2,91	—	—	—	—
Магнезит	—	—	63,30	55,92	—	49,84	(57,47)	44,17	41,91
Гидромагнезит	—	—	?	+	—	+	+	+	+
Брусит (?)	+	+	+	—	—	+	+	+	+
Mg-силикат	—	—	—	?	—	+	?	?	?

Примечание. В пробах 1,2,5,7 в водной вытяжке были обнаружены значительные количества $CaSO_4$.

озер Прибалхашья. В анализах их CaO резко преобладает над MgO, термограммы же ясно показывают наличие доломита и отсутствие магнезита или основных солей магния. Парагенезис здесь существенно иной — кальцито-доломитовый, сходный с тем, какой мы констатировали на ранних и средних ступенях осолонения углемагниевых озер.

Это последнее обстоятельство весьма существенно. Оно показывает, что илы пересохших озер I и III отложились еще при малых и средних соленостях рапы. Полная потеря воды и полное обсыхание произошли у них быстро и оставили после себя кристаллы соли, включенные в илы ранних стадий жизни бассейна. Карбонатного парагенезиса, специ-

Состав солянокислой вытяжки из осадков сильно

Осадок и место его взятия	Минеральный нерастворимый остаток	R_2O_3	CaO	MgO
Оз. Анж-Булат, обр. 75, песок на пляже вблизи рапы	79,51	3,15	2,26	4,90
То же, обр. 78, карбонатные линзы в песке на пляже	79,58	1,35	3,02	5,04
То же, обр. 74, наилок на пляже	36,88	3,32	3,94	20,98
» » обр. 80, белый ил над солью в озере	43,30	5,32	6,50	13,77
То же, обр. 81, белый ил под солью в озере	56,85	4,62	6,89	9,45
Оз. Глауберовое, пленка соли сверху	74,61	0,44	7,66	4,54
Оз. Кочковое, тенардит, обр. 103	82,81	0,93	3,81	3,85
То же, обр. 102	82,57	1,34	4,10	2,76
» » скв. 71, обр. 2	68,01	4,99	6,53	6,38
» » обр. 3	50,76	4,75	10,88	10,71
» » обр. 4	47,03	5,62	12,15	11,16
» » обр. 5	53,30	4,73	12,16	6,21
» » обр. 6	63,98	4,59	10,83	4,86
Оз. Малиновое, песок черный	59,05	1,89	9,44	9,56
То же, ил белый из-под конкреций	55,40	10,10	7,56	8,32
» » песок черный гравийный	28,94	1,10	14,31	20,05
» » » » »	89,18	1,87	3,15	1,71
» » ил из-под конкреций	14,85	0,92	24,06	17,00
» » ил белый	51,28	1,63	15,16	9,19

фического для стадии высокой минерализации углемагниевых озер, здесь не сформировалось; вернее он количественно столь незначителен, что примесь его к илам ранних стадий осолонения никак на термограммах не сказывается.

Наоборот, в образцах прибалхашских озер II, IV, V, оз. Анж-Булата и озер Малинового, Глауберова, Кочкового мы имеем дело с образованиями, возникшими в длительно существовавшую стадию высокой минерализации рапы и потому обладающими своим специфическим карбонатным парагенезисом, отличным от парагенезиса ранних и средних степеней осолонения. Характерная черта этого парагенезиса — отсутствие доломита и состав из кальцита и магнезита с большею или меньшею примесью гидромагнезита и вообще основных солей углекислого магния. При этом количественные соотношения между кальцитом и магнезиальными солями резко колеблются от одного озера к другому, что, очевидно, целиком зависит от водно-солевого питания водоема по схеме, уже неоднократно в предыдущем описанной.

5. Общая схема карбонатообразования при осолонении озер углемагниевого типа. К вопросу о генезисе магнезиальных карбонатов

Мы можем теперь получить общую синтетическую картину того, как изменяется карбонатообразовательный процесс при прогрессирующим осолонении углемагниевых озер. В самые первые моменты осолонения

Таблица 86

соленых озер углемагниевого типа в %

CO_3	SO_3	Сумма	Гипс	Кальцит	Магнезит (+гидромагнезит)	Остаточный MgO
4,78	—	94,60	—	4,03	5,76	2,15
7,67	—	97,66	—	5,39	10,15	1,19
19,24	—	84,36	—	7,03	30,95	6,18
14,63	—	83,52	—	11,59	18,25	5,03
13,83	—	91,64	—	12,29	16,15	2,13
9,39	0,05	96,69	0,08	13,59	6,53	1,41
5,87	0,15	97,42	0,25	6,69	5,61	1,13
5,27	0,16	96,20	0,27	7,12	4,10	1,96
9,46	—	95,37	—	11,65	8,32	2,40
16,57	—	93,67	—	19,42	15,39	3,35
18,13	—	94,09	—	21,63	16,48	3,28
16,81	—	93,21	—	22,77	13,03	Нет
11,65	—	95,91	—	19,33	6,04	1,97
14,73	0,22	94,89	0,37	17,30	13,28	3,21
13,66	0,18	95,22	0,31	13,24	19,00	1,62
32,28	0,29	96,97	0,49	25,89	39,78	1,00
4,42	0,17	100,52	0,29	5,39	2,88	0,33
36,29	0,29	93,41	0,49	43,25	32,55	—
22,28	0,16	100,30	0,27	27,57	20,31	—

в осадке накопляется только $CaCO_3$ в виде кальцита, причем в очень большой степени биогенного происхождения. С достижением солености в 0,4—0,5% при щелочном резерве около 9—8 мг-экв. и pH около 8,8 в осадке появляется карбонатный магний в виде доломита; чисто кальцитовые илы сменяются кальцито-доломитовыми разной степени доломитности, что определяется условиями водно-солевого питания озера; одновременно все больше падает роль биогенной формы $CaCO_3$. Эта стадия кальцито-доломитового парагенезиса длится очень долго, во всяком случае, до соленостей свыше 6%. Но при очень высокой минерализации, может быть около 10—12%, и этот парагенезис исчезает, заменяясь кальцито-магнезитовым с примесью основных солей углекислого магния. Такого рода комбинация карбонатных минералов во всяком случае встречается уже при соленостях в 13—14% и сопровождает затем садку тенардита, мирабилита и каменной соли.

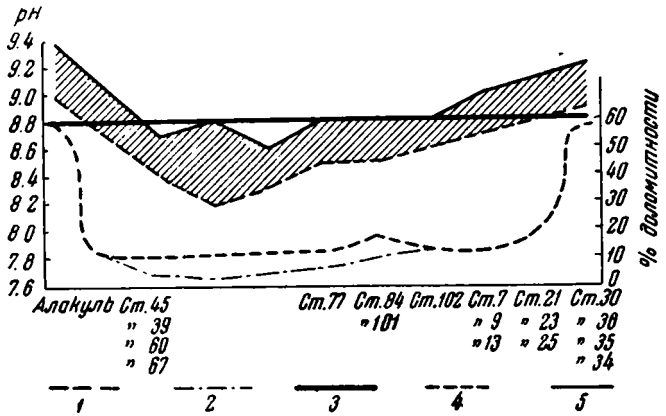
Ясное отличие карбонатного процесса в углемагниевых озерах от карбонатообразования в содовых бассейнах вырисовывается достаточно отчетливо. Добавим, что сколько-нибудь уловимых накоплений магнезиальных силикатов типа сепиолита-керолита в углемагниевых озерах не констатировано.

При наличии процесса, подобного только что охарактеризованному, сами собою встают два кардинальных вопроса: 1) как формируется доломит в начальных и средних стадиях осолонения и 2) почему при высокой минерализации происходит раздельное накопление кальцита и углемагниевых солей.

При современном состоянии физико-химической теории карбонатообразования на оба этих вопроса можно дать лишь гипотетические, предварительного характера ответы, оставляя основательную разработку физико-химии на долю последующих исследований.

В 1945 г., когда изложенной совокупности знаний еще не было, а были установлены доломитные илы только в оз. Балхаш, мною была предложена для балхашского случая генетическая схема, согласно которой доломит представляет первичный химический осадок из воды, как только в растворе установится определенный режим pH и щелочного резерва.

Для доказательства этого была построена диаграмма (фиг. 108), на которой даны: 1) средние летние значения pH на разных участках озера из многочисленных определений ВНИОРХ; 2) отклонения pH от среднего значения в сторону максимума; 3) области массового развития доломита



Фиг. 108. Связь доломитообразования с карбонатным режимом в оз. Балхаш.

1 — степень доломитности балхашских илов в процентах от карбонатной части; *2* — доломитность илов центральной части Балхаша после исключения $FeCO_3$; *3* — значения pH, при которых происходит садка доломита из воды; *4* — средние значения pH для отдельных солевых районов оз. Балхаш за время июль—сентябрь; *5*—максимальные значения pH в тех же районах и условиях.

в донных осадках. Из этой диаграммы видно, что как только на крайнем востоке средние значения pH за лето достигнут 8,8—8,9, доломит массами появляется в осадке. Очевидно, на крайнем востоке при pH около 8,8—8,9 (и выше) концентрация доломита в озерной воде превышает его возможную при данных условиях растворимость, доломит становится пересыщающим раствор и потому уходит в осадок. То же происходит и в крайнем южном Алакульском заливе с его pH=9,4—9,6. В центральной, большей части озера средние значения pH в летний промежуток времени не достигают 8,8—8,9 и потому массового образования доломитов здесь не происходит. Однако, целиком доломитообразование не прекращается и здесь, ибо единичные значения pH = 8,8—8,9 продолжают встречаться и в средних частях озера, вплоть до максимально опресненных районов в устье р. Или.

К такому заключению пришел, правда иным путем, и Д. Г. Сапожников, вычисливший произведение активных концентраций ионов, входящих в доломитовую молекулу для всех районов озера с учетом ионной силы растворов в каждом районе. Оказалось, что, начиная от Приилийского района на восток, это произведение концентраций $Ca^{"}$, $Mg^{"}$, $CO^{"}_3$ непрерывно и значительно растет. В предпоследнем и последнем плесах, т. е. в областях массового доломитообразования, величина произведения остается на одном уровне, так сказать стабилизируется. Этот факт был

расценен Д. Г. Сапожниковым как указание на то, что в восточных плесах доломит действительно насыщает озерную воду и поэтому выпадает в осадок.

С целью проверки этих представлений был поставлен опыт, уже описанный в главе I (часть первая). К искусственно приготовленной восточно-балхашской воде с щелочным резервом около 9 мг-экв. и pH = 8,8, т. е. очень близко отвечающей природной, приливался раствор, содержащий в одном случае $CaCO_3$ с 20% $MgCO_3$, во втором — $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в эквивалентных количествах. Выпаривание шло медленно при температур 18—30° С. Полученный осадок был проанализирован химически, оптически и термохимически, причем в обоих случаях ни малейших признаков доломита не оказалось, но очень отчетливо вырисовывалась смесь кальцита с основными солями углекислого магния.

Эти опыты заставляют думать, что истинный ход процесса доломитообразования в Балхаше сложнее, чем нам представлялось раньше. При высоком pH и щелочном резерве из озерной воды углекислый магний выпадает не в виде доломита, а в виде более или менее основной соли. Но уже в самые начальные стадии диагенеза илов под влиянием CO_2, выделяющейся в осадке, основная соль усредняется и объединяется с $CaCO_3$ в доломитовую молекулу. Доломитообразование в таком понимании представляет собою в Балхаше двуступенный процесс. В первую фазу из воды оседает, так сказать, «сырой материал» — основная углекислая соль магния и $CaCO_3$; во вторую фазу, протекающую уже в илу, из переработки «сырого материала» возникает собственно доломит.

Понятно, что при новом усложненном понимании доломитного процесса в оз. Балхаш толкование пространственного распределения доломита в осадках, а равно и эпох появления его в истории озера, остается прежним; только сама механика возникновения доломитного вещества становится более сложной. Вместе с тем это новое понимание более согласуется, чем прежнее, со свойствами водных растворов $MgCO_3$, описанными выше, в первой части монографии.

При истолковании исчезновения доломита в осадках озер высокой минерализации следует, мне кажется, исходить из двух обстоятельств. Хотя растворимость доломита до сих пор неизвестна, можно принять, что она лежит где-то в промежутке между растворимостями кальцита и магнезита и во всяком случае заметно больше кальцитовой. Это вполне естественно для двойной соли $CaCO_3$ и $MgCO_3$. С другой стороны, нужно обратить внимание на то, что в осадках углемагниевых озер высокой минерализации обычно присутствуют небольшие количества гипса. Они установлены аналитически в Прибалхашских озерах и макроскопически в озерах Малиновом, Глауберовом, Анж-Булате и Кочковом. Появление $CaSO_4$ в осадке и является, возможно, стимулом к прекращению доломитообразования. В самом деле, преобразование $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в доломитную молекулу требует повышенной концентрации $Ca^{"}$ в растворе. Но садка $CaSO_4$ срезает этот избыток $Ca^{"}$ и тем самым ликвидирует возможности течения доломитообразовательного процесса.

В свете изложенных соображений история образования карбонатных парагенезисов при осолонении углемагниевых озер может быть представлена так. С достижением в воде pH 8,8—8,9 и щелочного резерва 8—9 мг-экв. при летнем испарении воды из нее выпадает смесь $CaCO_3$ с основными солями углекислого магния. Этот процесс осуществляется до предельной минерализации рапы. В озерах малой и средней солености выпавшие магниевые соли затем в процессе диагенеза усредняются и образуют доломит. В озерах же высокой минерализации усреднение хотя и происходит, но возможность садки избыточного Ca

в виде $CaSO_4$ тормозит образование доломита, который здесь и отсутствует.

Понятно, что изложенное есть пока лишь общая гипотеза, нуждающаяся в дальнейшей проверке.

6. К вопросу о размещении углемагниевых водоемов на площади засушливой зоны

Генезис и локализация бассейнов второго класса сложны. С одной стороны, воды этого типа получаются при выветривании массивнокристаллических пород, богатых орто- и метасиликатами и относящихся к разряду основных и ультраосновных (габбро, диабазы, перидотиты); с другой,— воды второго карбонатного класса могут возникнуть в результате смешения и взаимной ассимиляции вод первого и третьего классов. При смешении таких вод происходят примерно следующие реакции:

$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \rightarrow \underline{CaCO_3} + Na_2SO_4$$
$$\downarrow$$
$$Na_2CO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3 + Na_2SO_4$$

Возникающий углекислый кальций уходит в осадок, а $MgCO_3$ накопляется в воде, придавая ей характер воды второго класса карбонатности. Для завершения реакции и перехода смешанной воды во второй класс нужно, чтобы небольшой перевес при смешении имели воды третьего класса.

Сложный генезис вод углемагниевого класса определяет пространственное размещение углемагниевых водоемов внутри засушливой зоны. Они явно тяготеют к предгорным депрессиям и кареалам содовых озер, проникают в их ареал и составляют периферическую полосу, оконтуривающую области развития содовых вод. Такие соотношения можно в ряде случаев наблюдать в сложной гидрохимически Кулундинской степи (Макаров, 1935). Мне кажется, что эта же закономерность вообще контролирует размещение углемагниевых озер на площади современных континентов.

Глава VII. ИЗМЕНЕНИЯ КАРБОНАТНОГО ПРОЦЕССА ПРИ ОСОЛОНЕНИИ ВОДОЕМОВ УГЛЕКАЛЬЦИЕВОГО КЛАССА

(Засушливая зона)

Водоемы третьего карбонатного класса характеризуются водой, в которой $HCO_3' + CO_3''$ связывают обычно лишь незначительную долю имеющегося в растворе кальция; остальная часть его, а также весь Mg и Na связываются сильными анионами SO_4'' и Cl'. Иными словами, водоемы третьего класса характеризуются наиболее простым составом растворенных карбонатов — наличием только $CaCO_3$ и потому могут быть названы углекальциевыми бассейнами. Прочими солевыми компонентами являются в порядке значимости: NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, порою в качестве редкости Na_2SO_4. Постоянное присутствие $MgCl_2$ и $CaSO_4$, особенно последнего, а также исключение из состава раствора, как правило, Na_2SO_4 являются характерными признаками вод третьего карбонатного класса, отличающими их от вод второго класса.

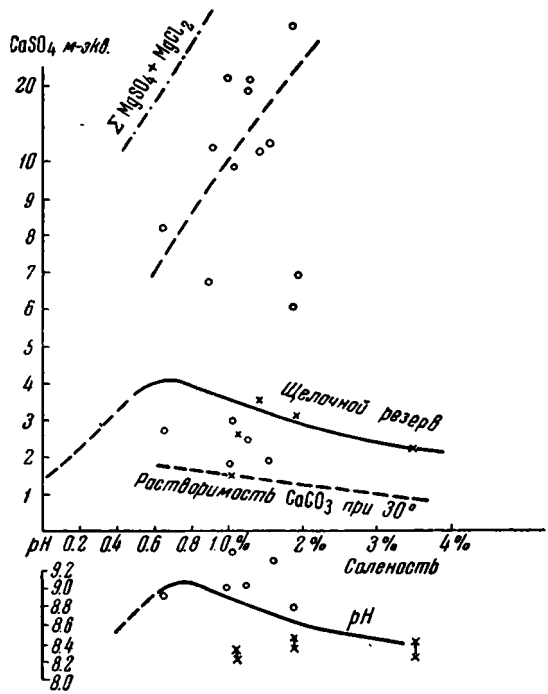
В современный геологический момент этот тип водоемов является господствующим, ибо к нему относятся все океаны и связанные с ними

внутриконтинентальные моря, их лагуны и соленые озера морского генезиса, а также и очень многие озера чисто континентального происхождения, как, например, оз. Иссык-Куль, многие озера Курганской степи, озера Ломовое и Б. Яровое, Бурлинское в Кулундинской степи, оз. Большое Соленое в США и т. д. Несомненно, что этот же гидрохимический тип водоемов господствовал на поверхности Земли и в достаточно отдаленные от нас времена, с конца альгонка во всяком случае. Поэтому мы остановимся на эволюции его карбонатообразования при осолонении с некоторыми подробностями.

1. Эволюция карбонатного режима воды углекальциевых водоемов по мере их осолонения

При анализе этого вопроса мы рассмотрим отдельно сначала самые первые моменты осолонения, от стадии пресных вод до стадии нормального моря, а затем изменения карбонатного режима на высоких ступенях солености.

Материалы по первому вопросу собраны на диаграмме (фиг. 109). На ней отчетливо выступают две особенности: взаимнообратный ход кривых щелочного резерва (= $CaCO_3$) и $CaSO_4$ и значительно более высокое содержание карбоната кальция в природных водах сравнительно с растворимостью его в этих водах при 30° С. Первое обстоятельство целиком отвечает установленному выше (часть первая) правилу доминантной соли, определяющему поведение $CaCO_3$ в присутствии $CaSO_4$. Что же касается второго, то оно объясняется более или менее значительной пересыщенностью углекальциевой солью вод морей и озер засушливой зоны, в чем мы неоднократно могли убедиться еще в предыдущей главе.



Фиг. 109. Карбонатная характеристика воды углекальциевых водоемов при начальных ступенях осолонения.

Кружочки— индивидуальные анализы; крестики—средние значения.

В неодинаковой степени этого пересыщения в разных бассейнах кроется несомненно и причина значительного рассеивания отдельных анализов около некоторой усредненной кривой. Интересно отметить близкий параллелизм между этой кривой и кривой растворимости $CaCO_3$ при 30°С, полученной на примере черноморских вод, и еще более ясный параллелизм между средним ходом щелочного резерва и pH; последнее доказывает, что именно формы и концентрации $CaCO_3$ определяют активную реакцию водоемов третьего карбонатного класса.

Дальнейшие этапы развития карбонатного режима при осолонении водоемов этого класса можно наблюдать на многочисленных лиманах и соленых озерах, тяготеющих к Черному, Азовскому, Каспийскому и Аральскому морям.

Не имея возможности привести здесь весь многочисленный имеющийся в литературе цифровой материал по карбонатному режиму этих лагун и соленых озер, автор представил его графически в виде диаграмм, воспроизведенных на фиг. 110 и 111.

По карбонатному режиму лагуны и соленые озера морского генезиса отчетливо распадаются на две группы.

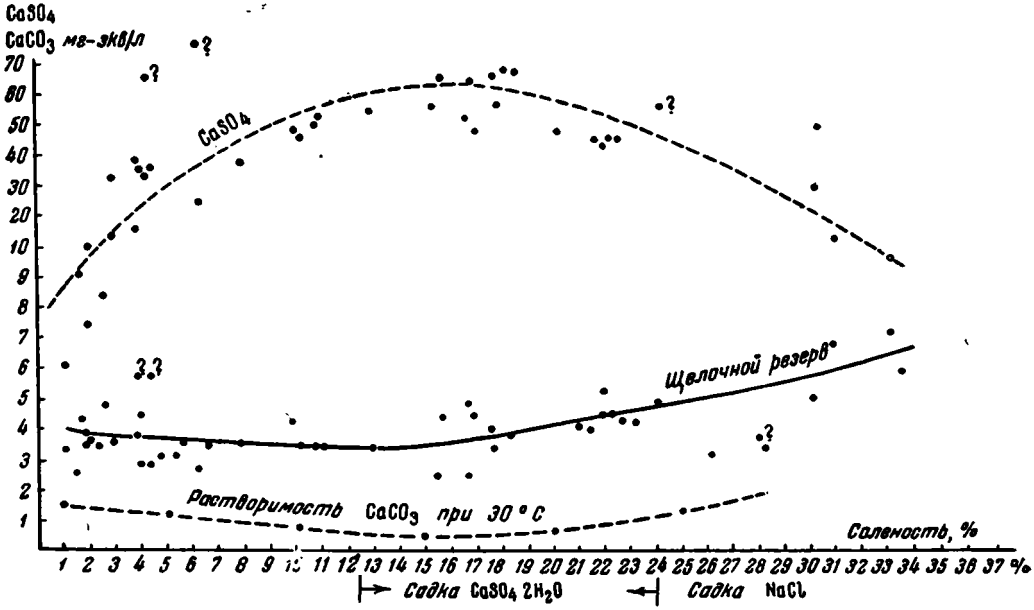
Первая объединяет заливы и соленые озера Черноморского и Азовского побережий и может быть названа азово-черноморской группой, вторая же охватывает заливы Каспия и соленые озера Приаралья и может быть названа группой арало-каспийской.

Из диаграмм фиг. 110 и 111 видно, что при осолонении лиманов и озер черноморской группы вплоть до минерализации в 14—15% происходит в общем очень медленное понижение щелочного резерва от 3,7 в среднем до 3,3—2,8 мг-экв., причем это понижение резче проявляется в черноморских и гораздо слабее в азовских лиманах и озерах. При соленостях >15% наблюдается ясный рост щелочного резерва, достигающего в обеих группах лиманов в среднем, 6,5 мг-экв. при минерализации в 30—32%. Конкретные анализы дают естественно более или менее значительное рассеивание точек около описанной кривой, особенно в первой ее половине, что при пользовании диаграммами отдельных водоемов может вообще не вскрыть слабого наклона кривой вправо — вниз (как это и случилось со мной в первой моей публикации 1947 г.); и только суммирование на одной диаграмме большого числа данных позволяет правильно установить истинный ход процесса и характер хода кривой щелочного резерва при осолонении рапы. Чрезвычайно характерно, что во всем диапазоне осолонения кривая щелочного резерва зеркально и в сильно смягченной форме отображает поведение $CaSO_4$.

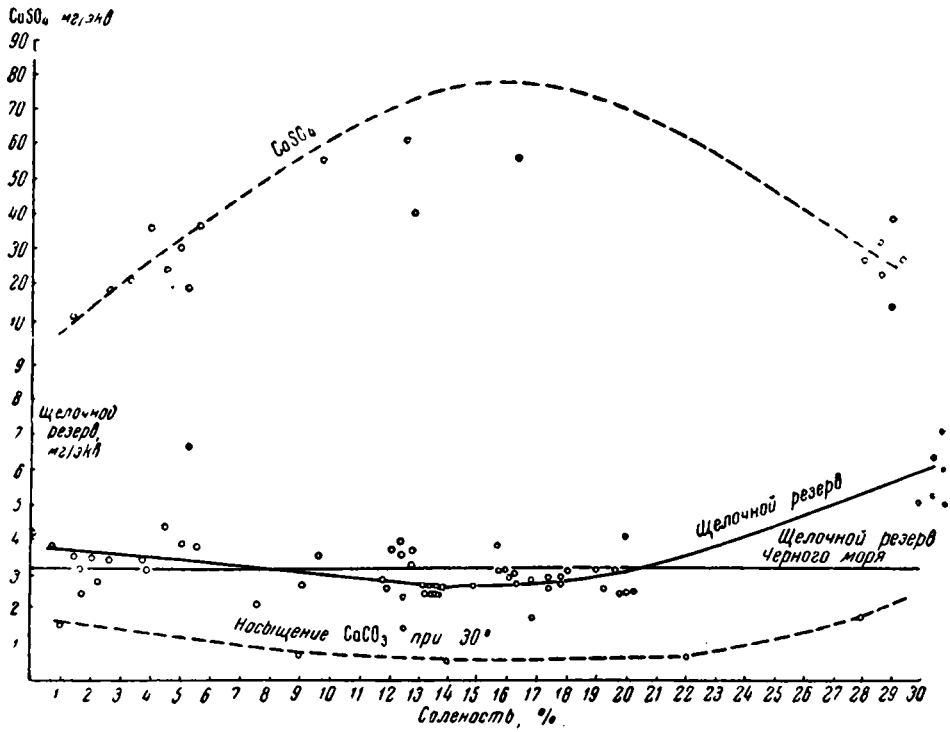
Для истолкования полученной картины на обе диаграммы бассейнов азово-черноморской группы нанесена кривая растворимости $CaCO_3$ при 30°С, полученная нами экспериментально (см. часть 1). Из сравнения этой кривой с кривой щелочного резерва можно убедиться в их изумительном сходстве, почти тождественности. Только начиная от точки перегиба при минерализации 14—15%, между этими линиями намечается некоторое расхождение, все возрастающее по мере осолонения рапы, но оно в общем очень незначительно и ничуть не затемняет отмеченного сходства в пролегании сравниваемых кривых.

Это сходство позволяет утверждать, что при осолонении водоемов азово-черноморского типа щелочной резерв рапы практически определяется содержанием $CaCO_3$, всегда пересыщающим раствор и изменяющимся обратно закону развития $CaSO_4$. Примесей, влияющих на щелочной резерв, здесь очень мало; при этом (что характерно) накопляются они лишь после того, как $CaSO_4$ насытит воду и начнет оседать в виде гипса.

Существенно иными чертами отличается эволюция карбонатного режима у заливов и соленых озер арало-каспийской группы. При постепенной концентрации каспийской воды в заливах Мертвый Култук — Кайдак, Кара-Богаз-Гол — оз. Куули, щелочной резерв, как видно на фиг. 112, быстро подымается. В Каспии, Култуке и Кайдаке при солености в 1,2—6% он составляет 3,2—4,0 мг-экв., изредка до 5. Но в Кара-Богаз-Голе (при 20—22% солей) щелочной резерв подымается до 13—14 мг-экв., а в оз. Куули при соленостях в 28 — 29% достигает 22 — 35 мг-экв.

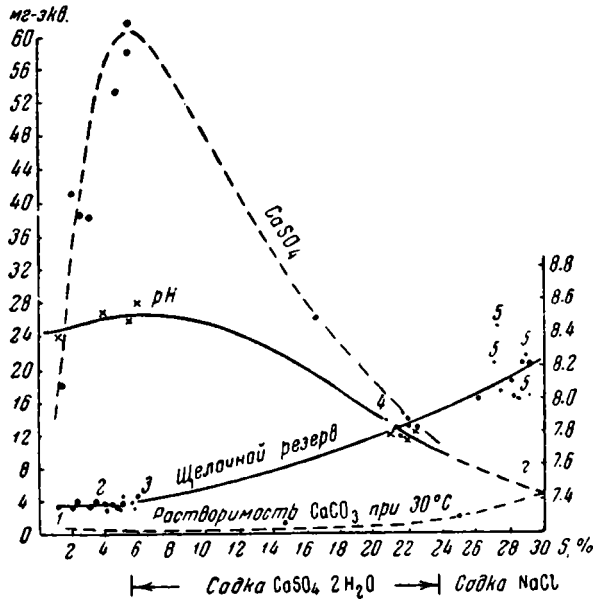


Фиг. 110. Эволюция щелочного резерва при осолонении Сиваша.



Фиг. 111. Эволюция щелочного резерва при осолонении черноморских лиманов и крымских озер.

Одновременно с ростом щелочного резерва pH вначале слегка увеличивается, а затем убывает до 7,7—7,6. То же наблюдается в системе Каспий — оз. Горькое, оз. Эльтон, представляющих реликтовые озера морского генезиса. При осолонении щелочной резерв рапы резко увеличивается, достигая у оз. Горького 10 мг-экв. при солености в 13% и у оз. Эльтона 18—36 мг-экв. при солености от 22 до 30%. У Эльтона, таким образом, щелочной резерв несколько выше, чем у Кара-Богаз-Гола, но при крайних соленостях рапы хорошо совпадает с щелочным резервом оз. Куули. pH при повышении солености вначале слегка подымается (до 8,6), потом значительно падает—до 7,7—7,4, упорно понижаясь по мере осолонения. По прикаспийским озерам (Джаксы-Клыч, Восточное, Топкое, Чумыш и др.) данные по pH отсутствуют; щелочной же резерв у них изменяется совершенно так же, как и у прикаспийских водоемов.



Фиг. 112. Карбонатная характеристика каспийской воды при ее осолонении.

1 — Каспийское море; *2* — Мертвый Култук; *3* — Кайдак; *4* — Кара-Богаз-Гол (в 1930 г.); *5* — оз. Куули.

Сопоставляя описанное развитие щелочного резерва с кривой $CaSO_4$, мы и здесь можем уловить их взаимообратную связь, но в более общей форме. Резкому возрастанию содержания $CaSO_4$ при соленостях 1—6% отвечает практически постоянный щелочной резерв около 3,2—4,2 мг-экв.; быстрому падению $CaSO_4$— нарастание щелочного резерва. Еще менее сходства наблюдается между развитием щелочного резерва и кривой растворимости $CaCO_3$ при 30° С, показанной на фиг. 113. Если при минерализации 1—6% между ними наблюдается достаточный параллелизм, то после 6% наступает резкое расхождение: щелочной резерв явно и очень резко обгоняет очень медленный подъем кривой растворимости $CaCO_3$. Отсюда вытекает, что в отличие от водоемов азово-черноморского типа в арало-каспийских лагунах и озерах $CaCO_3$ играет совершенно подчиненную роль в формировании щелочного резерва осолоняющейся рапы. Главная масса прироста его обязана накоплению в рапе какого-то нового компонента (или компонентов). Существенно заметить, что и в данном случае появление и концентрация этого компонента происходят после того, как $CaSO_4$ насытит рапу и начнет накопляться в осадке. При такой ситуации сам собою встает вопрос: что же это за вещества, интенсивно накопляющиеся в осолоняющихся водоемах арало-каспийской группы, и почему их так мало в бассейнах азово-черноморских.

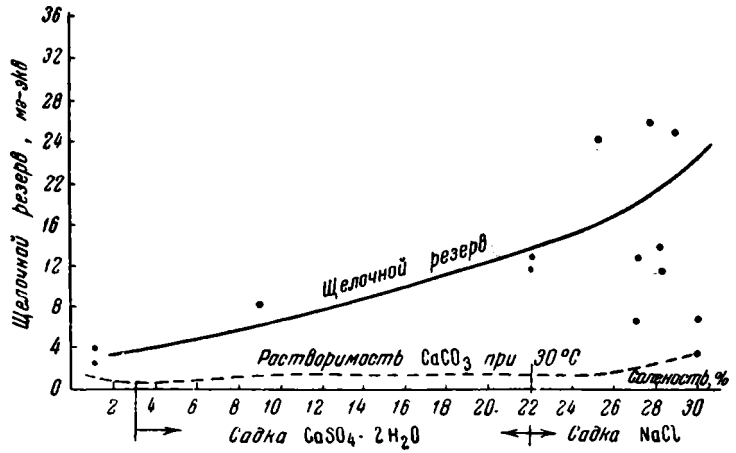
Говоря вообще, таких веществ может быть два: 1) соединения борно-

кислых солей и 2) карбонат магния, возникающий по реакции Гайдингера после того как $CaSO_4$ достигает насыщения:

$$MgSO_4 + CaCO_3 \rightleftarrows \underset{\downarrow}{CaSO_4} + MgCO_3.$$

Возникающий сульфат кальция садится, а карбонат магния появляется в воде и в силу своей большой растворимости накапливается в ней, соответственно повышая щелочной резерв рапы.

К сожалению, определений бора в рапах изучаемых водоемов не производилось и потому трудно сказать, какая именно часть возрастающего щелочного резерва приходится на их долю. Поскольку, однако, в нормальной морской воде концентрация бора ничтожна (0,1—0,2 мг-экв.), надо полагать, что и в осолоняющейся рапе массы бора очень невелики (1,0—1,5 мг-экв.) и, стало быть, таким путем невозможно объяснить рост щелочного резерва



Фиг. 113. Щелочной резерв Аральского моря и приаральских соленых озер.

даже в черноморской группе, не говоря уж об арало-каспийской. Главный источник увеличения щелочного резерва рапы всех вообще осолоняющихся водоемов третьего карбонатного класса нужно видеть, таким образом, в реакции Гайдингера и в накоплении в рапе углекислого магния, причем в азово-черноморских водоемах эта реакция течет очень вяло (слабо), в арало-каспийских же очень интенсивно.

Обращаясь к причинам, которые обусловливают разную силу реакции Гайдингера и разный темп прироста $MgCO_3$, необходимо обратить внимание на следующие два обстоятельства.

Прямая реакция Гайдингера включается, как сказано, лишь тогда, когда $CaSO_4$ достигнет насыщения и станет уходить в осадок. Чем раньше в истории осолоняющегося водоема будет достигнута эта переломная точка, тем больше времени будет действовать реакция Гайдингера и тем отчетливее будет ее результат — рост щелочного резерва.

Сопоставляя с этой точки зрения исходную воду Черного, Каспийского и Аральского морей, получаем, что в Азовском море $CaSO_4$ составляет 0,367 г/л, в Черном по одним данным 0,4 г/л, по другим 0,637 г/л, в Каспии 0,890—0,900 г/л, в Аральском море 1,436 г/л. Как видим, два последних

водоема по концентрации $CaSO_4$ значительно превосходят два первых. При осолонении лагун, питающихся арало-каспийской водой, $CaSO_4$ достигает насыщения уже при 3—4-кратном упаривании исходной воды, тогда как у азово-черноморских лагун лишь при 7—12-кратном упаривании. Иными словами, реакция Гайдингера в истории арало-каспийских лагун и соленых озер начнет «работать» гораздо раньше, чем в истории лагун азово-черноморских. Понятно, что щелочной резерв у первой группы должен расти много быстрее, чем у второй группы.

Другим существенным условием интенсивности реакции Гайдингера является введение в реакцию возможно больших масс $MgSO_4$, толкающих, по закону действующих масс, реакцию Гайдингера слева направо. Сопоставляя содержание $MgSO_4$ в исходной воде, получаем: в Черном море 1,3 г/л $MgSO_4$, в Каспии 3,0 г/л, в Аральском море 2,6 г/л. Эти различия еще усиливаются неодинаковостью питания осолоняющихся водоемов разного типа и массами вносимых в них сульфатов магния. Заливы Кайдак и Кара-Богаз-Гол питаются непосредственно каспийской, богатой $MgSO_4$ водой. Приаральские озера, как показали Г. С. Клебанов, Ф. Бадер и Л. В. Еловская, суть реликтовые озера и их соли — результат упаривания периодически поступавшей в них аральской воды. Озера Эльтон и Горькое также реликтовые озера и если сейчас в них каспийская вода и не поступает, то все же притекают осолоненные речные и грунтовые воды, со значительным содержанием $MgSO_4$, как это видно, например, на табл. 87 (для рек, питающих оз. Эльтон).

Таблица 87

Питание солями оз. Эльтон

Реки	Сумма солей в г/л	$MgSO_4$ в г/л
Б. Сморогда, 3 км от устья . . .	7,284	0,875
М. Сморогда, 2 км от плотины . .	9,55	2,065
Карантинная	6,20	0,779
Харазаха	11,84	1,648
Ланцух	6,40	1,219

Между тем питание лиманов и соленых озер азово-черноморской группы осуществляется не за счет подтока морских вод, а в подавляющей массе грунтовыми и поверхностными водами, образующими, например, для крымских озер по расчетам А. И. Дзенс-Литовского (1936) до 90% и свыше их водного баланса. Минерализация этих вод и содержание в них $MgSO_4$ ничтожны, как это можно видеть из нижеследующей табл. 88.

Как видим, прикаспийские и приаральские бассейны получают в год неизмеримо больше $MgSO_4$ сравнительно с лиманами азово-черноморского побережья и Крыма. Что же удивительного в том, что в водоемах арало-каспийской группы содержание $MgSO_4$ всегда больше, чем в азово-черноморской? Реакция Гайдингера течет у них поэтому весьма интенсивно и щелочной резерв растет быстро и до больших величин. В азово-черноморской группе содержание $MgSO_4$ понижено, реакция Гайдингера практически почти не идет и щелочной резерв показывает рост чрезвычайно поздний и слабый.

В тех случаях, однако, когда черноморский водоем ставится в условия питания морской водой, реакция Гайдингера ускоряется и щелочной резерв соответственно подымается. Это имеет место в тех частях оз. Сакского, которые искусственно отделены от основной массы его и питаются

Таблица 88

Питание солями Крымских озер

Место взятия пробы воды	Соленость в г/л	$MgSO_4$ в г/л
1. Оз. Сасык-Сиваш		
а) вода из колодцев в устье Тюменьской балки	1,20	0,21
б) вода из Вел. Ключей на восточном берегу Тюменьской балки	1,60	0,24
в) вода ряда источников в Отар-Мойнакской балке и др.	1,73—3,90	0,26
2. Оз. Саки, вода из колодца в тальвеге Чокракской балки	1,755	0,041
3. Оз. Джарылагач, вода из источника у моста	0,1469	0,024

главным образом не подземными водами, а уже концентрированной рапой — в рапохранилище и в карналлитовом бассейне. Щелочной резерв их, по П. Т. Данильченко и М. И. Равич, очень высокий, как видно из табл. 89.

Таблица 89

Щелочной резерв искусственных Сакских водоемов

Водоемы	Плотность при 16° С	Щелочность в мг-экв.
Рапохранилище	1,2527	18,89
Карналлитовый бассейн	1,2997	39,66
» »	1,3031	36,84
Рапа Сакского озера, выпаренная в естественных условиях	1,2821	32,30

Итак, разница в эволюции щелочного резерва в разных группах современных лагун объясняется разным составом исходной для них воды и разным режимом питания их сульфатом магния. У прикаспийских и приаральских водоемов оба названных фактора складываются чрезвычайно благоприятно, усиливая друг друга, у причерноморских и приазовских, напротив, весьма неблагоприятно. На этом примере наглядно демонстрируется, насколько существенную роль в эволюции карбонатного режима лагунных водоемов играет геологическая обстановка, в которой они находятся и которая обусловливает тот или иной режим их водного питания.

Сводя рост щелочного резерва лагун к появлению и накоплению в их рапе углекислого магния, естественно выяснить, в какой именно форме — двууглекислой, средней или основной соли — происходит концентрация этого соединения в рапе.

Для разъяснения химической структуры щелочного резерва П. Т. Данильченко и М. И. Равич (1927) в разных пробах сакской рапы было произведено определение щелочности, с одной стороны, титрованием HCl, с другой—непосредственным нахождением CO_2 весовым путем (см. табл. 90).

Для понимания полученных результатов необходимо иметь в виду, что у бикарбонатов щелочноземельных металлов $R(HCO_3)_2$ отношение

Таблица 90

Формы нахождения углекислого магния в рапе соленых озер

Рапа Сакского оз. Данные определений вычислены на 100 см³ рапы	Уд. вес <1,0789	Уд. вес 1,2527	Уд. вес 1,3031
1. Щелочность, вычисленная в г-экв. OH и умнож. на 10 000	2,86	18,89	36,84
2. Количество CO_2, определенное выкипячением без прибавления кислоты в г-экв. и умнож. на 10 000	2,05	7,87	9,87
3. Количество CO_2, определенное выкипячением после прибавления кислоты, в г-экв. и умнож. на 10 000	2,95	3,18	4,55
4. Щелочность, деленная на CO_2, без кислоты	1,28	2,56	3,73
5. Щелочность, деленная на CO_2, с кислотой	0,97	5,95	8,09
6. Щелочность, деленная на общую сумму CO_2	0,57	1,79	2,55

щелочности, определенной по HCl и выраженной в мг-экв., к массе CO_2, выраженной также в мг-экв., должно быть равно $^1/_2$, ибо титрование $2HCO_3$ требует 2 мг-экв. HCl, величина же $2CO_2$ (отвечающая $2HCO_3$) составляет 4 мг-экв. У нормальных (средних) карбонатов типа RCO_3 аналогичное отношение равно 1, так как титрование нормального карбоната требует 2 мг-экв. и отвечающая ему величина также составляет 2 мг-экв. У основных же солей отношение общей щелочности к CO_2 (в мг-экв.) будет всегда больше единицы: например, у соли состава $R(OH)_2 \cdot RCO_3$ оно равно 2, у соли состава $3R(OH)_2 \cdot RCO_3$ равно 2,5 и т. д.

Сопоставляя сказанное с отношениями, полученными экспериментально (см. пункт 6 табл. 90), видим, что щелочность сакской рапы уд. веса меньшего 1,0789 (приблизительная соленость ~7%) обусловливается присутствием в ней бикарбонатов щелочноземельных металлов, в частности $Ca(HCO_3)_2$; щелочность же при соленостях примерно 25—30% (уд. вес 1,2527) и выше обусловливается наличием основных солей магния. П. Т. Данильченко и М. И. Равич была вычислена нижеследующая таблица (табл. 91), которая дает конкретное представление о составе щелочного резерва анализированной ими рапы Сакского озера.

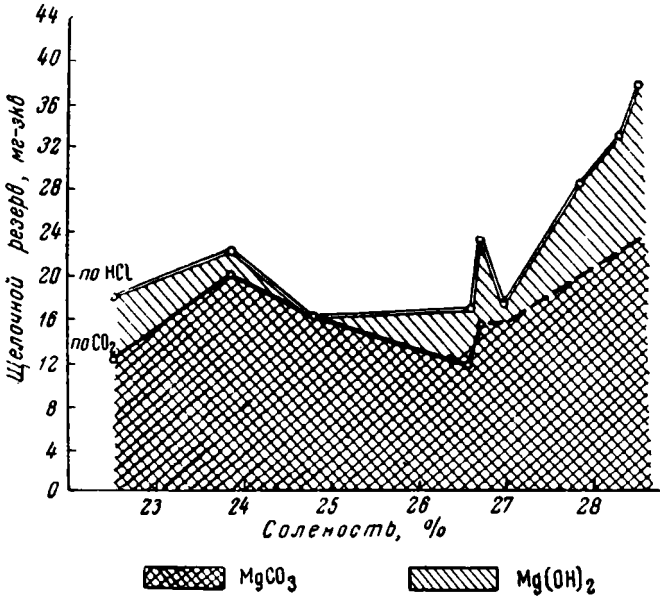
Таблица 91

Формы нахождения углекислого магния в рапе соленых озер

Уд. вес	<1,0789 (=8%)		1,2527 (=25%)		1,3031 (=30%)	
Формула	$R(HCO_3)_2$		$R(OH)_2 \cdot RCO_3$		$3R(OH)_2 \cdot 2RCO_3$	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
Отношение щелочности к CO_2	0,50	0,57	2,00	1,79	2,50	2,55

Аналогичные результаты были получены В. П. Ильинским (1928) на том же Сакском озере, но другим методом.

«Для решения вопроса о соотношении щелочности гидроксильной, бикарбонатной и карбонатной в зависимости от концентрации рапы,— пишет этот автор,— было проведено электрометрическое титрование рассолов уд. веса 11,7° Bé; 17,2° Bé; 33° Bé; 36,5 Bé — серной кислотой с фенолфталеином и метилоранжем». Оказалось, что «для рапы уд. веса 1,088 (11,7° Bé) характер щелочности отвечает приблизительно формуле $2Mg(HCO_3)_2 \cdot 3MgCO_3$; для рапы уд. веса 1,136 (17,32° Bé) это соотношение близко к формуле $MgCO_3$; для рапы уд. веса 1,245 (23,4° Bé) мы имеем $5MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$; для рапы уд. веса 1,338 — $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$».



Фис. 114. Структура щелочного резерва в рапе оз. Эльтон (по В. Радищеву).

Очень интересно указание В. П. Ильинского, что в формировании щелочного резерва на высоких степенях осолонения принимают участие не только основные карбонаты магния, но и соединения типа $mMgO \cdot nMgCl_2 \cdot pH_2O$, получающиеся от гидролиза $MgCl_2$. Указанием на наличие в рапе основных хлоридов магния является тот замечательный факт, что «абсолютное содержание щелочности является линейной функцией хлористого магния и мало изменяется от содержания остальных солей, от времени, температуры, места и способа получения рапы».

Сходного характера исследования были проведены В. П. Радищевым (1930) над рапой оз. Эльтон. Судя по соотношениям общей щелочности (ацидиметрической, по HCl) и CO_2, определенной весовым путем, «состав веществ основного характера, обусловливающих щелочность в рассолах № 2, 3, 5 (ноябрь, декабрь, май), приближается к формуле $2MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$, а в рассолах № 4 и 9 — к формуле $MgCO_3$. По всей вероятности летом и осенью, до выпадения осенних дождей, т. е. в период наиболее концентрированной рапы, надо ожидать формулы основной углемагниевой соли с большим количеством гидроксильных групп» (фиг. 114). «Цифры щелочности, полученные ацидиметрическим путем,— добавляет цитируемый автор,— вероятно, несколько ниже действительных, если основываться на данных иодометрических определений (по методу Рупина) и электрометрического титрования, произведенных мною для сравнения. Поэтому,

величина отношения $\frac{\text{щелочность}}{\text{углекислота}}$ в действительности, вероятно, еще несколько больше найденного. Таким образом, можно считать, что щелочность эльтонской рапы вызывается на протяжении года или основными углемагниевыми солями переменного состава или, в некоторые периоды, средним карбонатом магния, но не двууглекислой солью магния» (1930).

Итак, по мере того, как вместе с осолонением лагуны растет ее щелочной резерв, происходит перестройка самого резерва. На низких ступенях солености единственным носителем щелочного резерва является кальций, в форме двууглекислой соли. С началом реакции Гайдингера наряду с прежним носителем щелочного резерва во все возрастающей степени становится магний, причем в форме сначала средней соли, а потом основной соли переменного состава. На крайних степенях осолонения щелочной резерв частично обусловливается появлением другого соединения магния типа $m\mathrm{MgO}\cdot n\mathrm{MgCl_2}\cdot p\mathrm{H_2O}$.

Таким образом, в рапе осолоняющего водоема чем дальше, тем больше накопляется веществ основного характера, особенно, конечно, у лагун арало-каспийской группы. Наличие таких веществ объясняет ряд свойств, присущих рапе. Так, рапа сильно осолоненных лагун способна поглощать заметные количества хлора, идущего, очевидно, на усреднение веществ основного типа. При приливании к рапе растворов сульфатов или хлоридов тяжелых металлов, особенно $\mathrm{CuSO_4}$ и $\mathrm{BaCl_2}$, осаждаются основные хлориды или окислы этих металлов. Наконец, при разбавлении рапы дестиллированной водой pH их значительно возрастает, очевидно за счет гидролиза основных солей магния; при стоянии разбавленного раствора pH опять доходит до нормы в силу поглощения $\mathrm{CO_2}$ из воздуха и нейтрализации ионов, возникших от гидролиза.

Сопоставляя эти данные по формам $\mathrm{MgCO_3}$ в сильно соленых озерах с формами $\mathrm{CaCO_3}$ в растворах примерно такой же концентрации (см. часть первую, главу I), нельзя не обратить внимания на то, что соединения углекислого магния в этих условиях отличаются гораздо большей основностью. Если углекислый кальций до самых высоких ступеней осолонения (в опытах) удерживает в очень большой степени бикарбонатную форму и лишь частично переходит в форму средней соли, то углекислый магний, напротив, уже при низких соленостях полностью теряет $\mathrm{HCO_3'}$, удерживая лишь ионы $\mathrm{CO_3''}$, а при высоком осолонении раствора теряет и значительную часть $\mathrm{CO_3''}$, приобретая ионы $\mathrm{OH'}$. В этом лишний раз и очень наглядно сказывается уже подчеркнутая выше (часть первая) большая основность магния сравнительно с кальцием.

Характерно, что несмотря на явную и несомненную концентрацию в рапе веществ основного характера, pH ее на высоких соленостях не растет, а падает, и притом значительно, как это мы видели на фиг. 112. Здесь сказывается влияние солевого фона и, в частности, огромная концентрация $\mathrm{MgSO_4}$ и $\mathrm{MgCl_2}$, активная реакция которых, как мы знаем, с повышением солености смещается в кислую сторону (часть первая).

2. Эволюция карбонатных парагенезисов при осолонении лагун и озер углекальциевого типа

Обратимся теперь к изучению карбонатных парагенезисов, характеризующих разные стадии осолонения наших лагун и озер.

В табл. 91—92 сведены существующие на этот счет материалы. Из рассмотрения их легко убедиться, что резкой разнице карбонатного режима двух типов лагунных водоемов отвечает различие в химико-минералогическом составе карбонатов их донных отложений.

Действительно, в азово-черноморской группе водоемов (табл. 92) ни на одном этапе осолонения сколько-нибудь заметного накопления карбонатов магния в илах не происходит. В 14 случаях из 19 $MgCO_3$ составляет от 0,5 до 2—2,5%; в пяти же случаях углемагниевой соли анализом не констатируется совсем. Все это совершенно отвечает тому, что

Таблица 92

Состав карбонатов в осадках лагун и соленых озер третьего карбонатного класса в %

(азово-черноморский тип)

Местонахождение образца	Сумма карбонатов в осадке	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$MgSO_4$
I. Лиманы и соленые озера Черноморского побережья				
Сухой лиман, ил	25,50	23,93	1,57	—
Хаджибеевский лиман, ил	12,90	12,40	0,50	—
Куяльницкий лиман, ил	16,2	12,2	4,0	?
Сиваш, у Сергиевки, ил	9,57(?)	8,27(?)	1,3 *	?
То же	14,45	14,45	Нет	?
Оз. Сакское				
Прослойка ила: I черная, 0,9—2,3 см	16,00	16,00	Нет	8,9
1 белая, 2,3—2,9 »	7,02	6,92	0,10	35,7
II черная, 2,9—3,6 »	14,33	13,20	1,13	10,0
2 белая, 3,6—4,2 см	7,03	7,03	Нет	38,6
III черная, 4,2—4,4 см	12,61	10,81	1,80	10,5
3 белая, 4,4—4,8 см	8,89	8,65	0,24	38,5
IV черная, 4,8—5,0 см	10,39	9,21	1,18	15,8
4 белая, 6,2—6,7 »	8,07	8,07	Нет	43,0
VIII черная, 8,3—8,9 см	11,41	9,69	1,72	11,2
Оз. Донузловское, ил	9,0	9,0	—	0,90
» Мойнакское, ил	19,00	19,00	—	?
» Чокракское, ил	3,19	3,00	0,19	0,15
» Старое, ил	11,51	10,46	1,05	2,57
» Сасык-Сиваш	53,99	53,76	0,23	0,56
II. Лиманы Азовского моря, илы				
Молочный лиман, у с. Кириловки	?	10,72	2,68 *	—
Затока Утлюцкого лимана у с. Горелова	6,64	5,64	1,0	—
Оз. Красное	57,94	57,60	0,34	1,48
» Ханское	24,1	24,1	Нет	1,69
» Кривое	?	37,8	2,65 *	7,37
» Голубицкое	?	16,09	3,26 *	Нет
» Бугаз, солончак	?	1,2	1,8 *	10,4
» Тузлянское	?	24,64	5,91 *	Нет

Примечание. В анализах со звездочкой углекислота определена не была и расчет дан по магнию 5 и 10% солянокислых вытяжек, которые, как известно, извлекают MgO из силикатного остова в количествах 0,5 — 3,5%. Углекислого магния в этих пробах стало быть значительно меньше, и, вероятно, он отсутствует вообще.

наблюдается и в илах материнского для лагун Черного моря. К сожалению, минералогическая природа соединений $MgCO_3$ в черноморских лагунах изучена пока очень мало. Термограммы илов лиманов, выполненные в лаборатории ИГН, обнаружили доломиты. Точно так же и в илах Сакского озера (соленость 12%), по оптическим определениям П. Иванова (1928), присутствует доломит. В обоих случаях доломит образует ничтожную примесь к господствующему кальциту, почему карбонатный параге-

незис может быть назван кальцитовым. Учитывая постоянство химической характеристики карбонатов у водоемов азово-черноморской группы, в высшей степени вероятно, что кальцитовый парагенезис удерживается на всех ступенях осолонения этих водоемов, вплоть до крайних пределов их соленостей. Примечателен характер распределения доломита. Этот минерал рассеян в илах крайне неравномерно — то образует сгущения, то отсутствует вовсе. Такая локализация свойственна обычно новообразованиям, возникшим в илах диагенетически, почему мы (в согласии со всеми исследователями) склонны рассматривать доломит азово-черноморских лагун как диагенетический.

Иначе обстоит дело в водоемах арало-каспийской группы (табл. 92а). Рассмотрим вначале ряд: М. Култук — Кайдак — Кара-Богаз-Гол — оз. Кули. В двух первых бассейнах, при солености в 1—6%, накопление $MgCO_3$, как и в азово-черноморской группе, ничтожно и проявляется спорадически; по крайней мере половина анализов не констатировала этой соли.

В Кара-Богаз-Голе при соленостях в 22—24% картина резко меняется: накопление $MgCO_3$ в нем происходит чрезвычайно отчетливо, так что содержание этой соли в большинстве анализов приближается к содержанию $CaCO_3$, а в трех пробах углемагниевая соль резко превалирует над углекальциевой.

Таблица 92а

Состав карбонатов в осадках лагун арало-каспийского типа в %

Местонахождение образца	Сумма карбонатов	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$
I. Залив Култук				
Середина залива	36,03	31,50	4,53	1,09
Ст. 5	36,67	37,67	Нет	0,23
» 8	40,22	28,02	2,2	0,59
» 11, около 15 км от Ямак-Айракам	32,73	30,61	2,12	0,45
II. Залив Кайдак				
Ст. 17	38,71	34,78	3,93	0,49
» 22	36,64	36,64	Нет	0,74
» 25	68,49	63,37	5,12	8,07
» 6, поверхн. слой	10,17	7,81	2,36	0,43
» 6, следующий за ним	25,28	25,28	Нет	0,68
» 4	15,03	15,03	»	36,30
» 5	25,26	25,26	»	1,22
III. Залив Кара-Богаз-Гол				
Ст. 3, белый ил	13,30	9,42	3,88	32,72
» 4 » »	13,02	1,66	11,36	2,66
» 5 » »	7,89	5,27	2,62	33,85
» 20 » »	22,95	10,47	12,48	22,83
» 22 » »	11,94	1,33	10,61	41,12
» 35 » »	4,61	3,69	0,92	53,33
» 39 » »	33,71	17,54	16,17	0,58

Одновременно происходит и смена минералогических форм углекислого магния. В илах Култука и Кайдака, по С. Г. Саркисяну (1938), встречается доломит. Здесь перед нами, очевидно, тот же кальцитовый парагенезис, с огромным преобладанием кальцита и ничтожной примесью диагенети-

ческого доломита, какой мы видели в лагунах азово-черноморского типа. В Кара-Богаз-Голе в настоящий момент садятся раздельно кальцит и магнезит, что доказывается как экспериментальными работами Л. С. Селиванова (1937, 2) с мутью и рапой Кара-Богаз-Гола, так и термическими исследованиями илов.

В конце октября 1932 г. Л. С. Селивановым были взяты в заливе Сартас 40 л рапы и после 2-месячного отстаивания из них была получена муть. «Она представляла тонкий, чрезвычайно медленно фильтрующийся, почти белый осадок, который, будучи храним в течение 4 лет под слоем рапы, из которой он был отмучен, покрылся розовыми и зелеными пятнами» (водорослевая пленка).

Рапа была декантирована, отсосана и проанализирована, равно как и отфильтрованная муть. Анализ мути оказался следующим (в %):

Состав мути за вычетом отсосанной рапы

$MgCO_3$	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Нераств. остаток	Сумма	$\frac{MgCO_3}{CaCO_3}$
53,12	18,68	5,82	14,86	100	2,83

В другом образце П. А. Колодуб нашел отношение $MgCO_3 : CaCO_3$ еще большим и равным 4,96.

Из этих данных вытекает с отчетливостью, что большая часть углемагниевой соли выпадает из кара-богазской рапы, не будучи связана с $CaCO_3$. В целях разъяснения связей остальной части $MgCO_3$ «чистый $CaCO_3$ в виде порошка был залит рапой в герметически закрытой склянке, хранившейся (при встряхивании от времени до времени) при обычных в лаборатории температуре и давлении. По истечении срока (т. е. почти 4 года спустя) осадок под рапой, сама рапа, а также контрольный образец рапы, хранившийся в тех же условиях, были проанализированы».

В осадке никакого магния не оказалось. Что же касается рапы, то состав ее был следующий:

	CO_3'' %	HCO_3' %	Ca %	Ca мг-экв.	Щелоч. резерв мг-экв.
1. Контрольная рапа	0,008	0,069	0,0459	26,64	12,79
2. Рапа, слитая с осадка . .	0,002	0,057	0,0404	23,41	9,89
			Разница	3,23	2,90

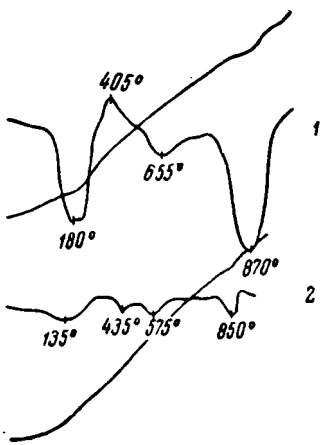
«Сравнивая состав контрольного образца рапы с составом рапы, слитой с осадка и профильтрованной,— пишет Л. С. Селиванов,— находим, что процентное содержание всех ионов, кроме $Ca^{\cdot\cdot}$, CO_3'' и HCO_3', совпадает в пределах точности определения для обоих образцов; что же касается этих последних, то они показывают явное понижение концентраций для второго образца рапы»; при этом «разность концентраций кальция, выраженная в мг-экв., почти равна изменению щелочного резерва в тех же единицах». Это значит, что из рапы в результате длительного настаивания и встряхивания ее с порошком углекислого кальция выпал кальцит. Порошок $CaCO_3$ оказался фактором, нарушившим состояние пересыщения рапы углекальциевой солью, как это обычно для названной соли.

Термографические испытания были сделаны в 1941 г. Н. В. Соловьевым на одном образце белого ила из дночерпательной пробы, полученной от С. В. Бруевича. На термограмме отчетливо были видны кальцитовая и магнезитовая петли (остановки) при полном отсутствии указаний на доломит (фиг. 115).

Из всех этих данных с отчетливостью вытекает, что в рапе Кара-Богаз-Гола $CaCO_3$ и $MgCO_3$ порознь насыщают раствор, почему и садятся раздельно. Образование доломита не имеет места.

Совершенно также обстоит дело в оз. Эльтон. Термические анализы воднорастворимого остатка соли (отмывались Cl' и SO''_4) показали наличие кальцита и гидромагнезита по наличию остановок при 435 и 575°С (рис. 115). Еще более наглядные доказательства такого парагенезиса были получены при химическом анализе одного образца с оз. Эльтон, собранного осенью 1948 г. Д. А. Виталем.

Образец представлял собою коричневато-серую полужидкую массу, которая частью плавала в рапе, частью лежала на дне прибрежной части озера, смешиваясь с кристаллами NaCl. Ветры были нагонные, и эта масса была, очевидно, пригнана к берегу из более открытой части озера и в большом количестве скоплялась в прибрежной полосе озера. После отмывки от SO''_4 и Cl' анализ, выполненный Е. С. Шишовой, дал следующие результаты: нерастворимый остаток —28,40; R_2O_3—2,59%, CaO—1,26; MgO — 23,64; CO_2 — 18,21%; H_2O^+—13,65%; $C_{орг}$—8,40%. После пересчетов получаем: $CaCO_3$ — 2,25%; $MgCO_3$ — 33,00%, $Mg(OH)_2$—11,08%; кроме того, в нерастворимом остатке определено 2,44% SiO_2 от разложения силикатов. Отношение $\frac{MgCO_3}{Mg(OH)_2}$ в анализе отвечает $3(\frac{33,08}{11,08})$, и, таким образом, несомненно, что мы имеем в данном случае дело с основными солями $MgCO_3$, непосредственно выделившимися из воды. Оптическое и термическое исследование образца полностью подтвердило это заключение.



Фиг. 115. Термограммы осадков оз. Эльтон и Кара-Богаз-Гола.

1 — Кара-Богаз-Гол, ил; *2* — оз. Эльтон, нерастворимый остаток NaCl.

Упомянем, что и каменная соль оз. Ломового, принадлежащего третьему карбонатному классу, показала в водонерастворимом остатке преобладание (хотя и небольшое) $MgCO_3$ над $CaCO_3$ (табл. 93), а в термограммах — кальцит и магнезит (+ гидромагнезит).

Таблица 93

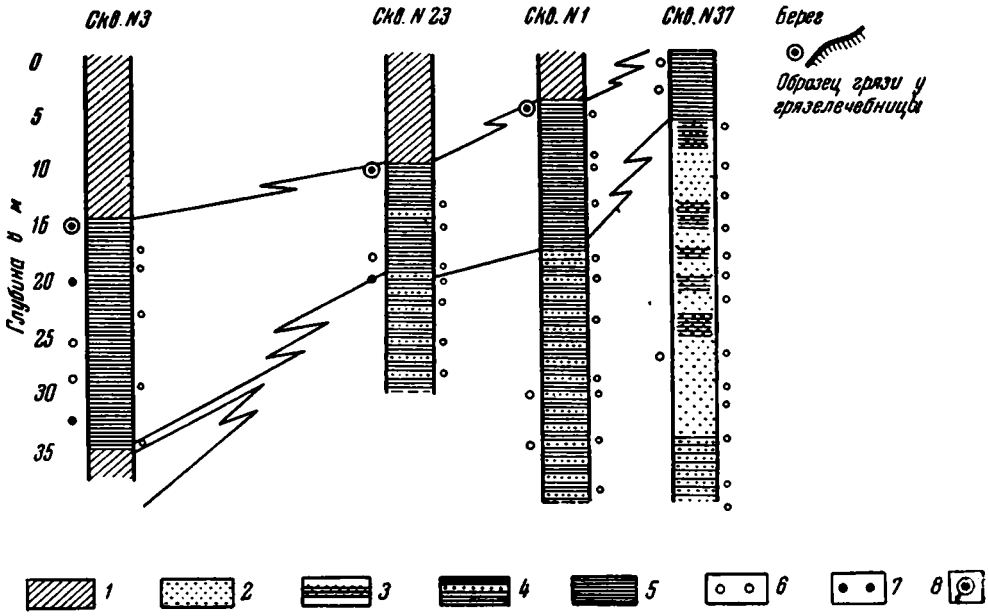
Состав карбонатов в осадках оз. Ломового в %

Наименование образца	Нераств. остаток прокаленный	R_2O_3	CaO	MgO	SO_3	CO_2	Сумма	Кальцит	Магнезит	Гипс
Каменная соль .	37,09	3,65	11,40	14,08	0,26	20,44	86,92	20,17	22,60	0,57
» » .	42,60	3,63	11,27	13,03	0,20	19,00	89,73	19,93	19,65	0,37
Тенардит	32,29	4,39	15,03	14,72	3,64	22,0	92,07	24,09	21,83	5,16
»	35,02	3,58	14,43	15,09	3,00	25,00	96,12	23,48	23,91	4,20
Мирабилит . . .	58,81	4,03	10,96	5,77	7,58	8,55	95,70	14,16	5,68	10,76

Таким образом, можно считать установленным, что в водоемах аралокаспийского типа (и сходных с ними) по мере возрастания их щелочного резерва и накопления в рапе уг-

лекислого магния, последний с какого-то момента появляется и в осадке в виде магнезита и основных солей и $MgCO_3 . nMg(OH)_2$, подмешанных в разных пропорциях к кальциту вплоть до превалирования над ним.

К сожалению, определить точно момент (т. е. степень минерализации рапы), с которым связана смена кальцитового парагенезиса на кальцитово-магнезитовый, пока не удается, за отсутствием достаточно разнообразного набора бассейнов. Определить этот момент — дело дальнейших исследований.



Фиг. 116. Строение иловых отложений оз. Эльтон (по данным Н. Шлезингера и И. Фейгельсона).

1 — каменная соль; *2* — песок; *3* — песок с примесью глины; *4* — песчанистая глина; *5* — глина; *6* — анализы, не показавшие присутствия $MgCO_3$; *7* — анализы, показавшие обогащение $MgCO_3$; *8* — анализы, где $MgCO_3$ резко преобладает над $CaCO_3$.

Смена парагенезов при осолонении, определяемая сравнением серии водоемов, может быть прослежена и на вертикальных разрезах осадков одного и того же водоема. Это хорошо видно, например, на разрезах оз. Эльтон, которые в большей, нижней части показывают характерный кальцитовый парагенезис с ничтожной примесью доломита ($CaCO_3$ — 5—6%, $MgCO_3$ — 0—1%), в илах же, непосредственно подстилающих соляной пласт и в самой соли (фиг. 116), резкое преобладание $MgCO_3$ над углекальциевой солью ($CaCO_3$ — 1,10%, $MgCO_3$ — 9,11%) (Шлезингер и Фейгельсон, 1936). Аналогичный переход обнаруживается в разрезе оз. Ломового и зал. Кара-Богаз-Гол. Характерно, что процессы осолонения последнего протекают очень быстро: еще в начале XIX в. Кара-Богаз-Гол был (Михалевский, 1932) слабосоленым бассейном, и превращение его в соленую лагуну произошло за срок всего 176 л. Соответственно этому, переход от кальцитового парагенезиса к кальцитово-магнезитовому фиксируется здесь отрезком колонки всего 12 — 15 см (Страхов, 1947, 5).

Резюмируя изложенное, получаем следующую схему изменений карбонатонакопления по мере осолонения водоемов третьего класса карбонатности.

В начальные моменты осолонения от обычных пресных вод до стадии морских бассейнов (нормальных или внутриконтинентальных) в осадках накопляется либо только кальцит, либо кальцит с обычно ничтожной примесью доломита. При этом наиболее благоприятны для накопления доломита условия мелкого, хорошо прогреваемого моря.

При осолонении морской воды в лагунах и соленых озерах эволюция карбонатонакопления идет по-разному, в зависимости от геологической обстановки, условий водного питания бассейна и типа эволюции карбонатного режима осолоняющейся рапы.

В азово-черноморском типе лагун и озер осолонение длительное время не сопровождается ростом щелочного резерва; рост этот начинается весьма поздно (при солености 20—22‰) и отличается малой амплитудой. Вместе с тем, карбонатонакопление в илах водоемов этой группы на всех ступенях осолонения характеризуется ничтожными величинами $MgCO_3$ и отсутствием сколько-нибудь выраженной концентрации этой соли против того, что свойственно нормальным морским бассейнам. Кальцитовый парагенезис удерживается без изменений во всей истории лагун азово-черноморского типа. В типе арало-каспийском, напротив, прогрессирующее осолонение сопровождается одновременным ростом щелочного резерва, который на высоких ступенях осолонения (>20‰) достигает величины 18—35 мг-экв. на литр. Одновременно на высоких ступенях осолонения намечается резкое обогащение осадка углекислым магнием, оседающимся в виде магнезита, частью и гидромагнезита, до превалирования его над кальцитом. Кальцитовый парагенезис начальных стадий лагунной истории сменяется на высоких ступенях осолонения кальцитово-магнезитовым.

3. К вопросу о механизме образования магнезиальных карбонатов в водоемах углекальциевого типа

Изложенный в предыдущем фактический материал по карбонатным парагенезисам в водоемах второго карбонатного класса ставит те же два принципиальных генетических вопроса, какие мы уже разбирали в главе V: 1) каким образом формируется доломит, обычно примешивающийся к кальциту на ранних стадиях осолонения этих водоемов, 2) чем вызывается исчезновение доломита на высоких ступенях минерализации, смена его раздельной садкой $CaCO_3$ и $MgCO_3$.

На самых начальных ступенях осолонения лагун и озер доломит образуется в них всеми теми же путями, какими он формируется в слабоминерализованных водоемах. Здесь, несомненно, судя по составу карбонатной части речной мути, присутствует доломит обломочный (I тип). Весьма вероятен доломит, связанный со в н о с о м $MgCO_3$ в составе раковинных частей животных (II*k*), а также доломит, возникший за счет основных солей $MgCO_3$, захваченных кристаллизующимся $CaCO_3$ (II*a*), и осевших под косвенным влиянием растений, повышавших pH воды (II*b*).

Наконец, несомненно присутствует и собственно диагенетический доломит в узком смысле слова (III тип). Особенно значительна порою может быть роль заноса обломочного доломита, вносимого речной мутью. Накладываясь на карбонаты, формирующиеся в самом водоеме, он может, например, на высоких стадиях осолонения, когда аутигенного доломита в лагунах уже нет, придавать карбонатному парагенезису несвойственные ему первично аномальные черты.

В ходе осолонения указанные возможности образования доломита несколько меняются.

С исчезновением по мере осолонения известьвыделяющих организмов исчезает и IIc тип доломитов и резко сокращается тип IIb. Остаются IIa, III и в виде спорадических примесей (смотря по частным условиям геологической обстановки) I тип. Эти соображения указывают пути, какими генерируется доломит в осадках азово-черноморских лагун до самых высоких ступеней их осолонения, и в арало-каспийских — на первых и средних этапах их развития.

Позже на смену доломиту в этих лагунах приходит магнезит. Генезис его, вообще говоря, проще, чем у доломита, и связан с тем, что появляющаяся в рапе, под влиянием реакции Гайдингера, основная соль $MgCO_3$ в некоторый момент насыщает рапу и уходит в осадок уже не в виде подмеси к одновременно садящемуся кальциту, а большими массами, равновеликими $CaCO_3$ или даже большими его. Не вполне ясным остается только, почему этот углекислый магний теперь в процессе диагенеза не устанавливает доломитовой связи с $MgCO_3$, но существует как самостоятельный минерал — магнезит (и гидромагнезит).

Причина заключается, возможно, в неблагоприятно складывающемся балансе кальция. В воде каспийских заливов при солености свыше 6% кальций распределяется между $CaCO_3$ и $CaSO_4$, причем обе эти соли находятся в фазе насыщения, или даже некоторого пересыщения, раствора. Всякая новая избыточная порция Ca, появившаяся тем или иным путем в иловой воде, сейчас же распределится между $CaCO_3$ и $CaSO_4$, пересытит их и уйдет в осадок (в виде кальцита и гипса). Между тем, так как растворимость доломита, повидимому, выше растворимости кальцита, для насыщения грунтового раствора доломитным веществом как раз требуется значительный избыток $Ca^{"}$ над существующей в рапе его концентрацией. Физическая невозможность получить такой избыток в условиях насыщения грунтового раствора $CaCO_3$ и $CaSO_4$ (и непрерывной разгрузки $Ca^{"}$ по этим двум каналам) и является причиной того, что доломитное вещество в илах лагун Каспия находится в состоянии хронического недонасыщения и, следовательно, не выпадает в осадок. Иными словами, прямая реакция Гайдингера, порождающая в осадках высоких степеней осолонения магнезит, одновременно по условиям своего течения запрещает садку доломита. Это не доломитообразующая, а магнезитовая реакция.

4. О размещении осолоняющихся водоемов углекальциевого типа в пределах засушливой зоны

Распределение осолоняющихся водоемов углекальциевого типа внутри засушливой зоны существенно отличается от локализации других ранее рассмотренных типов.

Генетически водоемы третьего класса явственно распадаются на два типа. Первые являются не чем иным, как более или менее отшнурованными от моря заливами — лагунами и, в случае полной изоляции,— солеными озерами морского происхождения. Сюда относится, как будто, большинство водоемов углекальциевого типа, по крайней мере большинство наиболее крупных из них. Вторую группу образуют озера внутриконтинентальные, не имевшие никогда в своей истории связи с морем, как, например, оз. Иссык-Куль, Большое Соленое оз. США и др.

Соответственно двум различным генезисам соленых углекальциевых водоемов, сложны и закономерности их пространственной локализации. Первый тип их—лагуны, заливы, морские озера—тяготеет к побережью

крупных морских водоемов; таковы лагуны Черноморского побережья — Сиваш, Кайдак, Кара-Богаз-Гол и др. Для самостоятельных внутриконтинентальных озер, как Иссык-Куль, Большое Соленое оз. США и др., характерно, что не только само озеро, но и весь его водосборный бассейн целиком помещаются внутри областей развития осадочных пород обычно морского типа. Такой характер субстрата предопределяет вымывание и вынос в озеро солей, захваченных породами в процессе их формирования; поскольку соли эти морские, они уже тем самым создают воды третьего класса карбонатности. Вместе с тем выветривание значительных количеств пирита, обычно заключенного в морских породах, обогащает воды ионами SO_4 и также способствует переходу их в третий карбонатный класс.

Поскольку площади исключительного развития на поверхности осадочных пород свойственны обычно равнинным территориям, удаленным от горных сооружений, водоемы третьего карбонатного класса со свойственным им типом карбонатонакопления также тяготеют к внутренним, удаленным от гор участкам засушливой зоны. Правда, они встречаются порой и среди гор (оз. Иссык-Куль, Большое Соленое оз. США), но всегда сложенных в области питания этих озер только осадочными формациями.

Глава VIII. ОБЩАЯ СХЕМА КАРБОНАТООБРАЗОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ МОРСКИХ И ОЗЕРНЫХ ВОДОЕМАХ

Разобрав отдельные стороны современного карбонатного процесса, естественно обратиться к более общим, присущим ему, закономерностям и к общей схеме его на поверхности Земли в целом.

Первое, что здесь должно быть отмечено, это — теснейшая зависимость между ходом карбонатообразовательного процесса и климатическими условиями земной поверхности.

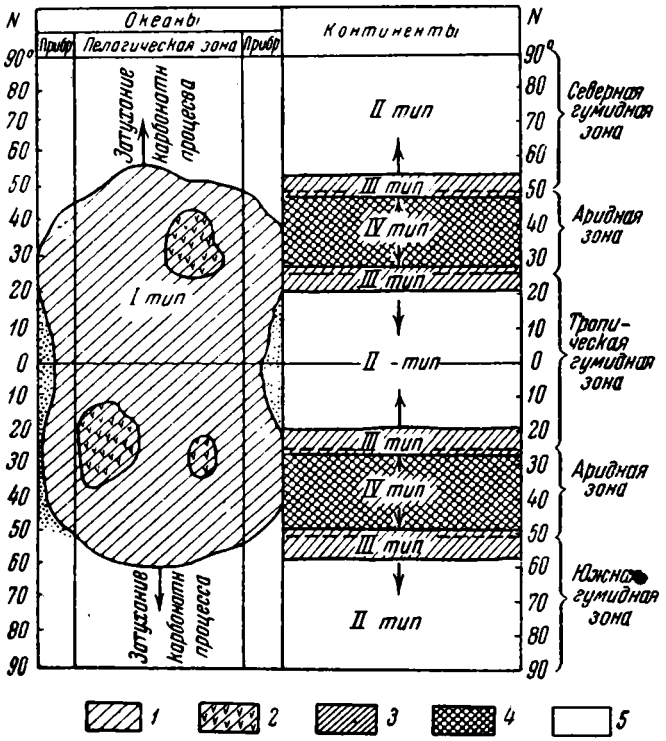
1. Климатическая зональность карбонатного процесса

На диаграмме (фиг. 117) воспроизведены области земного шара, на которых зафиксированы более или менее заметные концентрации карбонатов в озерных и морских осадках. Из рассмотрения схемы отчетливо вытекает, что карбонатонакопление локализуется исключительно в климатах теплых, с повышенной температурой. Осадки климатов холодных или даже умереннохолодных, прилегающих к полярным областям, лишены карбонатов совсем или содержат ничтожное их количество. Карбонатные фации, т. е. осадки с повышенным содержанием $CaCO_3$, здесь, во всяком случае, не развиваются. Е. Кайндл еще в 1929 г. заметил, что севернее 60° с. ш. в Сев. Америке и в Европе нет северных мергелей. Если исключить осложняющее влияние Гольфштрема в Атлантическом океане, то в океанических бассейнах северная граница карбонатных фаций располагается даже южнее, чем эта граница у озер.

В океанических бассейнах и нормальных морях отложение карбонатных осадков происходит независимо от того, является ли теплый климат влажным или засушливым. Для внутриконтинентальных морей, их заливов и озер это последнее обстоятельство, напротив, очень важно. Карбонатные фации в этих бассейнах развиваются лишь тогда, когда теплый климат является засушливым или полузасушливым. Во влажных тропических и субтропических озерах осадки бескарбонатны или очень слабо карбонатны, что объясняется проточностью озер и заливов и малыми кон-

центрациями в них $CaCO_3$, которые даже высокая температура не может привести к состоянию насыщения и пересыщения. Таким образом, связь карбонатонакопления с климатом у внутриконтинентальных водоемов гораздо теснее, чем у водоемов морских.

Отсюда у океанических бассейнов существует единая карбонатообразующая область, располагающаяся в обе стороны от экватора до некоторых средних широт. Внутриконтинентальные же карбонатообразующие бассейны лежат двумя обособленными полосами, одна из которых отвечает



Фиг. 117. Типы и локализация карбонатообразовательного процесса на поверхности Земли.

1 — область развития высококарбонатных океанических отложений; средняя абсолютная интенсивность карбонатообразовательного процесса очень незначительна; *2* — глубокие впадины дна океана со слабокарбонатными осадками; *3* — абсолютная интенсивность карбонатообразования повышена; *4* — абсолютная интенсивность карбонатообразования максимальна; *5* — карбонатообразование стремится к нулю.

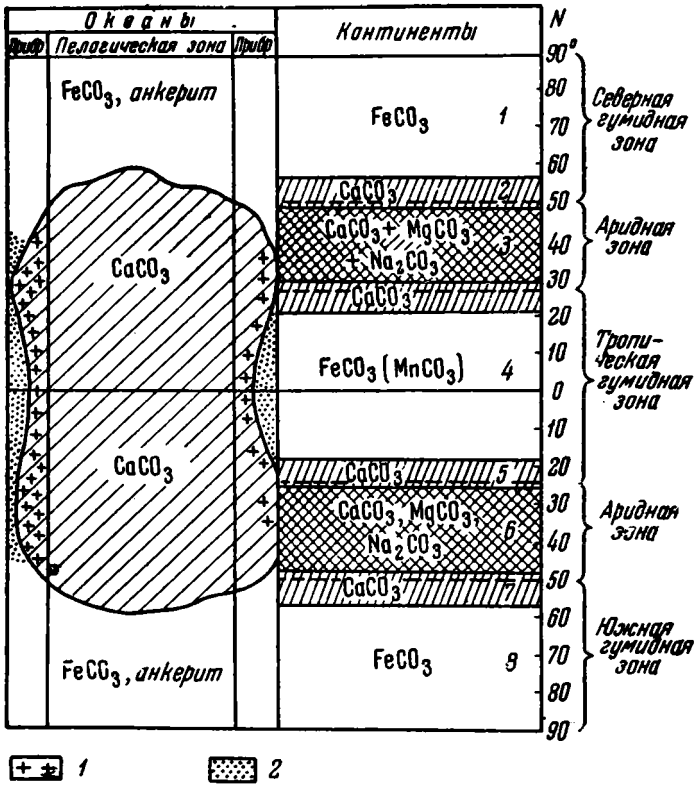
засушливой зоне северного полушария и переходным к ней участкам, другая — засушливой зоне южного полушария. Прихотливость очертаний и локализации самих аридных зон естественно усложняет и зональность внутриматериковых карбонатообразующих водоемов.

Помимо резко разной интенсивности карбонатного процесса в разных климатических зонах океанов и континентов, климатическая зональность Земли влияет также и на минералогический состав карбонатов.

С наибольшей яркостью это сказывается в континентальных бассейнах (фиг. 118).

В гумидных зонах северной (*1*), тропической (*4*) и южной (*6*) наряду с полным или почти полным отсутствием в илах $CaCO_3$ имеются разнообразные указания на наличие больших или меньших скоплений сидерита и вивианита.

Действительно, белая железная руда $FeCO_3$ в штоках, прожилках, пятнах установлена во многих болотах Белоруссии и Германии, причем с сидеритом здесь часто ассоциируется вивианит. Сидерит в озерных отложениях обнаружен пока в единичных озерах (как Габ-Озеро) и в незначительных количествах, но это объясняется, повидимому, исключительно низким уровнем современных знаний об озерном осадконакоплении. Поэтому мне кажется возможным уже теперь назвать области гумидных зон континентов — с и д е р и т о о б р а з у ю щ и м и з о н а м и. Бедность



Фиг. 118. Зональность карбонатных минералов на поверхности Земли.

1 — доломит спорадически в осадках; *2* — прибрежные обломочные отложения.

пресных вод солями Mg заставляет сомневаться, чтобы в пресных озерах гумидных зон возникали вообще или в сколько-нибудь заметных количествах анкериты, почему этот минерал и опущен в наименовании зоны и в ее характеристике.

Вдоль южной окраины таежно-подзолистой зоны северного полушария в США и Европе прослеживается, как мы знаем, переходная полоса, водоемы которой еще пресноводны, но обладают жесткой водой и насыщены $CaCO_3$. В этих озерах, как указывалось выше, идет массовая садка кальцита. Магнезиальных карбонатов, в частности доломита, здесь, однако, не имеется. Поэтому мы выделяем переходную полосу в характерную к а л ь ц и т о н а к о п л я ю щ у ю з о н у. Хотя непосредственных данных и нет, но, исходя из чисто теоретических общих представлений, аналогичные зоны показаны на схеме по окраинам всех других гумидных

полос, при переходе их в аридные. Смотря по местным условиям, они могут, конечно, то развиваться, то отсутствовать.

Собственно засушливые зоны (наилучше изученные пока в части, входящей в СССР) отличаются максимальным разнообразием карбонатных минералов. Здесь не только все известные минералогические формы $CaCO_3$: кальцит, арагонит, μ-кальцит, но и разнообразные формы $MgCO_3$ в виде доломита, магнезита, гидромагнезита и вообще основных углемагниевых солей. К ним присоединяются еще: сода, трона, гейлюсит, нортупит и другие минералы. Конкретные карбонатные парагенезисы водоемов, как мы видели, определяются целиком их гидрохимическим типом, т. е. принадлежностью к первому, второму или третьему карбонатному классу, а также стадией эволюции (осолонения) водоема.

В очерченной картине климатической локализации карбонатных минералов во внутриконтинентальных водоемах бросается в глаза одна характерная черта — антагонизм карбонатов железа и карбонатов Ca, Mg, Na. Там, где обширно развиты сидериты, подавлены карбонаты щелочноземельных металлов, и наоборот. Физико-химически этот антагонизм понятен. В условиях диагенеза сильно карбонатных илов pH грунтового (илового) раствора настолько высок, что приводит железо к практической нерастворимости, иммобильности; железо здесь остается в рассеянном состоянии в осадке. Вместе с тем обилие легко растворимого $CaCO_3$ забирает всю освобождающуюся в диагенезе CO_2, оставляя для железа H_2S. Вот почему из аутигенных железистых минералов карбонатным фациям свойственен почти исключительно FeS_2 обычно в рассеянной форме. В мало карбонатных и бескарбонатных илах pH грунтового раствора значительно ниже, что позволяет железу обширно мигрировать в илах и образовывать многочисленные конкреции, обилие же CO_2 приводит к осаждению железа в виде сидерита или анкерита; последний приурочен возможно к более карбонатным фациям.

Если изложенные соображения верны, их следует, очевидно, перенести и на морские водоемы. Там, где развиваются бескарбонатные или очень слабо карбонатные осадки (илы),— благоприятная среда для сидеритовых и анкеритовых скоплений, и наоборот. Отсюда области высоких широт, где % $CaCO_3$ в осадке ничтожен, а также прибрежные слабокарбонатные илы южных широт, влажных тропиков, являются, вероятно, сидерито-анкеритовыми фациями, как это и показано на нашей диаграмме. К сожалению, проследить эту локализацию карбонатов Fe в современных осадках с полной отчетливостью пока не удается, но происходит это, как мне кажется, исключительно от недостаточной изученности современных морских отложений. Характерно, однако, что среди глинистых малокарбонатных осадков Малайского архипелага действительно были обнаружены сидеритовые конкреции, отмеченные еще в сводке Андрэ (1920). Правда, судя по описанию, они приурочены не к самым поверхностным, собственно современным слоям, а к горизонтам более глубоким. Но этого и следовало ожидать. С такой трактовкой согласуется и то обстоятельство, что в осадках древних морей антагонизм сидерита (анкерита) и кальцита и приуроченность сидерита исключительно к фации, лишенной $CaCO_3$ или содержащей лишь малые его количества, вырисовывается очень ярко, на что мною уже было недавно обращено внимание.

Кальцит и арагонит развиты в осадках морей очень широко от высоких широт до экватора, но максимальные скопления их свойственны, как указывалось, средним и низким широтам с повышенной температурой.

Что касается доломита, то наиболее благоприятные условия для генезиса его имеются, по существующим представлениям, в области мелководного шельфа, в районах с плоским побережьем и отсутствием рек, что

чаще всего бывает, когда море лежит в аридной зоне. Карбонатные осадки в этих местах подходят порою вплотную к берегу, и здесь-то, в условиях теплой воды и обильных зарослей водорослей, осуществляется массовое локальное осаждение основных солей $MgCO_3$, превращающихся в ходе диагенеза в доломит. Очень часто эти процессы осуществляются у побережий коралловых островов, осадки которых поэтому часто и бывают доломитовыми. Эта локальная сильная доломитизация и отмечена на диаграмме крестиками. При переходе к пелагическим зонам морей резкая доломитность осадка падает и остаются только отдельные кристаллы доломита, рассеянные в карбонатном осадке и дающие при анализе от долей процента до 2—3% $MgCO_3$.

2. О влиянии тектонического режима на возникновение в водоемах высококарбонатных осадков

Как ни существенны для карбонатного процесса климатические условия, все же одного благоприятного климата еще недостаточно для того, чтобы на дне бассейна возникли высококарбонатные — в процентном выражении — осадки. Такого рода осадки образуются лишь в тех водоемах, или в тех частях крупных водоемов, где это «разрешается» специфическим тектоническим режимом, господствующим на водосборных площадях бассейна или на прилежащих к крупному бассейну частях континента.

Чтобы подойти к оценке тектонического фактора, необходимо напомнить то выдающееся значение, какое имеет внос в бассейн обломочного силикатного материала в возникновении высоких процентных концентраций $CaCO_3$.

На анализе Атлантического океана мы убедились, что переход от малокарбонатных прибрежных осадков к высококарбонатным пелагическим известковым илам обусловлен отнюдь не интенсификацией карбонатного процесса, а резко уменьшенной подачей в пелагические зоны обломочного силикатного материала. В тех местах побережий, где речной снос ничтожен, как у побережий Флориды, или фактически отсутствует, как на площади Багамской банки, карбонатные фации развиваются и на мелководье, подходя вплотную (или почти вплотную) к берегу. При переходе от океанов к внутриконтинентальным морям и озерам засушливой зоны истинная интенсивность карбонатообразования, как мы знаем, возрастает в десятки раз. Но на процентных содержаниях $CaCO_3$ в осадках это либо не сказывается совсем, либо даже сказывается противоположным способом — % $CaCO_3$ падает. Происходит это потому, что одновременно с усиленным приносом карбонатов в эти бассейны в той же или даже в большей степени возрастает принос силикатного обломочного материала, и это, в конце концов, определяет прежний или даже более низкий процент $CaCO_3$ в осадках. В Черном море области известкового ила в центре и полосы ракушников на шельфе отвечают районам ослабленного приноса обломочных частиц; истинная интенсивность карбонатообразования здесь не максимальная, а минимальная; областям же наиболее сильного карбонатонакопления соответствуют илы с малым процентом $CaCO_3$. В Каспии сдвинутость наиболее высококарбонатных фаций к восточному побережью объясняется ничтожным заносом сюда обломочных частиц из Закаспия. Аналогичен генезис высококарбонатных илов в Аральском море и Балхаше. В водоемах переходной полосы от гумидного к аридному поясу пестрота картины карбонатообразования также в очень большой степени зависит от усиленной или ослабленной подачи в водоемы разбавляющего глинистого материала.

Короче говоря, какой бы бассейн или область ни взять, мы всегда при внимательном изуче-

нии откроем следы решающего влияния на развитие и локализацию высококарбонатных осадков приноса с берега обломочного материала.

Но ведь интенсивность поступления обломочных частиц с берега не есть величина самостоятельная, независимая. Она — производное от рельефа водосборной, для данного водоема, площади и отвечающей ему интенсивности денудации. Рельеф же в конечном счете сам есть только отражение характера и интенсивности присущего данному участку тектонического режима. Раз так, то, стало быть, развитие и локализация карбонатных осадков внутри области теплых климатов определяются в последнем счете тектоническим режимом, присущим разным частям этой области.

Обширные площади высококарбонатных осадков возникают в морских и озерных водоемах лишь в том случае, если эти водоемы располагаются внутри тектонически спокойных районов с плоским и слабо дренируемым рельефом. На участках противоположного характера развиваются обломочные осадки (породы) лишь с незначительной подмесью карбонатного материала.

Через распределение высот на побережье и через размещение речного стока тектонический режим определяет, в конечном счете, и локализацию высококарбонатных осадков внутри водоема.

Максимально-карбонатные илы возникают там, где плоский рельеф побережья совпадает с ярковыраженным аридным климатом, исключающим на больших участках побережья какой-либо вынос обломочного материала речной сетью, а также в центральных, наиболее удаленных от берега, частях водоемов, куда обломочный материал доходит в минимальной степени. Так, через интенсивность приноса обломочного материала тектонический режим проявляет себя как важнейший фактор образования карбонатных осадков (и пород). Карбонатные осадки тем самым становятся не только климатически, но и тектонически обусловленными фациями, индикаторами не только известных климатических условий, но и определенного тектонического режима и связанной с ним геоморфологической обстановки.

Эти заключения, с полной отчетливостью вытекающие из анализа современного осадконакопления, особенно важны, как увидим в дальнейшем, для понимания генезиса и палеогеографических условий образования древних карбонатных свит.

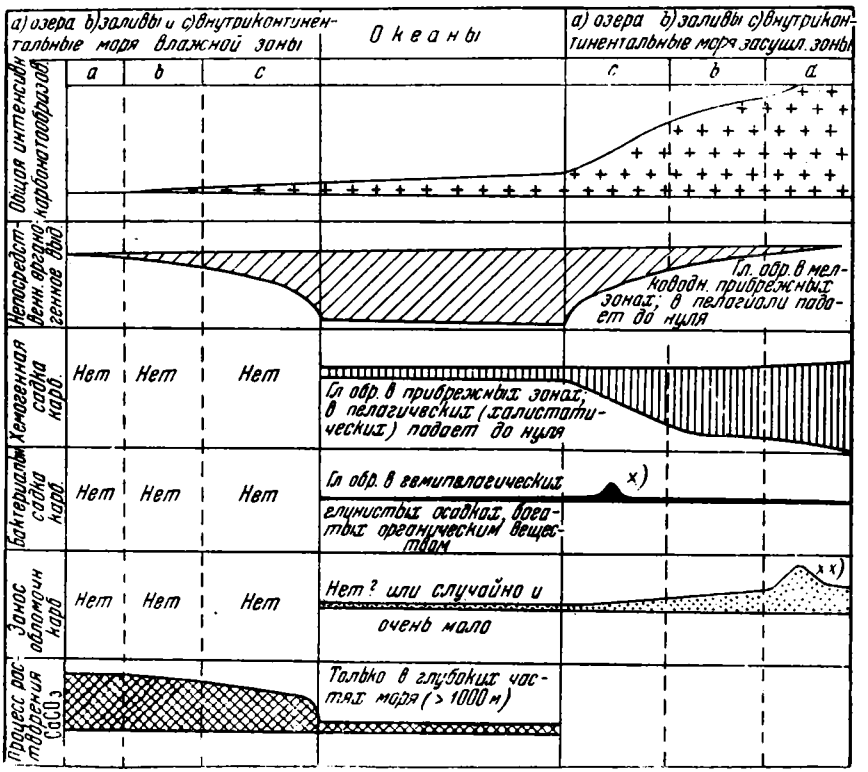
3. Влияние физико-географических и гидрохимических особенностей водоемов на характер их карбонатообразования и на состав карбонатных парагенезисов

Не менее, если не более отчетливо сказывается на ходе карбонатообразования также физико-географический тип водоема и присущий ему гидрохимический режим.

Это прекрасно видно уже при анализе водоемов малой солености (фиг. 119). Отчетливо выделяется карбонатообразование: а) нормальных морей, б) внутриконтинентальных морей, заливов и озер влажных областей и в) внутриконтинентальных морей, заливов и озер засушливой зоны.

Характерную черту карбонатонакопления в океанах и нормальных морях составляет малая подача карбонатов на единицу площади водоема.

Отношение $B : L$ у них колеблется от 0,03 до 0,3, т. е. площадь, дренируемая океаном (B), во много раз уступает площади самого океана (L). В самом океане единственной областью, где $CaCO_3$ пересыщает воду и может, вообще говоря, уходить в осадок химическим путем, является верхний слой в несколько сот метров мощностью. Напротив, организмы-карбонатообразователи развиты в океане повсеместно — на дне и в планктоне, в южных и северных широтах, причем биологическая экстракция $CaCO_3$ и $MgCO_3$ возможна не только из пересыщенных, но из недосыщенных их растворов.



Фиг. 119. Связь карбонатообразования с физико-географическими типами водоемов малой солености.

X — у водоемов с сильным сероводородным заражением воды (Черное море); *XX* — у отдельных водоемов (Аральское море).

При такой ситуации естественно, что ведущим фактором карбонатообразования в океанах является непосредственное биологическое выделение $CaCO_3$ животными и растениями. Химическая же садка карбонатов резко подавлена и ограничивается исключительно прибрежной зоной теплых морей.

Извлеченный биологически кальцит не подвергается обычно сколько-нибудь интенсивному переносу движениями воды и захороняется в общем на местах своего образования, разбавляясь более или менее одновременно садящимся силикатным кластическим материалом.

У внутриконтинентальных морей и озер влажных климатов отношение $B : L$ колеблется от 4 до 20—30 и свыше, т. е. подача карбонатного материала на единицу площади водоема в общем резко возрастает. Но в силу проточности водоемов это преимущество питания карбонатами практически не реализуется: карбонаты в главной массе не задерживаются в водоемах,

а выносятся из них. У озер с мягкой водой она всегда резко недосыщена $CaCO_3$; химическая садка карбоната здесь исключается и единственным путем их поступления в осадок является биологическое выделение. Но и полученные таким путем карбонаты в осадке оказываются неустойчивыми: в диагенезе они растворяются и происходит почти полная (а иногда и полная) декарбонатизация осадка. Карбонатный процесс у водоемов этой группы приближается к нулю.

У озер с жесткой водой, вкрапленных в площадь влажной зоны и особенно обильных по южному краю подзолистой зоны и в лесо-степной полосе (в США, Западной Европе и т. д.), насыщенным карбонатами оказывается только верхний слой воды — эпилимнион; глубокие же слои (гиполимнион) круглый год резко недосыщены $CaCO_3$. Поэтому карбонатонакопление приобретает характерный вид: оно идет интенсивно лишь в прибрежной зоне, где осаждаются озерные мела и мергели. В центре водоема карбонатов очень мало, а часто и вовсе нет. В образовании карбонатов принимают участие как биогенные, так и чисто химические процессы, причем последние с усилением засушливости климата усиливаются.

У внутриконтинентальных морей и озер засушливой зоны отношение $B : L$ колеблется в тех же пределах (от 2—3 до 20—30 и выше), что и у водоемов влажных зон. Но в силу бесточности бассейнов аридной группы указанное преимущество ими полностью реализуется. Карбонатный процесс у морей и озер засушливой зоны тем самым резко интенсифицируется, что доказывается и другими, прямыми оценками его (по методу абсолютных масс и гидрохимических балансов). При этом, однако, происходит глубокая его перестройка. Угнетаемый аномальным гидрохимическим режимом воды, органический мир в водоемах засушливой зоны теряет свою ведущую роль в карбонатообразовании и становится постепенно совершенно второстепенным фактором. Главные массы растворенных карбонатов, выбрасываемых в бассейны, садятся химическим путем. Кроме того, большую, а иногда и ведущую роль приобретает механический внос карбонатов во взвешенной, главным образом обломочной форме. Поскольку частицы взвешенного и химически осажденного карбоната отличаются малой размерностью, они подвергаются интенсивному переносу движениями воды и распределяются в водоеме в конечном итоге по законам механической седиментации, что представляет специфическую черту водоемов засушливого климата. Так обстоит дело в Черном, Каспийском и Аральском морях, в Балхаше и мелких водоемах Кулундинской степи.

Таким образом, уже на низких ступенях осолонения карбонатный процесс ясно отзывается на особенности физико-географического типа водоемов и свойственного им гидрохимического режима. С еще большей отчетливостью, однако, выявляется влияние гидрохимии на карбонатообразование при прогрессирующем осолонении водоемов в засушливой зоне.

Влияние это сказывается, прежде всего, в большем или меньшем обогащении осадков магнезиальными карбонатами и аутогенными силикатами.

Очень показательны в этом отношении величины коэффициента $MgCO_3 : CaCO_3$ в солянокислой вытяжке из осадков водоемов разных карбонатных классов, сопоставленные в табл. 94 и на диаграмме фиг. 120. Из этих данных видно, что у содовых озер отношение $MgCO_3 : CaCO_3$ уже при очень низкой минерализации приближается к единице, а затем становится целым числом, т. е. $MgCO_3$ начинает преобладать над $CaCO_3$. У углемагниевых озер коэффициент $MgCO_3 : CaCO_3$ очень долго, т. е. до значительных соленостей, остается меньшим единицы и только с вступлением в область повышенной и большой минерализации подымается выше единицы. У углекаль-

Таблица 94

Отношение $\frac{MgCO_3}{CaCO_3}$ в солянокислой вытяжке из осадков озер разного гидрохимического типа

№ п/п	Водоемы	$\frac{MgCO_3}{CaCO_3}$
	I. Содовые озера	
1	Рублево	0,42—0,58
2	Танатар IV + V	1,03—1,35
3	Танатар III	1,40—3,00
	II. Углемагниевые озера	
1	М. Топольное	0
2	Хомутное, Хорошее, Песчаное	0,003
3	В. Топольное	0,27
4	Балхаш, восточный плес, Алакульский залив	0,31
5	В. Кулундинское озеро . . .	0,41
6	Анж-Булат	2,15
7	Прибалхашские	1,98
	III. Углекальциевые водоемы	
1	Аральское море	—
2	Каспийское море	0,05
3	Черное море	0,015
4	Океан	0,02 (?)
	Лиманы и заливы Черного моря	
5	Куяльницкий	0,33 (?)
6	Сакское оз.	0,08 (среднее 0,044)
7	Хаджибейский	0,04
8	Сасык-Сиваш	0,01
9	Мойнакское оз.	0,04
10	Сиваш	0,05
	Заливы Каспийского моря	
11	Култук	0,07
12	Кайдак	0,05
13	Кара-Богаз-Гол	1,17

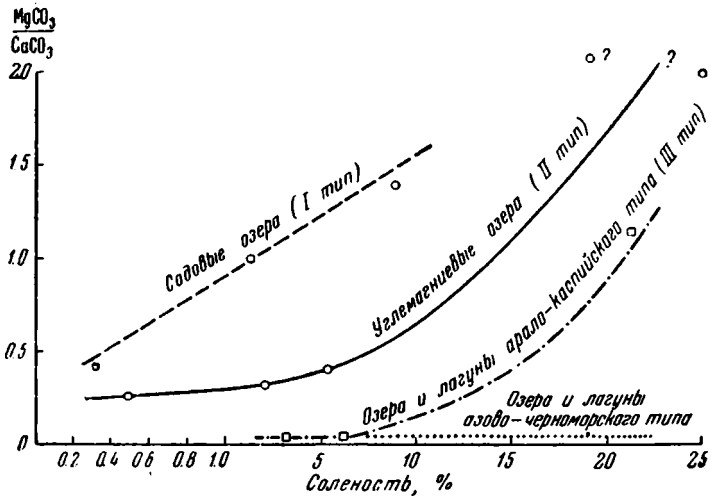
Примечание. В разделе содовых озер в отношение $MgCO_3 : CaCO_3$ включен MgO сепиолит-керолита, поскольку эти минералы здесь заведомо аутигенные.

циевых водоемов азово-черноморского типа отношение $MgCO_3 : CaCO_3$ остается ничтожным во всем диапазоне соленостей, т. е. до крайних степеней минерализации рапы; магний накопляется в осадках исключительно слабо. У бассейнов арало-каспийского типа накопление магния выражено резче, но лишь при высоком осолонении, и в общем гораздо слабее, чем в лагунных озерах второго карбонатного класса.

Таким образом, по интенсивности садки аутигенных магнезиальных карбонатов изученные классы водоемов составляют в порядке убывания непрерывный ряд: содовые озера →углемагниевые озера→углекальциевые озера.

Этот ряд целиком отвечает ряду убывания pH и щелочного резерва. Он наглядно демонстрирует тяготение магниевых карбонатов именно к наиболее щелочным типам водоемов.

Минералогическая форма, в которой накопляется магний в осадках, у водоемов разного типа также неодинакова и меняется в ходе прогрессирующего осолонения. У содовых озер в самом начале минерализации садится кальцит; очень быстро, однако, к нему присоединяется доломит, который уже при малых соленостях становится главным карбонатным минералом, а потом (при средних соленостях) практически вытесняет кальцит. При высоких соленостях в присутствии соды возникают



Фиг. 120. Изменение коэффициента магнезиальности карбонатов ($MgCO_3 : CaCO_3$) в осадках водоемов разного гидрохимического типа при их осолонении.

устойчивые двойные соли другого типа — гейлюсит и портупит. Встречается также в виде подмеси брусит (?). Параллельно и в значительных массах накопляются силикаты магния типа керолита-сепиолита. У озер углемагниевого типа с водой, имеющей $CaCO_3$ и $MgCO_3$, при очень низкой минерализации садится кальцит, при средних соленостях — доломит + кальцит, при высоких — кальцит и магнезит (+ гидромагнезит). У лагун арало-каспийского типа (с наличием реакции Гайдингера) вначале садится кальцит с ничтожной примесью диагенетического доломита, при высоком же осолонении — раздельно кальцит и магнезит (и гидромагнезит). У лагун азово-черноморского типа (без реакции Гайдингера) во всем диапазоне соленостей садится лишь кальцит с ничтожной примесью диагенетического (а частою и механически внесенного) доломита.

Из этих данных, и из табл. 94 сам собою вытекает вывод, что во всех трех классах карбонатности максимум садки углекислого магния (отнесенный к суммекарбонатов вообще) достигается на самых высоких ступенях осолонения. В третьем же классе (углекальциевых бассейнов) ясное накопление карбоната магния вообще наступает лишь при высокой минерализации рапы.

4. О влиянии литологического состава водосборной площади водоемов на их карбонатонакопление

Последним фактором, контролирующим ход карбонатного процесса на поверхности Земли, является литологический состав субстрата, образующего площадь питания водоема. При анализе этого фактора необходимо иметь в виду, однако, что принципиально влияние это может иметь место лишь у относительно небольших озер с соответственно малой водосборной площадью. Это и естественно. Чем больше водосборная площадь, тем разнообразнее ее литологический состав, тем больше усреднение, нивелировка карбонатного состава вод. Напротив, чем меньше водосборный бассейн, тем индивидуальнее, своеобразнее его петрографический состав, индивидуальнее воды, питающие водоем, яснее влияние их на карбонатный процесс.

Таким образом, в дальнейшем мы должны оставить в стороне океаны и крупные внутриконтинентальные моря и сосредоточить внимание лишь на озерах.

В зонах влажного климата озерные илы, как правило, бескарбонатны или содержат лишь ничтожные количества карбонатов. На этом общем фоне, однако, выделяются в виде азональных (или интразональных пятен) отдельные ареалы, где озера обладают карбонатными илами. Наблюдение показывает, что эти озера приурочены исключительно к районам, где на поверхности выходят сильнокарбонатные породы, известняковые свиты, красноцветные породы и т. д., выветривание и разрушение которых поставляет озерам карбонатную муть и воды с высоким щелочным резервом, что является моментом, благоприятствующим биогенному (а кое-где и химическому) карбонатообразованию. Эта связь озерного карбонатонакопления с литологическим субстратом была уже давно отмечена Лундквистом, который показал, что в Ю. Швеции озера среди массивнокристаллических пород всегда бескарбонатны, а среди осадочных, богатых $CaCO_3$, обладают карбонатными илами.

Еще резче и нагляднее выступает эта связь карбонатного процесса с литологическим составом субстрата у озер засушливой зоны.

Мы видели уже выше, что содовые озера тяготеют к площадям развития массивнокристаллических изверженных и метаморфических пород и к продуктам их механического разрушения и переноса. В некоторых случаях эти озера связываются так же, как временные образования, с районами (и эпохами) развития солонцового процесса. Поскольку же изверженные породы связаны, как правило, с горными сооружениями сложного строения, то и содовые озера обнаруживают обычно тяготение к горам и располагаются либо внутри горных систем (Балканские, Севан, Ван и др.), либо по периферии их в ближайшем соседстве — Забайкалье, Кулунда, Великий бассейн в США. Для них это своего рода «поисковый» признак. Почвенный процесс, приводящий к появлению содовых озер внутри площадей солонцевания, местами усложняет эту картину, но не отменяет основной закономерности.

Озера углемагниевого типа по большей части также связаны с выветриванием массивнокристаллических пород, но типа основных и ультраосновных; частью же возникают в результате смешения и взаимной ассимиляции вод первого и третьего классов. Поэтому они явно тяготеют к предгорным депрессиям и ареалам содовых озер, проникают в их ареал развития и составляют периферическую полосу, оконтуривающую области развития содовых вод.

Что касается водоемов третьего класса карбонатности, обнимающих соленые лагуны морского генезиса, то для них характерно тяготение к периферии морских крупных водоемов, отшнуровавшимися членами

которых они чаще всего являются. В случае же отсутствия связи с открытыми морями (как у Аральского моря, Иссык-Куля и др.) для водоемов третьего карбонатного класса характерно, что не только они сами, но и их водосборные бассейны целиком помещаются внутри областей развития осадочных пород обычно морского типа.

Таким образом, если эволюция карбонатообразовательного процесса при осолонении водоема определяется его гидрохимическим типом, в частности его карбонатным классом, то сами эти карбонатные классы и их размещение внутри засушливой зоны — функция литологического (химико-минералогического) состава субстрата, на котором лежит водосборная для озера площадь.

Итак, в формировании карбонатных осадков, возникающих в том или ином водоеме, принимают участие по крайней мере четыре фактора: климат области, где располагается бассейн; тектонический режим ее, или иначе — рельеф водосборной площади и интенсивность ее денудации; физико-географический тип водоема и присущие ему гидрохимические особенности, а также стадия осолонения водоема; наконец, в ряде случаев — литологический состав субстрата водосборной площади, влияющий на гидрохимический облик водоема. Взаимодействуя друг с другом и внося каждый нечто новое в процесс карбонатонакопления, все эти факторы в конце концов и создают те индивидуальные черты и особенности карбонатного процесса, которые при внимательном исследовании нетрудно различить у каждого из современных водоемов.

Из сказанного видно, что карбонатонакопление в современных бассейнах есть процесс, исключительно тесно связанный со всей физико-географической обстановкой в широком смысле слова, в которой он происходит. Можно сказать, что карбонаты, осаждающиеся в бассейне, и вся физико-химическая, гидродинамическая и гидробиологическая обстановка в водоеме, а также вся физико-географическая среда, в которой находится сам водоем,— это органическое единство, единое целое. Нельзя изменить сколько-нибудь заметно ни одной черты физико-географической обстановки, чтобы одновременно не изменился бы и характер самого карбонатного осадка — его масса, минералогический состав, морфологический тип и т. д.

Располагая общей схемой карбонатообразования в современных водоемах, мы можем теперь обратиться к вопросу, поставленному в самом начале исследования: что́ же в этой схеме является специфически современным, молодым, возникшим в последние этапы длительного исторического развития карбонатообразовательного процесса, и что́ — древним, унаследованным от прошлого и роднящим современное карбонатообразование с прежними, древними его формами? И что́ дает для познания карбонатного процесса в древних водоемах знание современных его форм?

Чтобы провести надлежащим образом сравнение современного и древнего карбонатообразования, необходимо было бы предварительно располагать для каждого периода геологической истории (третичного, мелового, юрского и т. д.) столь же подробным анализом форм карбонатного процесса, какой был сделан выше для современной эпохи. Такой анализ, однако, ни для одного периода никем сделан не был, да при современном

состоянии знаний и вряд ли может быть выполнен. Мы должны поэтому пока что ограничиться самым общим и первоначальным сопоставлением современных карбонатных осадков с древними, ставя себе задачей сравнение лишь основных, главных черт их и избегая детализации. Такого рода первоначальный сравнительно-литологический анализ современного и древнего карбонатообразования и имеется в виду в заключительной третьей части настоящей работы.

Часть третья

ОПЫТ СРАВНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ВОДОЕМАХ

Глава I. КАРБОНАТНЫЕ МОРСКИЕ ФОРМАЦИИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОШЛОГО И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Карбонатные осадки в современный момент накопляются, как мы знаем, в весьма разнообразных типах водоемов: 1) в океанах и нормальных морях; 2) во внутриконтинентальных морях и лагунах засушливой зоны с водой третьего класса карбонатности; 3) в озерах углемагниевого типа; 4) в содовых озерах. При этом подавляющая масса карбонатных осадков отлагается в океанах и нормальных морях, весьма незначительная — во внутриконтинентальных морях и лагунах третьего класса и исчезающе малая — в углемагниевых и содовых озерах. Таков основной «фациальный профиль» современного карбонатонакопления.

Обращаясь к геологическому прошлому, естественно разобрать два основных вопроса: 1) существовали ли в прошлом все перечисленные фациальные типы карбонатных пород или только некоторые из них, какие именно; 2) насколько сходны петрографические типы древних и современных осадков у одноименных основных фациальных типов.

1. Основные фациальные типы карбонатных накоплений в древние эпохи

При фациальном анализе ископаемых осадочных толщ уже давно выделялись, с одной стороны, осадки нормально-соленого моря, с другой — так называемые лагунные осадки, отложенные в водоемах с явно уклоняющейся соленостью, что ярко отпечатлевается в их специфической, часто угнетенной, явно вымирающей фауне. Поскольку осадки эти часто ассоциируются с гипсами, или содержат включения флюорита и целестина, их естественно рассматривают как образовавшиеся в бассейнах засушливой полосы.

Ископаемые карбонатные породы встречаются, как известно, и в группе нормально-морских и в группе лагунных отложений. Тем самым строго доказывается наличие в прошлом двух первых и основных групп современного фациального профиля карбонатных накоплений. При этом принадлежность древних лагунных осадков водоемам именно третьего класса карбонатности устанавливается на ранних ступенях осолонения по реликтово-морской фауне, на более высоких же ступенях минерализации — по ассоциации с массовыми накоплениями гипса, возможными только у водоемов углекальциевого (третьего) класса.

Очень долгое время фациальное разнообразие ископаемых карбонатных пород ограничивалось только названными двумя типами. Но за последние

20 лет оно обогатилось открытием в ископаемом состоянии вероятных представителей и остальных двух современных фациальных типов.

В 1926—1928 гг. при исследованиях континентальных отложений верхнего миоцена Германии Г. Клэну посчастливилось найти несомненно континентальные пресноводные отложения, которые наряду с глинами и песками содержали также пласты известковистых доломитов с доломитностью в 60—70% от суммы карбонатов, редко выше. Доломит не сопровождался накоплением магнезиальных силикатов, и в этом отношении карбонатные илы разительно напоминали отложения восточного плеса оз. Балхаша, с которыми их, как мне кажется, и следует сопоставлять. Значительно позже, в 1938—1939 гг. Р. Ф. Геккером были изучены и описаны своеобразные верхнеюрские доломитные породы из рыбной толщи Туркестанского Каратау (1948). Породы изумительно тонкослоисты, распадаются на идеальные плитки с отпечатками рыб и насекомых. По составу они почти точно отвечают балхашским осадкам, давая 60—70% доломита, который располагается тончайшими прослойками, разделяясь такой же толщины прослойками кальцита. Анализ остатков фауны и флоры привел Р. Ф. Геккер и М. Ф. Филиппову к заключению, что верхнеюрские доломиты отлагались в пресном озере и что осадконакопление имело место в климате, отличавшемся явной аридностью. Это обстоятельство, равно как и состав фауны моллюсков, изумительно сходный с балхашским, делает несомненным, что верхнеюрские карбонатные породы Каратау являются ближайшим фациальным аналогом осадков оз. Балхаша, т. е. возникли в водоеме углемагниевого типа. Тем самым распространение карбонатных пород этого типа спускается уже до значительной древности. Но действительное первое появление карбонатных пород третьего фациального типа относится, несомненно, к еще более древним этапам геологической истории, ибо среди красноцветных пород P_2 Русской платформы, а также и D_3 Главного девонского поля при ближайшем их исследовании весьма вероятно найдутся аналоги и осадков углемагниевых озер. Карбонатные породы этого класса, вероятно, также древни, как сами платформенные структуры, ставшие основой крупных континентальных массивов (?), начавших накоплять континентальные озерные осадки.

В начале текущего столетия в штатах Калифорния и Невада в США были открыты третичные пластовые месторождения магнезита. В составе карбонатных пород, кроме собственно магнезита, были открыты также доломит, брусит, а также силикаты магния типа сепиолита (парасепиолит). Эта ассоциация в общем чрезвычайно напоминает ту, какая встречена в современных содовых озерах, и потому, мне кажется, следует признать правильной идею Гэля (1914) и Лонгвелла (1928), поддержанную также Твенхофелом, о том, что магнезитовое месторождение возникло в водоеме содового типа. После нескольких десятилетий перерыва достоверные осадки содовых озер были найдены в 1944 г. Апродовым при бурении скважины в Молотовском Приуралье. Здесь, среди осадков P_1, на некоторой глубине был обнаружен пласт соды; подстилающие же его (и покрывающие) известковистые песчаники и мергели являются, очевидно, представителями карбонатсодержащих осадков древних содовых озер. Вся обстановка, в которой сейчас возникают содовые озера, здесь налицо — аридный климат, соседство с разрушающейся горной страной, в которой на поверхность во множестве выходили метаморфические и изверженные породы, поставлявшие в предгорье аркозового типа детритус и возможно содового типа воды. Но реальное первое появление содовых озер, а значит и карбонатных пород этого фациального типа, следует отнести, как появление и озер углемагниевых, конечно, к гораздо более древним временам.

Описанные находки осадков озерных водоемов до сих пор не привлекали внимания литологов, занимающихся карбонатными породами. Они,

например, даже не цитируются в широко распространенных курсах петрографии осадочных пород. А между тем принципиальное значение этих находок несомненно. Они доказывают, что по крайней мере с конца палеозоя — начала мезозоя общий фациальный профиль карбонатных пород имеет те же основные черты, что и сейчас. Крайне вероятно, однако, что действительное зарождение этого профиля относится к несравненно более древнему времени — еще к докембрию, и совершилось в какой-то момент развития крупных платформенных ядер, ставших базой крупных континентальных массивов. В сущности, это и естественно, ибо физико-химические типы вод третьего, второго и первого класса карбонатности существуют на поверхности Земли, вероятно, с древнейших этапов ее истории.

Обратимся теперь к другой стороне дела: к разъяснению того, насколько постоянными в истории Земли оставались процессы и формы карбонатонакопления у одноименных основных фациальных типов.

Анализ этой проблемы удобно начать с разбора типов и условий образования морских карбонатных пород.

Как известно, карбонатные породы геологического прошлого часто лежат крупными компактными массивами, образовавшимися по всем признакам в сходных, однородных фациальных условиях. Такого рода крупные скопления пород мы будем именовать в дальнейшем формациями, обстановку же их образования — историко-геологическими ландшафтами.

В настоящее время можно, как мне кажется, выделить четыре типа древних карбонатных формаций и четыре типа отвечающих им карбонатообразующих морских ландшафтов.

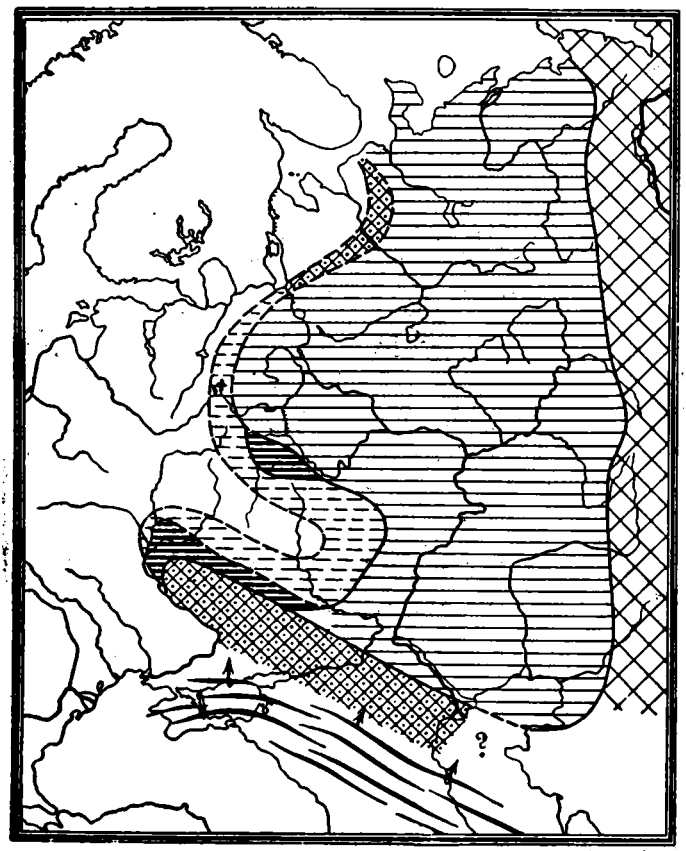
2. Известководоломитная формация карбона Русской платформы и ее аналоги

Первый тип карбонатных формаций приурочен к платформам и чрезвычайно для них характерен. Он демонстрируется отложениями визе, среднего и верхнего карбона Русской платформы (фиг. 121, 122, 123). Море почти непрерывно заливало тогда восточную половину платформы и образовывало бассейн, протягивавшийся по меридиану почти на 3000 км, по широте же на 750—1200 км. Сообщение с открытым морем в визейское время осуществлялось на севере, востоке и юге; в $C_2 + C_3$ лишь на севере и востоке, причем на востоке постепенно все затруднялось и бассейн все больше принимал характер колоссального залива. Непосредственно прибрежные отложения моря по западной окраине бассейна обычно не сохраняются, но уничтоженная размывом кайма осадков по большей части, видимо, неширока. Среди сохранившихся осадков всегда удается различить две меридионально пролегающие полосы: западную, где известняковые разрезы включают более или менее значительные прослои красных глин, а иногда и песков, и восточную, где разрез слагается почти сплошь карбонатными породами. Для характеристики соотношений между терригенными и карбонатными породами интересны объемы этих пород, высчитанные Л. Б. Роновым (1945) (исключая Донбасс и Прикаспийскую впадину). Он нашел такие цифры (в тыс. км³):

	Терригенные породы	Карбонатные породы
Визе	8,7	325,5
Средний карбон . . .	29,2	462,4
Верхний карбон . . .	10,1	279,2

Таким образом, из общей массы отложенных за $C_1 + C_3$ пород, равной 1115,1 км³, карбонатные составляют 1067,1 км³ или 96%, терригенные же всего 48 км³ или 4%. Близкие цифры были получены В. М. Ратынским при пересчете по новому методу. Это дает достаточное представление как о массах отложенного материала, так и о специфически карбонатном типе осадконакопления.

Благодаря работам М. С. Швецова и его учеников — И. В. Хворовой, Л. М. Бириной, И. И. Трофимова, Р. М. Пистрак и др.— мы знаем в настоящее время с большими подробностями петрографический тип



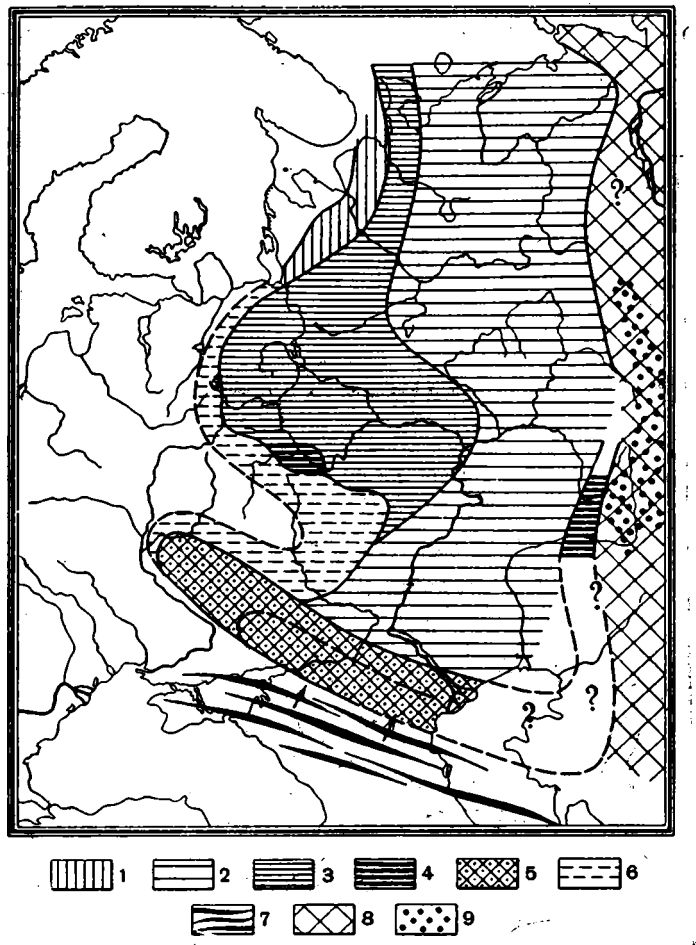
Фиг. 121. Фации конца визейской эпохи на Русской платформе (по В. Н. Крестовникову). Условные обозначения — см. фиг. 122.

карбонатных осадков и общие условия их образования на территории Подмосковной синеклизы, а отчасти и в более восточных областях (Втором Баку) (Г. И. Теодорович).

Основными типами известняков окской свиты, а также C_2 и C_3 являются детритусовые, шламмовые и микрозернистые накопления (фиг. 121, 123). Главная масса детритусовых известняков (от 50 до 90%) слагается из беспорядочного скопления обломков организмов, чаще всего — фораминифер, иглокожих, брахиопод, фузулинид, реже — мшанок, гастропод, кораллов, трилобитов, остракод, пелеципод. Нередко многочисленны обломки водорослей. Цементируются обломки микрозернистым кальцитом, представляющим собою в значительной мере перекристаллизованные мелкие обломки организмов же.

В качестве подчиненного компонента встречаются отдельные неразрушенные раковины брахиопод, колонии кораллов, чашки криноидей и раковины других форм, часто в прижизненном положении.

Шламмовые известняки — обычно белые, тонкозернистые, состоят из скопления тонкоперетертого и неопределимого известкового



Фиг. 122. Фации среднекаменноугольных отложений на Русской платформе (по В. Н. Крестовникову).

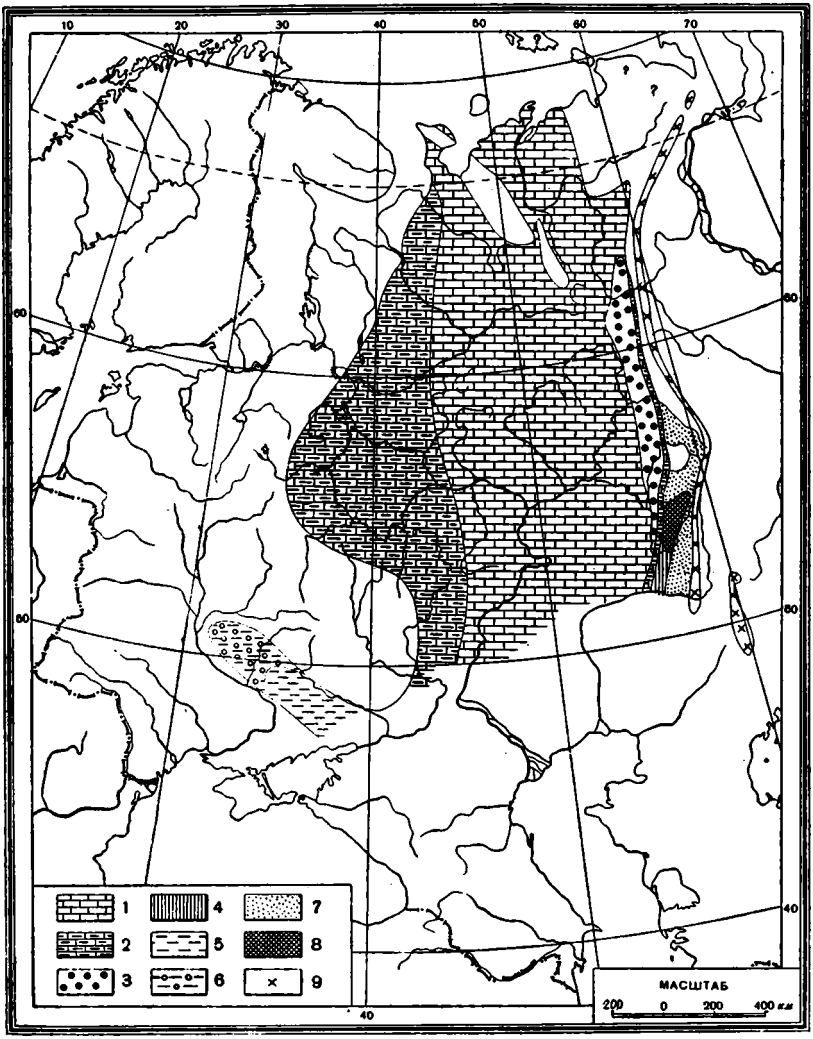
1—красноцветные песчано-глинистые континентальные отложения; *2* — карбонатные осадки (органогенные известняки, чистые и доломитизированные); *3*— то же, с прослоями красных глин; *4* — глины и песчаники (последние в большом количестве); *5* — паралическая угленосная толща; *6* — предполагаемое распространение морских фаций, позже уничтоженных размывом; *7* — складчатые сооружения; *8* — геосинклинальная область; *9* — мощные песчано-конгломератовые накопления на восточном склоне Урала.

материала с примесью мелких форминифер. Цементом является микрозернистый карбонат. Крупные остатки организмов в шламмовых известняках еще более редки, чем в детритусовых.

Микрозернистые известняки состоят из однородной массы микрозернистого (0,005—0,01 мм) кальцита, в которой изредка попадаются мелкие обломки брахиопод. Примесь терригенного материала ничтожна, достигая 0,45—1,96%; остальное — кальцит с содержанием до 0,5—1,5% $MgCO_3$. Изредка также встречаются мелкие брахиоподы,

гастроподы, одиночные кораллы, членики криноидей и зубы акул. В разрезе микрозернистые известняки слагают довольно мощные (до 4—5 м) пачки.

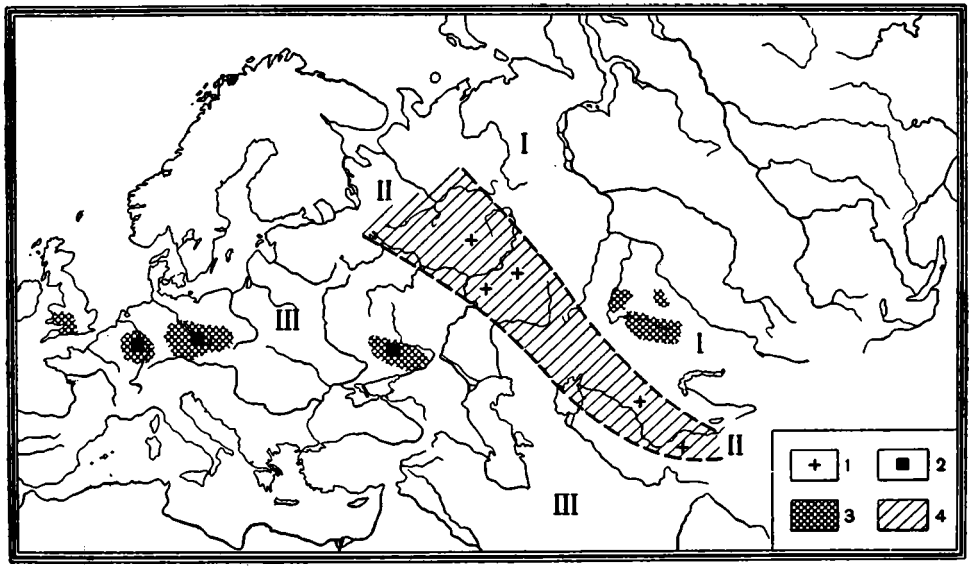
К описанным основным типам известняков платформенного карбона, слагающим главную их массу, присоединяется еще несколько разностей,



Фиг. 123. Фации верхнекаменноугольных отложений на Русской платформе (по В. Н. Крестовникову).

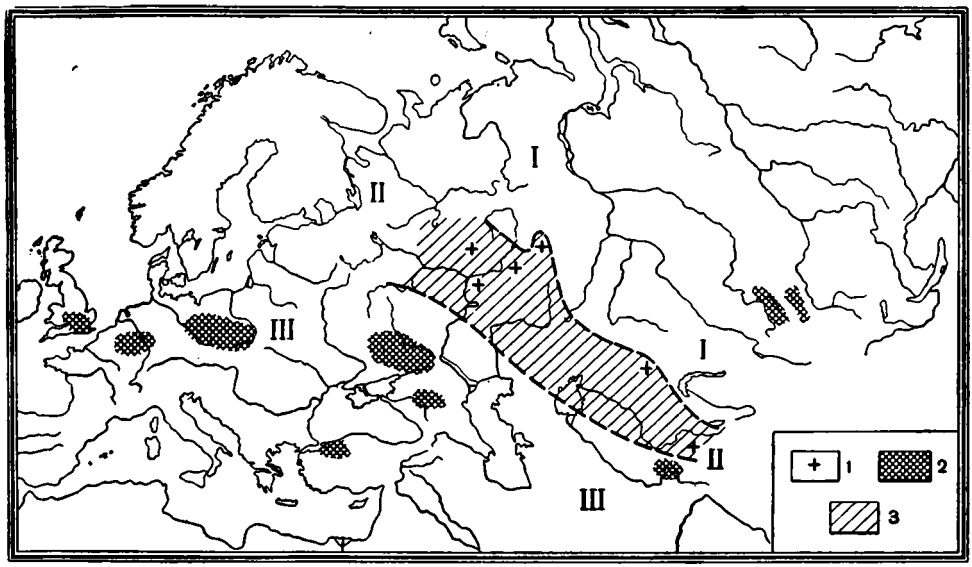
1 — морские карбонатные осадки; *2* — морские карбонатные осадки с прослоями, глинистые пестроцветные; *3* — морские карбонатные рифогенные образования; *4* — кремнисто-глинистые битуминозные осадки с кремнисто-фосфатными конкрециями и редкими прослоями карбонатных на Южном Урале; *5* — песчано-глинистые угленосные отложения Донбасса; *6* — пестроцветные отложения Донбасса; *7* — песчано-глинистые осадки с прослоями карбонатных на Урале; *8* — область распространения рифейских (гиперборейских) свит на Урале; *9* — метаморфические сланцы Урал-тау.

хотя количественно и второстепенных, но очень существенных для понимания среды осадконакопления. Это — а) биоморфные известняки, сложенные цельными раковинами обычно брахиопод, реже кораллов, и залегающие отдельными линзами и пластами; раковины находятся частью в прижизненном, частью в опрокинутом залегании; б) копролитовые,



Фиг. 124. Климатическая зональность конца нижнего — начала среднего карбона:

1 — гипсовые включения (и пропластки) среди доломитов; *2* — сидеритовые руды; *3* — угленосные отложения; *4* — засушливая зона (II—II); I—I— северная влажная зона (умеренная); III—III— южная влажная зона (тропическая).



Фиг. 125. Климатическая зональность среднего карбона — верхнего карбона — артинского века.

1 — включения и пропластки ангидритов и гипсов среди доломитов; *2* — угленосные отложения; *3* — засушливая зона (II—II); I—I— северная влажная зона (умеренная); III—III— южная влажная зона (тропическая).

сложенные массовым накоплением копролитов червей (Хворова, 1948); в) эоловые — обломочные известняки, подвергшиеся обработке ветром и образующие дюнного характера накопления (Хворова, 1949); г) лагунные со следами зарастания древесной растительностью — типа мангровых

зарослей, известные лишь в C_1 (Швецов и Бирина, 1935); д) брекчиевые — со следами обсыхания и растрескивания ила (М. С. Швецов и др.); е) оолитовые известняки; ж) собственно кластические известняки (сцементированные известковые пески, известковые галечники и др.). В сплошных разрезах карбонатных пород нередко наблюдаются также локальные размывы, приводящие к местному уничтожению тех или иных слоев.

Очень характерны доломитовые накопления. В подмосковной синеклизе они приурочены только к $C_2 + C_3$, но в восточной части платформы встречаются и в динантском отделе. И. В. Хворова различает среди них два типа: 1) доломиты первичные и 2) доломиты вторичные, представляющие собою доломитизированные известняки.

1. Первичные доломиты «состоят из однородной массы мельчайших (0,01 мм) кристалликов доломита, иногда с примесью тонкого глинистого материала, вместе с которым встречаются обломки кварца (0,03 мм) и листочки мусковита. Состав породы точно отвечает доломиту с ничтожной примесью $CaCO_3$ (порядка 2—3%). Остатки фауны встречаются редко; обычно это брахиоподы, притом всегда относящиеся к роду *Linoproductus*» (Хворова, 1948).

Доломиты такого облика довольно широко распространены в каширском горизонте, где образуют ряд мощных слоев, весьма устойчивых по простиранию; во многих местах доломиты содержат примесь тончайше распыленного флюорита; вторичные перемещения флюорита создали ряд месторождений ратовкита (Бушинский, 1936; Л. В. Пустовалов, 1937). Менее крупные прослои первичного доломита имеются также в мячковском горизонте восточной половины синеклизы, где они и были описаны И. В. Хворовой из Касимовского района, Рязанской области; флюорит здесь с ними не ассоциируется.

«2. Вторичные доломиты — светлые, нередко желтоватые, различной крепости, тонкозернистые, с характерным мерцающим изломом. Местами в них очень много пор от растворения скелетных остатков. Встречаются членики криноидей, плохо сохранившиеся одиночные кораллы, брахиоподы и гастроподы. Под микроскопом одни породы состоят из очень мелких (0,015—0,020 мм), другие из более крупных (0,05—0,15 мм) кристаллов доломита, ромбоэдрической или неправильной формы. В некоторых шлифах много остатков иглокожих, в которые по краям внедряются ромбоэдры доломита. Изредка наблюдаются неясные остатки фораминифер. Местами доломиты переходят в доломитизированные известняки. Эти породы очень резко отличаются от доломитов первого типа по внешнему виду, по микроскопическому строению и по расположению в разрезе. Они более крупнозернистые и неравномернозернистые, в них много следов растворения и доломитизации скелетных остатков. Кроме того, они не приурочены к каким-либо стратиграфическим горизонтам, а встречаются спорадически, и иногда в пределах одного обнажения переходят в обычный органогенный известняк.

Совершенно несомненно, что эти доломиты произошли от изменения известняков, имевшего место в стадии диагенеза и гипергенеза».

Для полноты характеристики добавим, что среди глин, подчиненных осадкам $C_2 + C_3$ и развитых по западной окраине бассейна, помимо обычных обломочных разностей, встречаются также чисто палыгорскитовые и палыгорскито-монтмориллонитовые разности, повидимому химического происхождения.

Обратимся теперь к анализу физико-географической обстановки, в которой происходило отложение описанных карбонатных пород.

В одной из моих предыдущих работ (1945) было показано, что в динантскую, средне- и верхнекаменноугольную эпохи Русская платформа лежала в климате тропическом и субтропическом, причем через значительную

часть платформенной площади в направлении с северо-запада на юго-восток протягивалась полоса аридного климата (фиг. 124, 125.) Весьма вероятно, что континент, располагавшийся к западу от моря, в значительной своей части также принадлежал засушливой зоне (см. часть третью, главу III). Это обстоятельство, а также общая низменность, нерасчлененность континента даже в той его части, какая принадлежала влажному тропическому климату, определили ничтожное количество поступавшего в море обломочного материала, что и отразилось в ничтожной массе накопившихся за C_1—C_3 песчано-глинистых осадков.

При изучении карбонатных фаций бросаются в глаза многочисленные и совершенно бесспорные следы чрезвычайной мелководности осадка. Обилие водорослей; детритусовый характер большого числа разностей осадка; опрокинутое расположение коралловых колоний, а иногда и створок крупных брахиопод; следы частых, местных размывов; наличие брекчий и галек из только что отложенных осадков; включение местами кластических карбонатных пород и эоловых песков; наличие поверхностей растрескивания осадка при высыхании — все это несомненные признаки очень большого мелководья моря, принадлежности его по глубинам в большинстве случаев к верхней четверти шельфа, редко глубже. Багамская отмель, Флоридское мелководье, частью барьерный риф Австралии — вот современные примеры, которые прежде всего приходят на ум, когда знакомишься с описаниями весьма многих карбоновых пород и разрезов Подмосковной синеклизы. Только в палеозойском эпиконтинентальном море все было несравненно грандиознее по размерам и отсюда — сложнее и разнообразнее по фациям и по строению, чем в современных условиях.

Разбирая распределение внутри моря описанных выше типов пород, можно наметить приблизительно следующую общую фациальную картину. В непосредственном соседстве с берегом, по западной окраине бассейна, в динантскую эпоху располагались болотистого типа лагуны, заросшие древесной растительностью — лепидофитами. Здесь отлагались тонкие, преимущественно химически осажденные илы, пронизанные корешками — стигмариями; осадок этот в одних случаях бывал неслоист и обогащен органическим веществом, в других — весьма тонкослоист. При колебаниях морского дна эти болотные осадки мангрового типа неоднократно то расширялись, двигаясь на восток, то сужались, отодвигаясь на запад, и выпадали из современного разреза C_1. В среднекарбоновое время в лагунах вдоль западного побережья мангровых зарослей, повидимому, не было, а порою садился гипс, что устанавливается по нахождению гипсовых линз в каширском ярусе на территории Калининской области.

На площади собственно моря для Подмосковной синеклизы намечаются, по И. В. Хворовой (1948), две существенно различные фациальные области. Более прибрежная (западная) находилась в сфере энергичного воздействия волн на осадок и отвечала (более или менее) зоне взмучивания современных водоемов и водных бассейнов вообще. У верхнего края зоны взмучивания образовывались грубые косослоистые известняковые пески и галечники, нередко имело место размывание осадков и существовали, повидимому, острова и отмели, на берегах которых за счет перевеваемого ветром известкового материала возникали эоловые известняки. В этой области обитало большое количество синезеленых водорослей — онколитов и существовала небогатая специфическая, приспособленная, очевидно, к сильным волнениям, фауна Meekella, одиночные и колониальные кораллы, фузулиниды и сверлящие моллюски. С удалением от берега в глубь моря влияние волнений на осадок ослабевало и вместе с тем обильней и разнообразней становилась донная фауна: брахиоподы, мшанки, криноидеи, морские ежи, частью трилобиты, двустворки и т. д. Движения-

ми воды и работой хищных животных эти раковины здесь обычно дробились и превращались в более или менее грубый (или мелкий) детритус, а наиболее податливые раковины растирались в тончайший пелитоморфный порошок. Но местами эти процессы дробления ослабевали и образовывались линзы биоморфных осадков. Наиболее тонкозернистый, алевритопелитовый детритусовый карбонатный материал взмучивался и движениями воды выбрасывался в более внутренние и глубокие части моря. Несомненно, что в зоне взмучивания весьма интенсивно протекали и процессы химического осаждения карбонатов. Но образующиеся при этом мельчайшие кристаллы $CaCO_3$, лишь в виде исключения — в западинах дна, в затишных зонах — могли накапливаться в пределах зоны взмучивания; подавляющее же большинство их вместе с тонкодетритусовым материалом выбрасывалось за пределы зоны взмучивания, в более открытую и глубокую часть моря. Таким образом, зона взмучивания в целом была областью весьма активного карбонатообразования как биогенным, так и чисто химическим путем, но оседала в пределах этой зоны лишь часть (и возможно — меньшая) того материала, который здесь генерировался; другая часть его выбрасывалась за пределы зоны в более глубокую центральную часть моря.

Осадки этой более (восточной) внутренней полосы слагались в более мелководной части — тонкоалевритовыми шламмовыми разностями, полученными частью за счет выброса материала из зоны взмучивания, частью за счет накопления in situ раковинок мелких донных фораминифер. Еще глубже садился пелитоморфный карбонат, также в большой мере аллохтонный, выброшенный из зоны взмучивания, и лишь частично генерированный на месте. Органический мир в области шламмовых и пелитоморфных илов был беден и приспособлен к условиям илистого грунта. Сравнительно с областью взмучивания эта внутренняя полоса эпиконтинентального моря отличалась более пассивным типом карбонатного процесса. Здесь оседал не только местный автохтонный карбонат, но и карбонат, занесенный из зоны взмучивания, причем роль последнего была, вероятно, значительна. При общей мелководности моря и плоском дне его ширина зоны взмучивания в эпиконтинентальном карбоновом бассейне была, вероятно, огромна. Глубина же взмучивания, надо полагать, была гораздо меньше, чем на современном открытом океаническом шельфе, и тонкозернистые карбонатные илы накоплялись на гораздо меньших глубинах, чем соответствующие им по размерности осадки современного открытого шельфа.

Такова общая фациальная обстановка в той части карбонового бассейна, которая занимала Подмосковную синеклизу. Восточнее Окско-Цнинского вала детали этой обстановки становятся менее четкими в силу гораздо меньшей доступности и изученности пород. Все же нельзя не отметить одной черты Заволжья: широкого распространения здесь в отдельных горизонтах явлений доломитизации и сульфатизации пород, причем кроме включений зерен и желваков ангидрита встречаются (особенно в C_3) и прослойки его, явно указывающие на первичность сульфатов, т. е. на лагунный характер некоторых осадков. Существенно также и то, что на самом восточном краю платформы вновь появляются бессульфатные и главным образом известняковые осадки. Таким образом, повышенная соленость водоема проявлялась в данном случае не по периферии моря, не в его прибрежных лагунах, как обычно, а в центре водоема, тогда как по окраинам моря, особенно в Подмосковье, налицо все признаки нормального морского режима. Вслед за М. С. Швецовым (1945) нам представляется, что причины такого рода аномалии заключаются в крайне мелководном характере каменноугольных бассейнов. Внутри такого моря даже небольшие восходящие движения земной коры создавали обширные отмели, частично

выходившие из-под уровня воды. Среди лабиринта отмелей временно возникали обособленные лагуны и в них-то, при наличии жаркого сухого климата, концентрация воды могла повышаться до садки доломита, а иногда (в более редких случаях) и до садки флюорита, целестина, гипса. При новых погружениях временные лагуны исчезали и отлагались более или менее нормальные карбонатные илы, в процессе диагенеза превращавшиеся частично в доломиты. Так, в средней части нормального мелководного карбонового моря отложились слои и горизонты с признаками лагунных фаций. На современных шельфах ничего подобного неизвестно.

Чрезвычайный интерес вызывает образование доломитов первичного типа. Принципиально здесь возможны два предположения. В о - п е р в ы х, можно было бы думать, что в карбоновом море вода была далека от насыщения доломитом. При повышении pH на отдельных прибрежных участках моря в силу фотосинтетической деятельности растений из воды выпадала, как и в современном море, основная соль $MgCO_3$; в силу тонкозернистости своей эта соль сносилась движениями воды в более глубокие части моря, садилась здесь вместе с пелитоморфным $CaCO_3$ и затем в процессе диагенеза давала доломит. В о - в т о р ы х, можно допустить, что в карбоновом море, благодаря повышенному давлению CO_2 в атмосфере и высокому щелочному резерву, напротив, доломитное вещество хотя и не насыщало воды, но было сравнительно недалеко от насыщения. При обычном ходе процесса это давало кальцитовые осадки. Но на участках водорослевых зарослей, при усиленном фотосинтезе, повышение pH приводило доломит к насыщению и он с а д и л с я н е п о с р е д с т в е н н о и з в о д ы. Тот же процесс должен был длительно иметь место на мелководных участках, где под влиянием испарения поверхностная вода несколько концентрировалась, подобно тому, как это наблюдается в настоящее время на Багамской отмели (см. часть вторую, главу II). Образовавшиеся мельчайшие кристаллики доломита сносились затем в более глубокие затишные места, где и садились, образуя тонкозернистые первичнодоломитные осадки.

При разборе применимости обеих этих гипотез к конкретному материалу нельзя не отметить, что состав первичных доломитов отличается обычно большой чистотой и практически полностью укладывается в формулу нормального доломита. С позиций первой концепции это обстоятельство не совсем понятно; скорее следовало бы ожидать широких колебаний в соотношениях $CaCO_3$ и $MgCO_3$ и преобладания в одних случаях — первого, в других — второго компонента. Далее, первая концепция не считается с тем, что содержание CO_2 в воздухе не всегда было на современном уровне; были эпохи повышенной концентрации углекислоты и в воздухе, и в воде, что сейчас же изменяло все условия карбонатообразования. В частности, давно уже высказывалась мысль (Дэли) о том, что в древние эпохи содержание CO_2 в воздухе было более высоким, чем сейчас. Вторая концепция учитывает это обстоятельство и с этой точки зрения является более исторической по своему подходу, чем первая. Гораздо легче истолковывается второй концепцией и наличие у первичных доломитов своеобразного бедного биоценоза, сводящегося практически лишь к представителям рода *Linoproductus*. Доломитовый ил по своим физико-химическим свойствам, как среда обитания организмов, должен был несомненно отличаться какими-то особенностями, вызывавшими отбор бентических форм, откуда и наличие своего особого биоценоза.

Таким образом, по всей совокупности данных второе предположение относительно генезиса первичных доломитов следует признать более отвечающим действительности, чем первое. Нужно сказать, что сама по себе идея непосредственного осаждения доломитов из воды представляет старую идею, ведущую свое начало еще с первой половины XIX в. и много-

кратно высказывавшуюся (см. у Твенхофела и Тюпля). Применительно к карбоновым доломитам Подмосковной котловины она была развита в 1937 г. Л. В. Пустоваловым, связывавшим первичное доломитоосаждение с течением реакции Мариньяка; к его схеме в общей форме позже присоединилась И. В. Хворова (1948). Разделяя основную идею о первичном химическом образовании части карбоновых доломитов («первичных», по И. В. Хворовой), я не могу согласиться с конкретным изображением этими авторами хода доломитообразовательного процесса. Течение реакции Мариньяка никем экспериментально не показано и вряд ли возможно вообще. Кроме того, представление, будто среднекарбоновое море было лишено $MgSO_4$, является утверждением бездоказательным, совершенно игнорирующим непреоборимые, с физико-химической и геологической точек зрения, трудности освобождения от $MgSO_4$ воды огромного эпиконтинентального моря, с богатой в нем фауной, имеющего широкие связи с океаном. Очень легко на бумаге лишить такое море $MgSO_4$ и очень трудно найти реальные пути и возможности этого процесса в природе. Вот почему, разделяя вместе с названными авторами гипотезу о первичном осаждении части карбоновых доломитов прямо из воды, я связываю этот процесс не с течением реакции Мариньяка или Гайдингера (что в реальных физико-химических условиях моря невозможно), а со своеобразным углекислотным режимом той эпохи, отличным от современного. Схема этого процесса вкратце намечена выше. Подтвердится ли она, покажут дальнейшие исследования; пока же можно лишь подчеркнуть, что развиваемая мною концепция более отвечает тому, что известно сейчас о карбонатных равновесиях вообще (см. часть первую), чем иные, ранее опубликованные схемы.

В заключение любопытно составить себе хотя бы приближенное представление об абсолютных скоростях карбонатонакопления в мелководном эпиконтинентальном карбоновом море Русской платформы. Материал для этого дают подсчеты объемов карбоновых пород, выполненные Л. Б. Роновым (1945). Результат сведен в табл. 95.

Таблица 95

Абсолютные скорости карбонатонакопления в карбоновых морях Русской платформы

Горизонты	Объем морских пород в тыс. км³			Площадь, занятая морем, в тыс. км²	Средняя мощность горизонта в м	Объемный вес карбоновых пород	Среднее накопление карбонатов в г/см² за 1000 лет	Абсолютная длительность (условно)
	карбонатные	песчано-глинистые	сумма					
Визейский ярус (без угленосной толщи)	325,5	8,7	334,2	2720,2	123	2,5	3,5	$9 \cdot 10^6$ лет
Верейский ярус	27,6	29,2	57,8	2731,9	21	2,5	1,75	$13 \cdot 10^6$ »
Средний карбон	434,8	?	434,8	2782,7	158	2,5	2,75	$14,3 \cdot 10^6$ »
Верхний карбон	279,2	10,1	289,3	2204,3	131	2,5	2,00	$17,3 \cdot 10^6$ »
					Среднее взвешенное 2,5 г/см³			

При этих расчетах было принято, что общая длительность карбонового периода составляет 52 000 000 лет (Гольмс, 1937) и что длительность остальных более дробных его подразделений, в первую очередь отделов, потом ярусов, одинакова у одноименных подразделений.

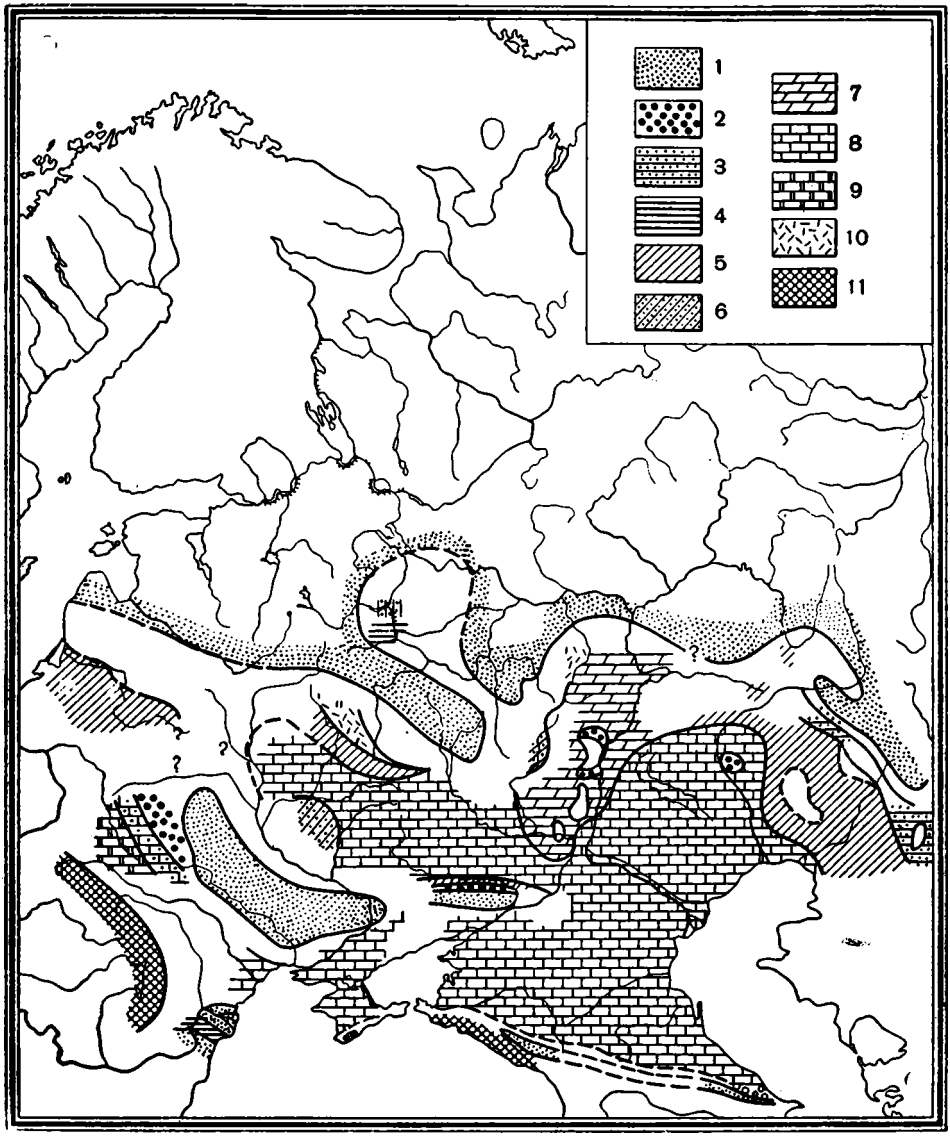
Из таблицы видно, что абсолютная скорость карбонатонакопления в г/см² за 1000 лет колеблется от 1,75 до 3,5, составляя в среднем 2,5. Сравнивая это с тем, что имеется в современных водоемах, получаем, что скорость

карбонатонакопления в эпиконтинентальном карбоновом бассейне была значительно выше, чем в пелагической области тропической части Атлантического океана (0,5 г/см² за 1000 лет), но значительно меньше, чем во внутриконтинентальных морях от Черного до Аральского моря и в оз. Балхаш (от 7,5 до 31 г/см²). Такое положение вполне естественно и его, собственно говоря, нужно было и ожидать. Оно вместе с тем достаточно иллюстрирует ничтожную абсолютную скорость карбонатонакопления в эпиконтинентальном карбоновом бассейне.

При расчетах мы не принимали во внимание того обстоятельства, что внутри карбонатной толщи карбона имеются перерывы и что часть пород таким образом уничтожена, что неизбежно приводит к заниженной оценке абсолютной скорости карбонатообразования. При учете возможных погрешностей необходимо иметь в виду два обстоятельства. Крупных перерывов собственно один — посленамюрский, но и он ограничен только западной частью площади развития карбоновых морей, остальные перерывы незначительные или вовсе ничтожные. Кроме того, продукты размыва карбоновых осадков при перерывах сбрасывались в главной своей доле на территорию оставшейся части карбонового моря и, стало быть, мы имеем дело при перерывах в значительной мере просто с пространственным перераспределением осадка на платформе вообще, а не с реальным уничтожением его. Оба отмеченных явления, особенно второе, показывают, что если погрешность в наших вычислениях и имеется, то имеет не очень большую величину и не влияет на окончательный вывод.

Карбонатные формации, сходные с описанной карбоновой, широко распространены на других платформах и возникали в самые различные эпохи геологической истории. К их числу принадлежат: силурийские, верхнедевонские и артинские карбонатные отложения Русской платформы; кембрийская карбонатная толща Сибирской платформы и сходные осадки на Китайской платформе; карбонатные толщи $S_1 + S_2$, девона и нижнего карбона на Северо-американской платформе; карбонатные осадки палеогена африканской глыбы. Всюду это отложения весьма мелководные и преимущественно органогенные; всюду значительно развита доломитизация, а иногда и сульфатизация пород; всюду следы частых локальных, а иногда и более широких подвижек; наконец, всюду очень малая абсолютная интенсивность карбонатного процесса. Подсчеты, выполненные так же, как и ранее описанные, дали: для силура Русской платформы, при мощности в 200 м и длительности отложения в $50 \cdot 10^6$ лет, 1,0—1,2 г/см²; для верхнего девона той же платформы, при средней мощности карбонатных пород 322 м и длительности $25 \cdot 10^6$ лет, 3,00 г/см²; для артинских пород, с мощностью 86 м и длительностью $15 \cdot 10^6$ лет, 1,45 г/см²; для кембрия Сибирской платформы, при мощности карбонатной толщи в 1000—1500 м и длительности $90 \cdot 10^6$ лет, от 2,75 до 4,12 г/см²; для силура Северо-американской платформы, на основании карты изопахит Ван-Вибе, цифры того же порядка, что для силура Русской платформы. Индивидуальные особенности у перечисленных карбонатных формаций обусловливаются главным образом разным составом породообразующих организмов. Но даже и при наличии специфических неповторимых черт у каждой из перечисленных формаций сходство между ними столь значительно и очевидно, что охарактеризованная выше каменноугольная карбонатная формация Русской платформы с полным правом может рассматриваться как основной тип платформенных карбонатных формаций вообще.

Имеются на платформе, однако, карбонатные толщи и совершенно иного характера. Их представителем являются отложения писчего мела и мергелей Русской платформы.

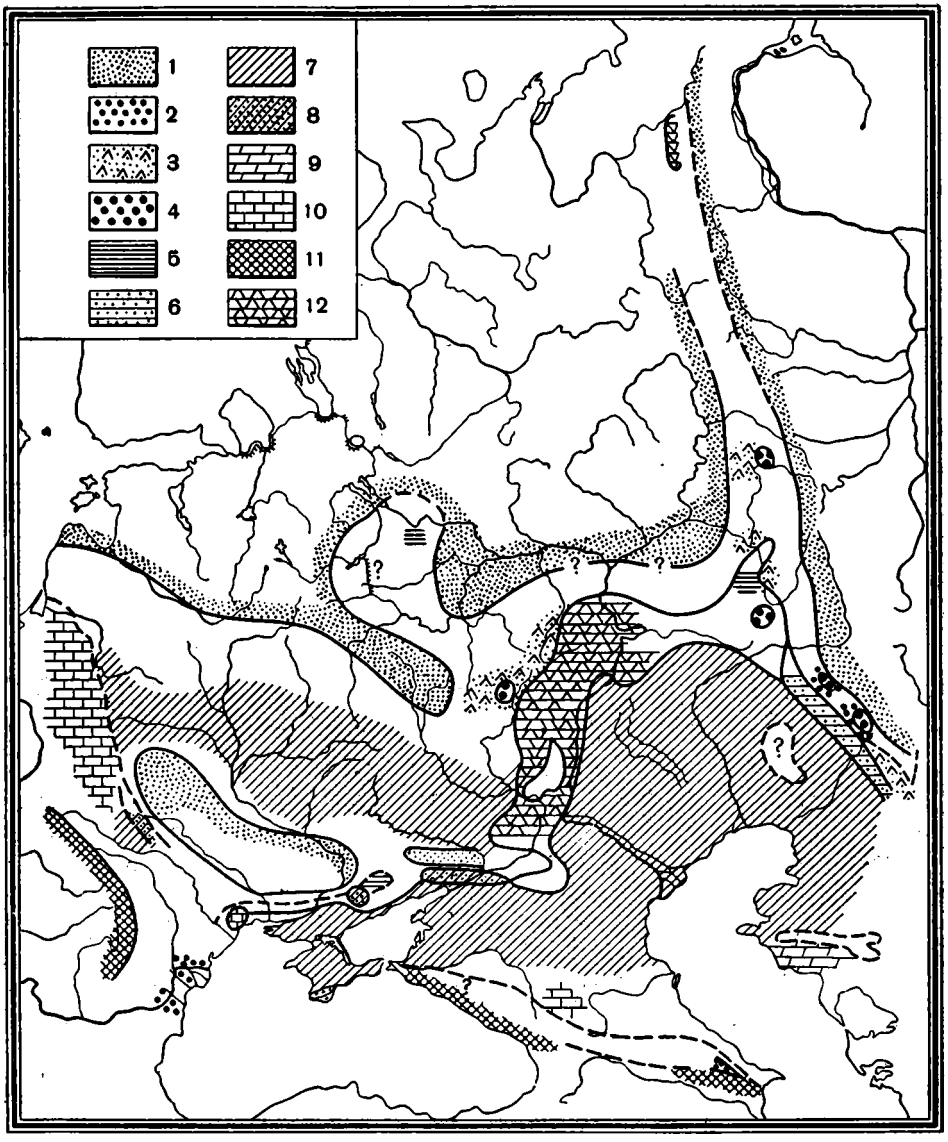


Фиг. 126. Палеогеография Русской платформы в туроне (по В. Н. Соболевской).

1 — суша; *2* — кварцевые пески; *3* — глины песчаные; *4* — глины; *5* — мергели; *6* — песчаные мергели; *7* — мел грубый песчанистый; *8* — мел типичный; *9* — кремнистые известняки; *10* — опоки; *11* — флиш. Белым внутри контуров моря показаны участки, где морские осадки уничтожены последующим размывом.

3. Формация писчего мела Русской платформы и ее аналоги

Верхнемеловой бассейн, отложивший писчий мел и замещающие его мергели, занимал, как известно, южную половину Русской платформы и сливался непосредственно с морем Крымско-кавказской геосинклинальной зоны (фиг. 126, 127). По простиранию бассейн этот превышал 2500 км, по ширине достигал 1000—1200 км, т. е. практически не отличался от карбонового моря.



Фиг. 127. Палеогеография Русской платформы в сантоне (по В. Н. Соболевской).

1 — суша; *2* — пески кварцевые; *3* — пески кварцево-глауконитовые; *4* — фосфориты; *5* — глины; *6* — песчанистые глины; *7* — мергели; *8* — песчанистые мергели; *9* — грубый песчанистый мел; *10* — мел; *11* — флиш; *12* — глинистые опоки. Знаки в кружках показывают породу, лежащую в основании разреза и покрытую осадками, обозначенными около кружков.

С точки зрения климатической верхнемеловой бассейн Русской платформы принадлежал, как известно (см. ниже, главу III), зоне субтропического, теплого климата. При этом нигде вдоль северной его окраины мы не замечаем никаких следов галогенных отложений; остатки их впервые появляются на крайнем востоке, в Ферганской и Таджикской депрессиях, а также в Северной Африке, т. е. за пределами собственно меловой формации. Эти факты указывают, как будто, на то, что область мелового бассейна сама находилась в полосе не только теплого, но и влажного климата. В этой же полосе находился и прилежащий с севера континент. Таким об-

разом, климатическая ситуация верхнемелового бассейна существенно отличалась от ситуации бассейна каменноугольного.

При наличии теплого и влажного климата, огромное развитие чистейших карбонатных пород было возможно, очевидно, лишь при одном условии: если на прилежащем континенте рельеф был крайне пологий, выровненный, пенепленизированный, подававший ничтожное количество обломочных частиц. На таком континенте естественно ожидать интенсивного развития элювиальных процессов и формирования мощной коры выветривания. К сожалению, до настоящего времени непосредственных следов этой коры не дошло. Но в составе глинистых минералов мела и мергелей имеются указания на ее наличие и медленно происходивший смыв ее. Так, в тонких фракциях нерастворимого остатка кампанского мела из Белгорода, кампанского цементного мергеля из Амвросиевки и сантонского мела из Подгорной А. Н. Ляминой рентгенографически установлены каолинит и гидрослюда.

Объем сохранившихся до настоящего времени карбонатных осадков, начиная от турона до маастрихтского яруса включительно, составляет, по В. М. Ратынскому, 210 км^3; объем терригенных осадков — песков, глин и опок—58 км^3. Отсюда видно, что карбонатные породы составляют 78% от всей массы сохранившихся осадков, что несколько отличается от соотношений, наблюдавшихся в палеозое.

В настоящее время, благодаря прежним исследованиям А. Д. Архангельского (1912) по поволжскому мелу и новейшей работе Г. И. Бушинского по мелу Днепровско-Донецкой впадины (1947, 1), мы весьма подробно осведомлены относительно петрографии и условий отложения мергельно-меловой формации и о ее специфических особенностях сравнительно с другими карбонатными формациями платформ.

Основными породами верхнемеловой формации Русской платформы являются писчий мел и мергели, обычно замещающие мел в более прибрежной части бассейна, а иногда (как в сантоне) становящиеся главной породой горизонта. Типичный мел содержит до 95—98% $CaCO_3$, сложенного частью органическими остатками (кокколитами, рабдолитами, фораминиферами и другой микрофауной), частью порошкообразным кальцитом.

Количество кокколитов колеблется от 10 до 75%, фораминифер обычно 4—6%, но иногда много больше до 40%. Моллюски в мелу и мергелях довольно разнообразны. Чаще всего встречаются двустворки из рода *Inoceramus*, реже устрицы и *Pecten*. Все они больше распространены в окраинных, очевидно более мелководных частях бассейна. «В центральной части моря остатки моллюсков, в том числе и иноцерамов, не имеют существенного породообразующего значения. В тонких мелах и мергелях раковины устриц и иноцерамов имеют естественное положение. В грубых породах они обычно опрокинуты и только *Spondylus spinosus*, благодаря корневидным шипам, проникающим в мел, удержался в своем естественном положении» (Г. И. Бушинский).

Из плеченогих в мелу встречаются лишь теребратулиды и ринхонеллы, но весьма редко, а в чистых мелах почти отсутствуют.

Остатки прочих известьвыделяющих организмов — мшанок, морских лилий, морских ежей, одиночных кораллов и трубчатых червей — составляют ничтожную часть мела и мергелей и практически породообразующего значения не имеют.

Очень важно отметить, что донные известковые водоросли в мелу и мергелях не встречаются, но в более мелководных отложениях, например в песках (близ балки Коноплянки — Донбасс), остатки *Amphiroa* играют существенную роль.

Наряду с перечисленными органогенными формами карбоната, образующими до 60—70% $CaCO_3$, в мелу всегда имеется и порошкообразный

кальцит. «Форма гранул кальцита более или менее округлая, иногда слегка удлиненная, размеры обычно 0,5—2 μ, редко до 10 μ. Различимых граней они не имеют, игольчатых кристалликов не встречалось. Одни из гранул являются монокристаллами, другие сростками, но у самых малых частиц и этого различить не удается. Содержание порошковатого кальцита в мергельно-меловых породах варьирует очень широко — обычно от 5 до 60%. По отношению к карбонатной части содержание порошковатого кальцита в различных породах следующее: чистый мел 20—60% (обычно около 50%); тонкие мергели 30—60%; микрослоистый мел и мергель 90%; известковистые глины 25—40%; известковистые пески 10—40%» (Г. И. Бушинский).

Некарбонатная часть в мелу составляет всего 2—3%, в песчанистом же мелу и в мергелях может доходить до многих десятков процентов. Характерен ее механический и минералогический состав. Частицы $>$ 0,01 мм составляют от 2 до 15—18% нерастворимого остатка, остальное — пелитовый материал с размерами частиц по большей части 0,001 мм. Из минералов представлены: кварц, полевые шпаты, акцессорные минералы, глауконит, каолинит, гидрослюды, монтмориллонит (в отдельных прослоях—редко), опал, ахлцедон, цеолиты (часто), пирит или марказит. Характерно распространение глауконита. Он имеет округлую, почковидную или угловатую форму, зеленый цвет, диаметр обычно 0,05—0,1 мм. Количество глауконита в породе варьирует от 0,1 до 50%. Его очень мало в мелу и тонких мергелях, но его количество сильно возрастает в песчанистых мелах мергелях.

Весьма интересна текстура мела, впервые раскрытая Г. И. Бушинским благодаря применению им нового метода «проявления» текстур, путем пропитывания образцов мела маслом (машинным) (фиг. 128). «На поверхности проявленного образца,— пишет он,— видны то светлые, то темные округлые пятна, полосы и комья с отростками. На полосах часто можно видеть поперечные полуокружности, направленные выпуклостью в одну сторону. Эти полуокружности являются наиболее важным доказательством хода червя, периодически передвигавшегося в направлении, обратном выпуклостям. Следовательно, «полосы» представляют собою фекальные стержни. Они имеют округлое поперечное сечение. Первоначально они были приняты за ходы плоских червей, но возможно, что это следы меандрирующих (?) видов, аналогичных современным короедам. «Округлые пятна» являются либо поперечными сечениями ходов, либо фекальными зернами. Комья с отростками еще не разгаданы, возможно, это остатки голотурий (?)».

«Наряду с проявлением следов илоядных животных, почти во всех чистых мелах и в некоторых мергелях обнаруживается брекчиевидная структура, возникшая, возможно, на дне моря в процессе диагенеза, в результате обезвоживания и усадки известкового ила».

Чрезвычайный интерес издавна возбуждал вопрос о глубинах отложения мела. Наметились сторонники как относительной глубоководности меловых осадков (А. Д. Архангельский), так и сторонники его мелководного отложения (Л. В. Пустовалов, Л. Ш. Давиташвили). Аргументация А. Д. Архангельского, оперировавшего, как известно, видовым составом фораминифер, в настоящее время уже не может поддерживаться. Общая же ситуация и свойства мела и замещающих его пород заставляют полагать, что в обеих конкурирующих точках зрения есть зерно истины и что меловые породы Русской платформы представляют собою отложения весьма разных глубин.

«По южной окраине Донбасса у совхоза № 5,— по Г. И. Бушинскому,— залегает сеноманский песчанистый мел или известковистый песчаник, состоящий из тонкого известкового материала, преимущественно кокко-

литов и примеси крупнозернистого, грубоокатанного кварцевого песка. Такое сочетание столь разнородного материала говорит об образовании этого мела вблизи от берега, на небольшой глубине, в лагуне или заливе». К этому можно добавить, что в известковистых песках, единственной фации верхнемелового моря, наблюдаются местами донные известковые водоросли *Amphyroa*, явное доказательство их небольших глубин. Наличие кокколитофорид в таких мелководных осадках объясняется тем, что они обитают не только в открытом море, но и в заливах, и нередко здесь процветают. Так, в заливе Осло, по данным Свердрупа, Джонстона и Флеминга (1942), кокколитофориды «цветут» в таком изобилии, что вода становится похожей на молоко.

Таким образом, карбонатные породы меловой формации начинали отлагаться уже вблизи берега, на очень малых глубинах.



Фиг. 128. Текстура мелового мергеля Русской платформы (по Г. И. Бушинскому). Видны ходы илоядов.

Описанный случай не единственный. «По направлению к краевым частям Днепровско-Донецкой впадины тонкие мела и мергели вследствие примеси песка и обломков раковин моллюсков становятся грубыми и даже переходят в пески. Вместе с тем в грубых мелах толщина створок раковин устриц и иноцерамов увеличивается; они редко сохраняют свое естественное положение, часто бывают поломаны и перевернуты. Все это свидетельствует о следах работы движущейся воды, скорее всего волнения. Но и такие грубые мела, как, например, жиздренские и дмитровские, или сеноманский мел многих районов содержат 90—95% $CaCO_3$, т. е. являются довольно чистыми. Глубина накопления этих мелов была, вероятно, порядка 100—200 м» (Г. И. Бушинский).

Что касается собственно писчего («тонкого») мела, то полное отсутствие в нем всяких следов воздействия движущейся воды на осадок, скудость обладающего карбонатными раковинами макробентоса и обилие планктона заставляют допускать его осаждение на еще больших глубинах, порядка 200—500 м, а может быть и глубже.

Из сказанного следует, что карбонатные породы Cr_2 Русской платформы отлагались на всех тех глубинах, где по физическим условиям (движения воды) мог накопляться илистый осадок: в заливах и лагунах, начиная от берега, а в открытом море, начиная с глубины 100—150 м и глубже. При этом главная масса мела и мергелей принадлежит именно к последней, относительно глубоководной области, и должна рассматриваться, повидимому, как представитель верхнемеловых гемипелагических осадков.

В заключение несколько слов относительно средней абсолютной скорости накопления мела. Относящиеся сюда данные, вычисленные таким же способом, как и ранее описанные (см. выше), сведены в табл. 96.

Таблица 96

Абсолютная скорость накопления карбонатных пород верхнего мела

Века	Объем в тыс. км³	Площадь в тыс. км³	Средняя мощность в м	Средний объемный вес	Средняя абсолютная скорость в г/м² за 1000 лет
Туронский	48	1511	32	2	1,6
Коньякский	16	1275	13	2	0,64
Сантонский	47	1638	30	2	1,5
Кампанский	56	1209	46	2	2,3
Маастрихтский	43	1056	41	2	2,2
В среднем за Cr_2 в целом	—	—	162	2	1,2

Как видим, средняя скорость накопления мела равна или ниже минимальной цифры карбонатонакопления на платформе в карбоновое время.

В чем же заключается специфика меловой формации сравнительно с ранее описанными карбонатными формациями платформы?

Решающее отличие заключается в том, что меловая формация есть в основном образование гемипелагического типа, тогда как обычно карбонатные формации платформ суть типично шельфовые отложения и даже преимущественно верхней половины или четверти шельфа. Отсюда сами собою вытекают все особенности состава меловой формации, как минерального тела. Она представляет собою в основном планктоногенное образование, возникшее за счет кокколитов, тогда как формации, ранее описанные, суть отложения бентогенные и, в частности, зоогенные. Меловая формация вовсе не доломитизирована и не несет никаких следов лагунного происхождения, тогда как обычные карбонатные формации платформ резко доломитизированы и часто несут включения сульфатов, флюорита, целестина.

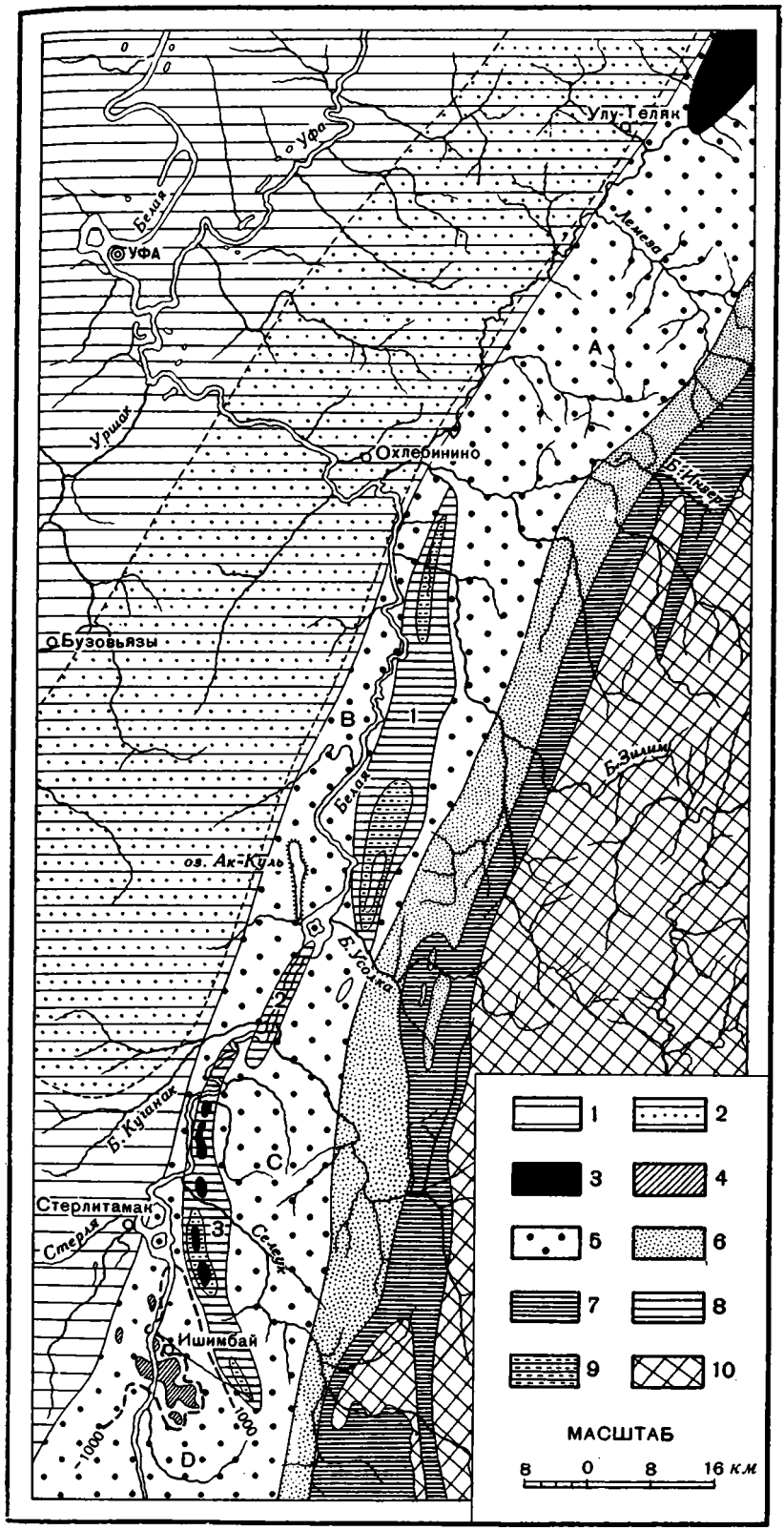
По всем названным признакам меловая формация Русской платформы является как бы дополнением к обычным карбонатным формациям платформ, дополнением, расширяющим фациальный профиль древнего морского карбонатообразования и наращивающим его в более глубоководной, гемипелагической части.

За пределами Русской платформы меловые отложения того же типа известны из Западной Европы (Англия, Франция, Германия) и из США. Возможно, что аналоги имеются также и на территории Африки.

4. Карбонатная формация южной части Предуральского прогиба и ее аналоги

Третий обособленный тип карбонатных формаций слагается карбонатными породами предгорных прогибов. Интересным примером их являются сакмарско-артинские осадки Предуральского прогиба, наиболее детально изученные пока в южной Башкирской его части (А. А. Трофимук, Д. Ф. Шамов, Д. М. Раузер-Черноусова, А. Я. Виссарионова, И. В. Хворова, Г. И. Теодорович), а также на Уфимском плато (М. М. Толстихина, В. Д. Наливкин, В. П. Маслов).

Как известно, в сложении сакмарско-артинской карбонатной формации Башкирского Приуралья различают четыре отчетливо выраженные и примерно параллельно пролегающие полосы: 1) восточный склон платформы; 2) окаймляющая его с востока полоса рифовых образований, отвечающая западному борту прогиба; 3) дно прогиба; 4) поднятия Кинзебулатовское, Карлинское, Николаевско-Воскресенское (фиг. 129).



1–2 — восточный склон Русской платформы — область развития аллагуватовской фации; знаком *2* показаны наиболее высокие участки этой области — Рязано-Охлебининский вал; *3* — Шиханы; *4* — погребенные ишимбаевские массивы; *3—4* вместе — рифовая фация сакмарско-артинских отложений; *5—6—7* — фации малых мощностей; *5* — участки этих фаций, глубоко опущенные; *6* — участки, мало опущенные; *7* — участки, выходящие на поверхность; *8—9* — фации поднятий внутри прогиба; *8* — участки поднятий, мало приподнятые над депрессией; *9* — участки наиболее приподнятые; *0* — допермские породы Урала.

Фиг. 129. Основные черты фациальной зональности сакмарско-артинских пород на Южном Урале.

На восточном склоне платформы, судя по скважинам у с. Аллагуватова, Костяковки, у г. Уфы и в других местах, развита толща обычного платформенного облика, сложенная почти исключительно детритусовыми органогенными известняками (фиг. 130). Из организмов в большом количестве встречаются крупные фузулиниды, штафеллы, мелкие фораминиферы и членики криноидей; в отдельных участках довольно многочисленны брахиоподы; более редки колониальные кораллы, обломки мшанок и известковые водоросли. Бедно представлены — мшанки, одиночные кораллы, гидрактиноиды и известковые водоросли. Остатки организмов находятся в виде более или менее крупных обломков и только колониальные кораллы сохраняются здесь в своем прижизненном положении. Местами проявляется тонкая слоистость, намечаемая прослойками темносерой глины; в отдельных случаях в породе отмечаются участки окремнения, особенно обильные в самих верхах разреза.

Табл. 97 дает представление о чистоте карбонатных пород восточного склона платформы и о мощностях их.

Таблица 97

Нерастворимый остаток карбонатных пород Западной зоны Предуральского прогиба

Горизонты	Мощность в м	Количество анализов	Колебания нерастворимого остатка в %	Среднее содержание нерастворимого остатка в %
Гор. с *Ps. lutugini*, верхняя зона .	160	67	0,14—7,42	1,23
То же, нижняя зона	40	14	0,26—1,22	0,59
Гор. с *Ps. urdalensis*	75—70	16	0,10—1,88	0,57
» с *Ps. moelleri*	120—75	27	0,10—1,45	0,36
» швагериновый	90	16	0,04—0,78	0,33

Отложения в полосе развития рифов доступны изучению уже не только по кернам скважин, но и по естественным обнажениям в шиханах.

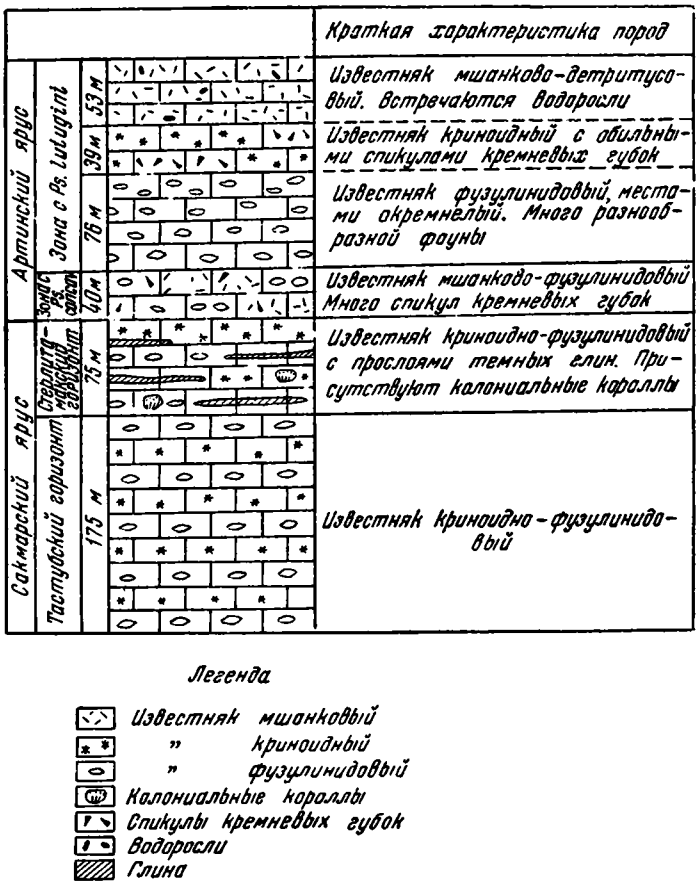
Оказалось, что в составе массивов и шиханов можно распознать в общем те же основные петрографические типы известняков, что и на платформе: биоморфные (или биогермные), детритусовые, шламмовые и микрозернистые, афанитовые известняки. Но на первое место выступают уже биоморфные разности, к тому же специфического состава.

И. В. Хворова различила среди биоморфных известняков шиханов 4 типа: коралловый, гидрактиноидный, мшанковый и губковый, сообразно с тем, какой тип породообразующих организмов преобладает. Обычно известняки эти переходят по простиранию и по вертикали в детритусовые, эти последние — в шламмовые.

Характерную особенность биогермных известняков составляет частое наличие остатков водорослей и ясные следы воздействия волнений на дно, свидетельствующие о крайне мелководных условиях отложения осадков.

Все разности карбонатных пород располагаются в разрезе шиханских гор-одиночек не в виде выдержанных прослоев, а беспорядочными пятнами. В то же время можно подметить и некоторые закономерности в сложении сакмарского разреза рифовой зоны. «Швагериновый горизонт,— пишет И. В. Хворова,— сложен афанитово-шламмовыми, водорослевыми и мшанковыми известняками. В кровле горизонта местами появляются гидрактиноидные и кораллово-фузулиновые отложения. Тастубский горизонт состоит в основном из мшанковых, детритусовых и биогермных пород.

«Водорослевые» и афанитовые разности здесь присутствуют в меньшем количестве, чем в швагериновом горизонте, а гидрактиноидные, фузулиновые и коралловые отложения, хотя и имеют подчиненное значение, но встречаются чаще, чем в нижележащих слоях. Для стерлитамакского горизонта характерно преобладание гидрактиноидных и фузулиново-коралловых известняков, хотя мшанковые известняки здесь имеют тоже большое значение. Афанитовые известняки и водорослевые биогермы здесь исчезают». Таким образом, на протяжении сакмарского века происходило постепенное изменение осадков от тонких карбонатных илов и связанных с ними



Фиг. 130. Разрез сакмарско-артинских отложений восточной окраины Русской платформы (по И. В. Хворовой).

хрупких биогермных, мшанковых и водорослевых, построек к гидрактиноидным биогермам и грубым детритусовым образованиям, с которыми нередко связаны размывы.

Сходную, хотя и не вполне тождественную последовательность в вертикальной смене разных типов известняков обнаруживают Ишимбаевские погребенные рифовые массивы. Главнейшее отличие их заключается,— по Д. Ф. Шамову,— в отсутствии среди пород швагеринового горизонта афанитовых разностей и в преобладании с самого же основания швагериновых слоев мшанок и известковых водорослей, образующих биогермы. В горизонте *Ps. moelleri* основными рифообразователями, наряду с мшанками, становятся гидрактиноиды; увеличивается содержание колониальных

кораллов. В горизонте с *Ps. urdalensis* среди биогермных известняков особого изобилия достигают гидрактиноидные известняки; многочисленны также мшанковые, несколько реже встречаются колониально-коралловые и очень редко — водорослевые известняки. Отмечается убыль фузулинид в детритусовых известняках. В горизонте с *Ps. lutugini* из биогермных разностей представлены внизу мшанковые и гидрактиноидные, выше мшанковые и кладохунусовые известняки, состоящие из скопления одиночных кораллов.

Мощности и чистота рифовых известняков показаны в табл. 98.

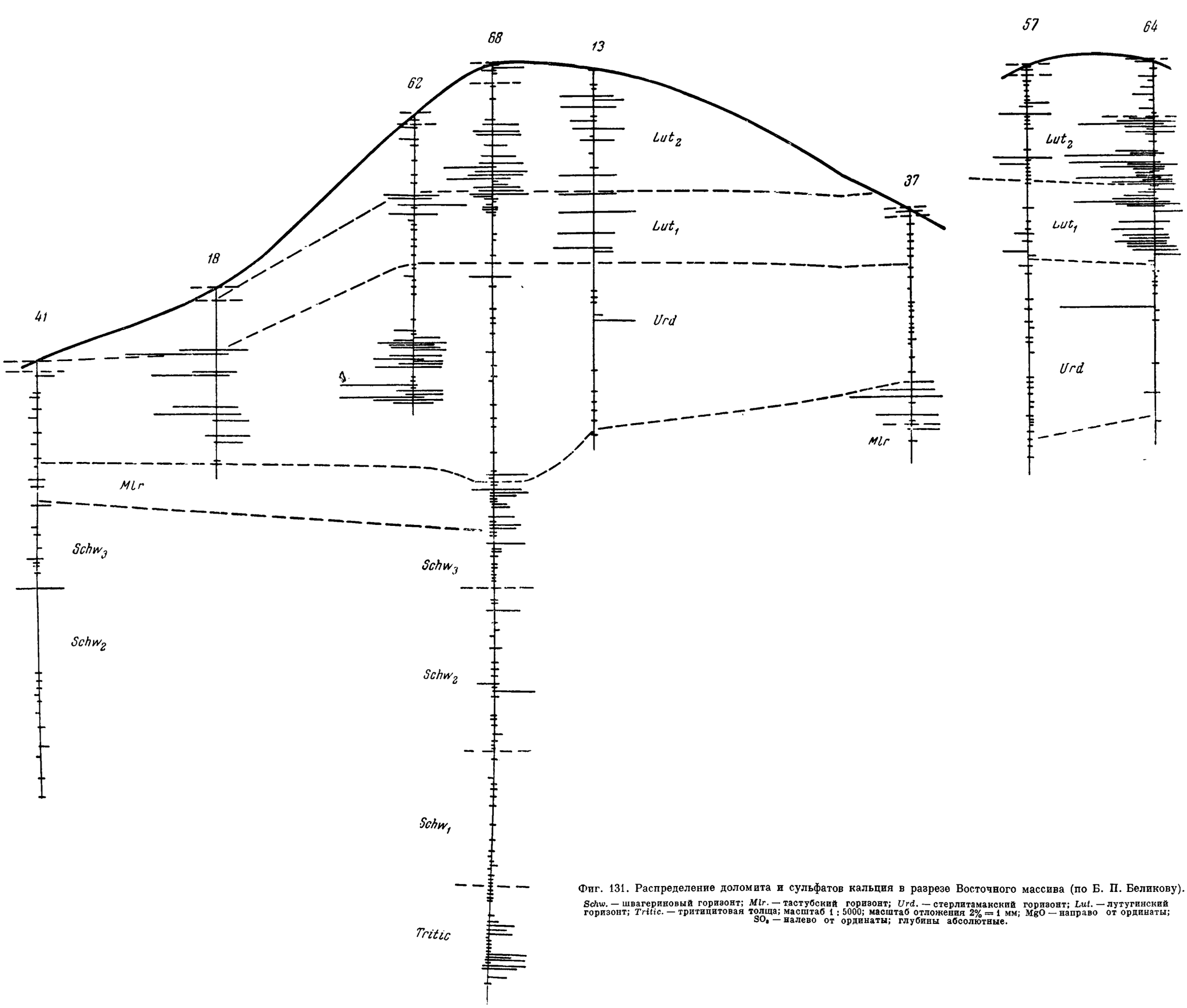
Таблица 98

Содержание нерастворимого остатка в породах рифовой зоны

Горизонты	Мощность в м	Колебания нерастворимого остатка в %	Среднее содержание нерастворимого остатка в %	Количество анализов
Гор. швагериновый	350—500	0,06—1,60	0,32	93
» с *Ps. moelleri*	100—200	0,10—1,08	0,34	37
» с *Ps. urdalensis*	125—300	0,07—0,94	0,31	130
» с *Ps. lutugini*, нижняя зона .	50—150	0,12—1,60	0,32	64
То же, верхняя зона	250—400	0,16—2,16	0,59	71
Верхнеартинские отложения . . .	?	0,30—2,78	1,04	68

Из цифр явствует исключительная чистота карбонатных пород нижних и средних горизонтов и ясное обогащение обломочным материалом верхних двух горизонтов. Породы рифовой фации часто доломитизированы и частью пронизаны сульфатными включениями. Б. П. Беликов, по кернам и по литературным данным изучивший эти явления, установил следующие два существенных обстоятельства. Во-первых, доломитизация пород массивов представляет собою явление весьма пестрое. Доломитизированные участки лежат весьма ограниченными пространственно пятнами прихотливых очертаний и быстро сменяются участками, лишенными доломита. Такой характер доломитизации прекрасно виден на фиг. 131, где сведен фактический аналитический материал. Во-вторых, сульфатизация распространена по телу массивов так же прихотливо, как и доломитизация, в виде линз. В верхних частях массивов сульфатизация локализуется приблизительно в зонах доломитизации, со многими, однако, в деталях отступлениями. Есть случаи, когда сульфатизация идет не по доломитизированным породам; больше того, особенно богатые ангидритом породы обычно доломита почти не содержат. В нижних частях массивов, там, где они пройдены глубокими скважинами, картина совершенно меняется: глубже 500 м от поверхности массивов сульфатизация практически исчезает, несмотря на наличие доломитизации. Иными словами, между доломитизацией и сульфатизацией органической связи нет.

Описанные факты доказывают, что прихотливо-пятнистое расположение доломитизированных участков в массивах обязано их вторичному, диагенетическому происхождению. Что же касается сульфатизации, то ее происхождение эпигенетическое и связано с последующей историей массивов в кунгурское время. Когда после периода континентальной эрозии и карстования массивы погружались под уровень кунгурской соленой лагуны, они естественно впитали в себя много этих вод; последующее осаж-



Фиг. 131. Распределение доломита и сульфатов кальция в разрезе Восточного массива (по Б. П. Беликову).

Schw. — швагериновый горизонт; *Mlr.* — тастубский горизонт; *Urd.* — стерлитамакский горизонт; *Lut.* — лутугинский горизонт; *Tritic.* — тритицитовая толща; масштаб 1 : 5000; масштаб отложения 2% = 1 мм; MgO — направо от ординаты; SO_4 — налево от ординаты; глубины абсолютные.

дение из них $CaSO_4$ и стало причиной сульфатизации массивов. Таким образом, в современном своем виде карбонатная толща массивов несет черты не только первичные, но и явно эпигенетические.

Восточнее массивов, на территории депрессий, т. е. на участках, отвечающих дну предуральского прогиба, в сакмарско-артинское время отлагались карбонатные осадки, не имеющие ничего общего с полосой массивов. Эти осадки вскрыты серией скважин, с одной стороны, к югу от Ишимбаевских массивов у с. Юлдашева, с другой — скважинами в так называемой Смакаевской депрессии,— прямо на восток от Ишимбаевских массивов. Эти же породы обнаружены буровым профилем у с. Орловки южнее горы Тратау, а также несколькими скважинами, пробуренными к востоку от самой горы Тратау. Наконец, этот же тип осадков выходит на западном склоне Урала, слагая горизонты швагериновый, тастубский и стерлитамакский. Лутугинский горизонт здесь образован мощной пачкой глинисто-песчаных пород до 700 м мощностью, а верхнеартинский — песчано-конгломератовыми накоплениями.

Отличительной чертой карбонатных фаций депрессионного типа является, прежде всего, их малая мощность. В то время как в более западных полосах сакмарско-артинские отложения достигают 900—1200 м, депрессионный разрез измеряется всего 90—100 м. Характерно при этом, что в такой малой мощности представлены все те же горизонты, что и в зоне массивов. Так, швагериновый горизонт измеряется всего 14 м, тастубский 23 м, стерлитамакский 22 м, лутугинский в обеих зонах 33 м. Иными словами, в депрессиях мы имеем полный, но резко уменьшенный по мощности разрез сакмарско-артинских пород, почему эти осадки и были названы Д. Ф. Шамовым фацией малых мощностей.

Петрографически депрессионный разрез представлен также существенно иначе, чем разрез других зон.

Здесь встречаются известняки, доломиты, мергели. Среди известняков биоморфный тип полностью отсутствует; основу составляют микрозернистые разности, к которым присоединяются детритусовые и шламмовые известняки и мергели.

Афанитовые известняки чаще всего темные, микрозернистые, с раковистым изломом. Образованы они микрозернистым карбонатом, в котором присутствует незначительное количество тонкого органогенного материала. Встречается пирит.

Мергели и глинистые известняки черные или буроватые, битуминозные, нередко с сильным сероводородным запахом. Местами порода содержит алевритовый материал. Органические остатки довольно редки. Встречаются растительный детритус, остатки рыб, аммониты и кремневые организмы — губки и радиолярии. Обычно много пирита, иногда редко рассеянного в породе, а иногда образующего тонкие прожилки. Местами мергели почти не содержат карбонатной примеси, переходя в аргиллиты. Встречаются эти породы преимущественно в верхней части разреза и в наиболее восточной части района.

«Поверхности наслоения в глинистых известняках и мергелях зоны малых мощностей,— пишет Д. Ф. Шамов,— обычно строго параллельны друг другу и не несут на себе каких-либо следов размыва, волноприбойных знаков, ряби или других следов движущейся воды. Не наблюдается на них и следов деятельности бентонных организмов. Положение поверхностей наслоения горизонтальное или имеет небольшой (5—10°) угол наклона. Весьма часто на поверхности наслоения отмечаются мелкие и крупные растительные остатки и в отдельных случаях мелкие чешуйки, являющиеся, вероятно, чешуйками рыб.

У подножия южного склона горы Тратау в буровом разрезе в микрослоистых мергелях наблюдались признаки подводного оползания. В отдельных кусках керна круто наклоненное, почти вертикальное наслоение в пределах того же керна без всяких следов размыва сменяется наслоением, почти горизонтальным».

Вдоль западного склона Урала в осадках малых мощностей местами (например у Арларова) отмечается значительная фосфатизация пластового типа. Степень чистоты осадков видна из табл. 99.

Таблица 99

Содержание нерастворимого остатка в породах «фации малых мощностей»

Горизонты	Колебания нерастворимого остатка в %	Среднее содержание нерастворимого остатка в %	Количество анализов
Швагериновый	0,28—44	12,53	79
Тастубский	0,58—21,32	8,01	9
Стерлитамакский	7,36—59,08	34,33	8
Лутугинский	—	—	—
Верхнеартинский	4,42—71,44	31,60	11

Из таблицы отчетливо видны как большая общая загрязненность пород обломочным материлом, так и прогрессирующее возрастание загрязнения вверх по разрезу, аналогично тому, что отмечалось в более западных зонах.

На поднятиях внутри прогиба (Кинзибулатовском, Николаевско-Воскресенском, Карлинском) разрез сакмарско-артинских пород отличается от разрезов других фациальных зон своей неполнотой и наличием многочисленных перерывов. Первый, может быть наиболее отчетливый, перерыв констатируется между C_3 и швагериновым горизонтом. Этот перерыв устанавливается на всех структурах, причем охватывает достаточно большой промежуток времени, ибо швагериновый горизонт представлен обычно своей верхней частью, налегает же он нередко прямо на тритицитовые слои. Между швагериновым горизонтом и тастубскими слоями на северной части Карлинской структуры вновь существует размыв; в других местах он пока не констатирован. Стерлитамакские слои на Новом Шихане и на северной части Карлинской структуры ложатся прямо на швагериновый горизонт, и, значит, перед нами новый и достаточно значительный размыв, приведший к местному уничтожению тастубских слоев. Верхнеартинские слои на всех структурах лежат на размытой поверхности подлежащих отложений, вплоть до очень древних швагериновых осадков. Между кунгуром и артинскими слоями также на всех структурах явственный перерыв. Из этих фактов видно, что осадконакопление на Николаевской, Карлинской и Кинзибулатовской структурах, в отличие от седиментации на всех остальных участках прогиба, было сложным процессом, то приостанавливавшимся, то вновь возобновлявшимся. При этом приостановка сопровождалась более или менее значительным, иногда полным уничтожением предшествующего горизонта (или горизонтов). Нужно иметь в виду также, что помимо значительных поднятий на границе отдельных горизонтов имелись более мелкие и локальные подвижки в швагериновое, тастубское и стерлитамакское время. Следом их являются известняковые брекчии в швагериновых слоях (скв. 3/34, 2/32 и др.), в тастубских, стерлитамакских и верхнеартинских слоях Карлов. Все эти крупные и мелкие перемывания только что отложенных осадков привели к тому, что стратиграфический разрез сакмарско-артинских слоев на

Николаевской, Карлинской и Кинзибулатовской структурах резко редуцирован, а иногда от него остаются лишь незначительные обрывки на крыльях (например в Кинзибулатовке) и частью на своде.

Что касается петрографического типа карбонатных пород на структурах, то среди них встречаются обычные детритусовые и шламмовые известняки, частью и афанитовые; имеются косвенные указания на биогермные накопления. Кроме того, часты карбонатные брекчии, иногда с очень крупными глыбами.

Истолкование физико-географической обстановки сакмарско-артинской эпохи, данное впервые Д. Ф. Шамовым и А. А. Трофимук и сохраняющее свою силу доныне, приводит к очень интересной картине.

Осадки восточной окраины платформы — детритусовые известняки с водорослями и прочей фауной — по сумме своих признаков представляют осадки обычного для платформы мелкого моря. Специфическую черту этого бассейна составляла лишь повышенная, против обычной платформенной, скорость накопления карбонатного материала. Принимая, что мощность сакмарско-артинских пород от 500 до 900 м и что длительность эпохи их отложения $15 \cdot 10^6$ лет, получаем, что в 1000 лет отлагалось от 8,25 до 15 г/см^2. Это в несколько раз выше, чем мы привыкли видеть на платформе.

Значительно больше сомнений возбуждало у исследователей толкование генезиса погребенных Ишимбаевских массивов и гор одиночек (шиханов).

Не входя здесь (по недостатку места) в обсуждение разных точек зрения, укажу лишь, что в настоящее время, после работ Д. М. Раузер-Черноусовой, В. П. Маслова и И. В. Хворовой, единственно возможным является, повидимому, истолкование погребенных массивов и шиханов в качестве эрозионных останцев, вырезанных из единого огромного пластообразного (биостромного) рифового тела — рифовой банки в один из моментов артинской истории, в частности — в верхнеартинское время. Отсюда следует, что в сакмарско-артинское время на территории западного борта предгорного прогиба располагалась мелководная рифовая банка типа современной Флоридской или Багамской отмели, а также австралийского барьерного рифа. В пределах банки рифостроящие организмы образовывали местные сгущения, лишь слегка подымавшиеся над дном, не свыше 3—4 м, но никогда не образовывавшие тех горок, какие мы видим в этой зоне теперь в виде шиханов. Между банками, в понижениях, не имевших каких-либо постоянных и закономерных очертаний, сгружался органический детритус, полученный от разбивания раковинных остатков волнениями и от деятельности илоядов. Общая глубина рифовой полосы под уровнем моря, вероятно, не отличалась от глубины моря в полосе восточного края платформы. Но мощность накопившегося осадка была значительно выше — 1500—1200 м вместо 500—900 м. Отсюда абсолютная скорость карбонатонакопления составляла 20—25 г/см^2 за 1000 л. Это наибольшая из известных пока оценок абсолютной скорости карбонатонакопления в открытом море. При сохранении постоянного мелководного режима зоны это означает повышенную интенсивность прогибания западного борта прогиба сравнительно с восточным краем платформы.

При истолковании условий отложения фации малых мощностей, выстилающей дно прогиба, мы должны исходить из двух достоверно установленных фактов: во-первых, из того, что разрез фаций малых мощностей стратиграфически эквивалентен разрезам более западных зон, т. е. содержит все те же горизонты, что и они, но лишь в меньшей мощности; во-вторых, из того, что между горизонтами и внутри их отсутствуют всякие следы размывов и вообще действия волн; разрез непрерывен и породы с их тонкой слоистостью явно отлагались в условиях спокойной водной среды. При таких условиях становится неизбежным признать, что осадки фации

малых мощностей, замещающие вкрест простирания рифовую зону, отлагались в условиях большего глубоководья, чем осадки рифовой зоны. Поскольку различия мощностей пород рифовой зоны и полосы малых мощностей равны примерно 1100—1400 м (см. выше), то эта цифра дает мерило минимума глубин, господствовавших в центральной части Предуральского прогиба к концу артинского века. Действительные глубины были, вероятно, выше, так как скорость прогибания от края платформы на восток, к центру прогиба, возрастала (см. выше) и, кроме того, к разнице мощностей рифовой полосы и «малых мощностей» следует присчитать глубину дна моря в рифовой зоне (под уровнем воды). Это означает, другими словами, что фация малых мощностей представляет собою, как это впервые указано Д. Ф. Шамовым и было подтверждено рядом других исследователей, настоящую батиальную фацию. Облик породы — ее тонкозернистость, микрослоистость, а также облик фауны — накопление радиолярий, спикул губок, местами гониатитов — вполне согласуются с таким толкованием.

Характер стыка с рифовой полосой определяется тем обстоятельством, что скв. 121, расположенная в расстоянии около 1 км от южной окраины хребта Тратау, вошла уже в осадки малых мощностей, причем залегание верхнекарбоновых отложений в этой области почти горизонтально и исключает какие-либо последующие тектонические смещения осадков. Мы сталкиваемся таким образом с поразительным фактом, когда резко различные глубины и, соответственно, осадки переходят друг в друга с необычайной быстротой и резкостью. По существу, западная рифовая зона опускалась к глубинам резким, очень крутым склоном, почти отвесной стеной. Вдоль рифовой полосы с СВ на ЮЗ этот откос был, повидимому, не прямолинеен; рифовая зона то отгибалась на запад, образуя как бы «заливы», то выступала на восток; вот почему мы констатируем, например, глубоководные осадки не только восточнее современных массивов, но иногда (в ограниченных «заливах») и к западу от них, например в Кажахском «заливе» к западу от погребенных Ишимбаевских массивов. Наличие крутого склона рифовой полосы к центральному глубоководью определило две характерные черты батиальных осадков вблизи зоны контакта. Благодаря крутому склону при подвижках дна периодически происходили осыпания органогенного детритуса и в батиальных осадках появлялись прослои мелководного облика (детритусовые известняки), наиболее распространенные, как известно, именно вблизи рифовой полосы. Кроме того, вблизи рифового откоса в некоторых случаях (как у горы Тратау) наблюдаются, по Д. Ф. Шамову, следы оплывания глубоководных осадков; очевидно, уклон дна и в батиальной зоне, вблизи границы ее с рифовой полосой, был достаточно крутым.

Что касается сопряжения батиальной зоны с восточным — уральским — бортом прогиба, то для сакмарского времени этот вопрос остается открытым, поскольку зона мощного прибрежного восточного осадкообразования для этого времени в Башкирском Приуралье неизвестна. Но для лутугинского времени вырисовывается пологий подъем дна в сторону Уральского берега, обусловленный, однако, не столько тектоническим фактором, сколько аккумулятивным—засыпанием прогиба огромной массой сносимого с Урала обломочного материала.

Будучи глубоководной, центральная часть Предуральского прогиба, однако, отнюдь не представляла собою простого корыта с однообразно устроенным дном. Выше указывалось, что на сводах Николаевско-Воскресенской, Карлинской и Кинзибулатовской структур разрез сакмаро-артинских пород изобилует перерывами, а породы часто указывают на мелководные условия их отложения. Отсюда само собой вытекает, что названные структуры возвышались на дне прогиба как острова или под-

водные отмели — «кордильеры», вершинами своими то близко подходившие к уровню моря, то даже воздымавшиеся над ним и размывавшиеся.

Таким образом, общая обстановка карбонатонакопления в Предуральском прогибе в сакмарско-артинское время была весьма своеобразна. Специфика ее не только в полосовом распределении в пространстве главных типов карбонатонакопления, но и в несомненном наличии батиальных карбонатных пород, а также в исключительной интенсивности карбонатного процесса, раз в 6—10 превышающего обычную платформенную. При этом ускорение происходит исключительно за счет биогенного выделения $CaCO_3$ организмами — преимущественно рифостроящими.

Нетрудно видеть, что все три отмеченные особенности карбонатной формации Предуральского прогиба прямо вытекают из тектонического режима прогиба. Существенную роль сыграл, вероятно, и обильный вынос реками с Урала фосфатов и нитратов, позволивших через усиление планктона интенсивно развиваться кальцитообразующему бентосу на удаленном от Урала борту прогиба.

Обращаясь к аналогам описанной карбонатной формации в других местах, необходимо отметить прежде всего, что аналогичные образования тянутся вдоль всего западного склона Среднего Урала почти до 60-й параллели. На территории Уфимского плато неясным остается только вопрос о зоне карбонатных осадков малых мощностей; остальные карбонатные зоны здесь сохраняются, видимо, без существенных изменений.

Из других предгорных прогибов, где имеются такого же типа, хотя, вероятно, и значительно слабее развитые карбонатные формации, нужно указать миоценовый Предкарпатский прогиб Украины с его толтровой зоной и известняками к востоку от нее; эоценовый Предгималайский прогиб с его нуммулитовыми известняками и рифовыми фациями в Сев. Индии; наконец, верхнемеловой прогиб перед Скалистыми горами, где обширно были развиты известняки, но рифовых фаций в большом развитии, повидимому, не было. Линейность расположения карбонатных фаций, быстрота накопления карбонатного осадка на дистальном (по отношению к горной цепи) борту прогиба во всех названных случаях имеются. Неясным остается лишь вопрос о наличии батиальных осадков фации «малых мощностей», отвечающей дну прогиба. Впрочем, если даже этой последней черты у названных карбонатных формаций и нет, это не может рассматриваться как препятствие к зачислению этих формаций в тот же тип, что и описанная только что формация Предуральского прогиба. Ибо присутствие или отсутствие батиальной зоны зависит в первую очередь от того, насколько предгорный прогиб был выражен геоморфологически, т. е. в рельефе. А этот признак в истории однородных структур может, как известно, сильно варьировать, почему и наличие батиальных карбонатных осадков в составе карбонатных формаций предгорных прогибов может рассматриваться лишь как факультативный, а не обязательный признак.

5. Карбонатные формации геосинклинальных зон

Петрографическое и фациальное изучение карбонатных формаций геосинклинальных зон является в настоящее время отстающим участком литологии осадочных пород. Поэтому все дальнейшее представляет собою лишь самую первую попытку разобраться в вопросе о специфике геосинклинального карбонатонакопления.

Изучение немногих подробных петрографических данных показывает, что, повидимому, резких петрографических и фациальных отличий геосинклинальных карбонатных пород от платформенных нет. В деталях, однако, такие

отличия несомненно имеются. Одно из них уже давно было указано А. Д. Архангельским (1934): «На платформе,— пишет он, — известняки имеют светлую окраску и содержат минимальное количество органического вещества или даже бывают вовсе лишены последнего; исключение представляют лишь известняки кукерского горизонта побережья Финского залива, в которых встречаются целые прослои остатков синезеленых водорослей», а также доманиковая фация D_3 и битуминозные известняки кембрия Сибирской платформы. «В орогенических же зонах, в частности на Урале и в Средней Азии, мы часто встречаем темные и совершенно черные известняки, окраска которых зависит от большого содержания органического углистого вещества». Можно указать также, что только в геосинклиналях с достоверностью установлены пока рифовые тела классического типа, т. е. высокие горки, биогермы, высившиеся над дном прилегающего моря. Таковы триасовые рифы Восточных Альп (Динер), а также рифовые известняки D_2 восточного склона северного Урала (С. М. Андронов). В геосинклиналях же довольно широким распространением пользуются микрозернистые, обычно несколько глинистые известняки, часто плитчатые, которые либо вовсе лишены органических остатков, либо содержат почти исключительно планктонную фауну. Таковы птероподовые мергели D_2 и гониатитовые известняки D_3 Рейнских сланцевых гор в Германии; гониатитовые известняки юры и нижнего мела Западных Альп; эоценовые фораминиферовые мергели Кавказа и др. Хотя и нет пока совершенно бесспорных доказательств, но по общим условиям нахождения подобного рода образований, а именно — по приуроченности их в эпоху их формирования к структурам типа синклинориумов, очень вероятно, что они представляют собою относительно глубоководные отложения. Характерно также, что разнообразная сульфатизация карбонатных формаций платформенного типа, частое включение ими образований лагунного типа у формаций геосинклинальных представлено очень слабо и часто полностью отсутствует.

Гораздо резче выступают отличия геосинклинальных карбонатных формаций от платформенных в характере их распространения и в распределении внутри формации разных фациальных групп. На платформах, как уже указывалось выше, карбонатные породы лежат огромными сплошными массивами, а внутри массива разные фациальные типы пород — крупными, неопределенных очертаний пятнами. Как следует из данных по Уралу, Кавказу, Альпам и пр., в геосинклиналях карбонатные формации располагаются длинными, вытянутыми по общему простиранию геосинклинальной зоны лентами, полосами, пятнами, которые либо примыкают к обширным карбонатным полям платформ, либо обрамляются со всех сторон крупными и сплошными полями геосинклинальных обломочных пород. Нередко карбонатная геосинклинальная формация вообще сводится лишь к крупному штоку рифогенных накоплений среди вулканогенных толщ. Внутреннее строение геосинклинальных карбонатных формаций также существенно отлично от платформенного. Разные фациальные типы известняков вытягиваются узкими, длинными полосами в общем вдоль простирания геосинклинальной зоны, приурочиваясь к разным структурным единицам. Очень хорошо это обнаруживается на примере юры и нижнего мела Западных Альп (Страхов, 1948,2).

Именно это своеобразное строение геосинклинальных карбонатных накоплений прежде всего и заставляет выделять их в самостоятельные карбонатные формации, отличные от формаций платформенных и формаций передовых прогибов.

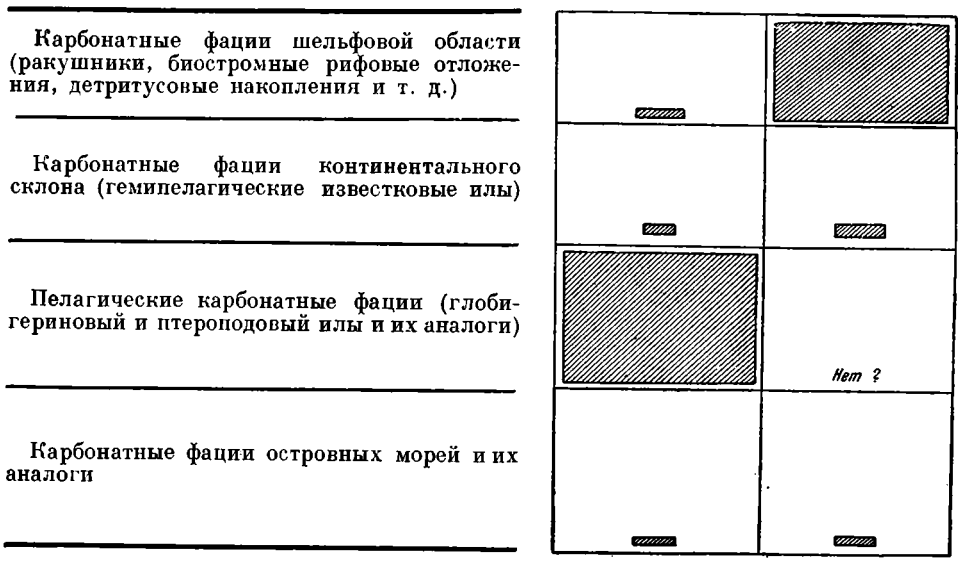
Всегда ли в сложении карбонатных формаций прогибов можно уловить столь ясную связь со структурой ложа и столь ясные отличия фаций на

антиклинориях от фаций в синклинориях, остается неясным. Это должно стать задачей дальнейших исследований. Точно так же на долю будущего остается и исследование абсолютных скоростей формирования карбонатных осадков геосинклиналей, так как имеющийся материал не позволяет пока надежно сделать этого.

. Сравнение карбонатообразования в современных и древних морях. Следы эволюции карбонатного процесса в истории Земли

Обратимся теперь к главной нашей задаче, к сравнению древнего карбонатообразования с тем же процессом в современных морях и к установлению их сходств и различий.

В современных океанах большие площади карбонатных осадков приурочены к четырем фациальным зонам: 1) прибрежной шельфовой полосе, где в ряде мест накопляются ракушниковые поля, а также рифовые тела преимущественно биостромного, реже слабо выраженного биогермного типа (Барьерный риф Австралии); 2) некоторым частям континентального склона, где формируются гемипелагические известковые илы, покрывающие большие площади вплоть до больших глубин, как, например, у п-ва Флориды, у Багамской отмели и вообще в ряде мест Антильского архипелага; 3) большим участкам океанического дна, где пелагические птероподовый и глобигериновый илы выстилают огромные площади в Атлантическом, Тихом и Индийском океанах; 4) островным архипелаговым морям типа Малайского и Антильского архипелагов, где на мелководье часто формируются рифовые осадки (порой биогермного характера), а на склонах котловин (иногда и на дне) — тонкозернистые пелитоморфные карбонатные осадки, близкие то к известковому илу континентального склона, то к глобигериновому илу. Таким образом, современные карбонатные осадки формируются в морских бассейнах на самых различных глубинах, вплоть до очень больших. При этом, как видно из фиг. 132, подавляющую массу их по площади и, вероятно,



Фиг. 132. Фациальные типы карбонатонакопления в современных (А) и древних (Б) морских водоемах.

по объему образуют пелагические илы; все же остальные фациальные зоны карбонатонакопления представлены сравнительно с ними очень слабо.

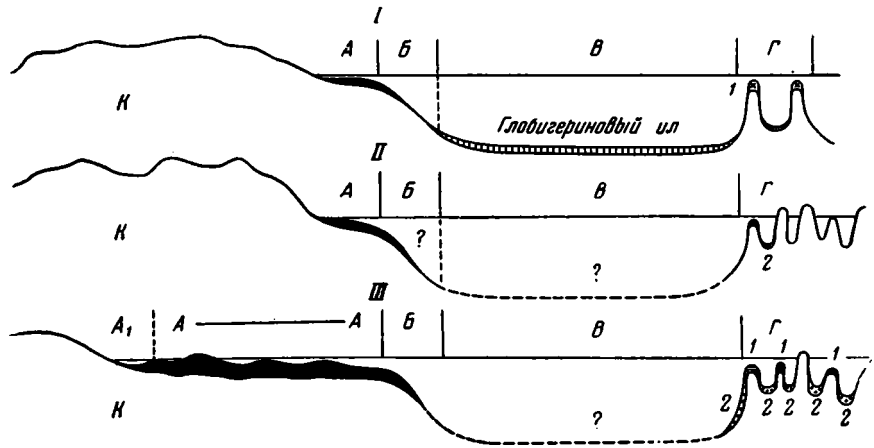
Наиболее легко и убедительно отыскиваются аналоги современных шельфовых раковинных и биостромно-рифовых накоплений. К ним принадлежит подавляющее большинство платформенных карбонатных формаций типа карбонатной толщи C_1 — C_2 — C_3 Русской платформы и ее аналогов; мелководной шельфовой является большая часть карбонатных образований предгорных прогибов; в эту же группу надо отнести и часть геосинклинальных карбонатных осадков, вроде ургонской фации Cr_1, известняков C_1 Бельгии, известняков D_3 и C_1 западного склона Урала и т. д. Это осадки шельфовой части островного моря. Сложнее вопрос — существуют ли среди ископаемых известковых толщ гомологи современных гемипелагических известковых илов. Долгое время это оставалось неясным. Но в последние годы, как мы могли убедиться выше, обнаружены частью совершенно достоверные, частью весьма вероятные примеры гемипелагических карбонатных образований. Наиболее отчетливо такая природа выступает у тонкозернистых пелитоморфных известняков сакмарско-артинского возраста в Предуарльском прогибе, впервые указанная в 1940 г. Д. Ф. Шамовым и поддержанная всеми другими исследователями, касавшимися этих пород (Д. М. Раузер-Черноусова, И. В. Хворова и др.). К числу гемипелагических осадков нижней половины шельфа, начала континентального склона, была отнесена мною (1939) доманиковая фация Ю. Урала, причем это представление до сих пор не встретило возражений. Сюда же относится, возможно, и писчий мел из верхнемеловых отложений Русской платформы. Новые исследования его заставляют по существу присоединиться к прежнему толкованию батиметрии мела, данному А. Д. Архангельским, и помещать меловые осадки на глубины в несколько сот метров, т. е. считать их по существу гемипелагическими отложениями. К числу гемипелагических и относительно глубоководных карбонатных осадков нужно отнести также, повидимому, и такие пелитоморфные толщи, как мергели и плитчатые известняки с головоногими (аммонитами) из юры Альп, птероподово-гониатитовые известняки D_2 — D_3 в Рейнских сланцевых горах, фораминиферовую толщу палеогена Кавказа и др. Число примеров достоверных или весьма вероятных гемипелагических ископаемых осадков все же остается пока незначительным; это исключения, а не правило, и роль их в общей массе ископемых карбонатных пород ничтожна.

Что касается гомологов современного пелагического (глубоководного) глобигеринового ила, то до сих пор их с достоверностью среди осадков континентального блока не установлено, и мало вероятно, чтобы они здесь вообще существовали. Но это, конечно, отнюдь не означает, что такого рода осадки вообще в прошлом на поверхности Земли не формировались. Напротив, более чем вероятно, что на территории древнейшей Тихоокеанской впадины под покровом современных отложений в ряду прочих осадков имеются и океанические пелагические карбонатные илы, нам пока недоступные.

Итак, из четырех фациальных типов современных нормально-морских карбонатных осадков мы в доступных нам древних карбонатных толщах с достоверностью констатируем наличие трех, четвертый же можем лишь предполагать с большим или меньшим основанием. Невозможность с достоверностью решить вопрос об ископаемых пелагических осадках определяется, однако, не существом дела, а неполнотой геологической летописи, исключающей пока для нас древние осадки на дне океанических впадин, особенно Тихоокеанской. С полным фациальным профилем современных карбонатных осадков мы вынуждены поэтому сравнивать древние карбонатные породы, представляющие лишь часть их полного фациального

профиля, притом часть наиболее прибрежную. Это обстоятельство всегда необходимо иметь в виду, если мы желаем объективно и правильно провести сравнение древнего и современного карбонатного профилей. Если бы наши знания о древних карбонатных породах были шире и включали бы сведения также о древних карбонатных осадках океанических котловин, сходство древнего и современного морских карбонатных профилей было бы несомненно гораздо большим, чем это кажется сейчас.

Подчеркивая сходство уже с давних времен древнего и современного профилей нормально морского карбонатонакопления, все же надо иметь в виду, что сходство это касается лишь самых общих основных черт профиля. В конкретных особенностях профилей наблюдались отклонения и довольно существенные.



Фиг. 133. Сопоставление современного и древних фациальных профилей карбонатообразования в нормально соленых морях.

I — современное карбонатообразование; *II* — карбонатообразование в эпохи регрессии (начало и конец тектонических этапов); *III* — карбонатообразование в эпохи трансгрессий (середина каждого тектонического этапа).
А — шельфовые карбонатные осадки; известны как из современности, так и из древних периодов истории земли; сюда относятся карбонатные формации платформ; A_1 — осадки лагунного облика.
Б — батиальные карбонатные осадки; также известны из древних периодов (частично в меловой формации, частично в доманике, в фации малых мощностей Предуральского прогиба и др.)
В — карбонатные осадки океанического ложа; в настоящий момент это глобигериновый ил; от древних периодов эти осадки неизвестны, но, вероятно, существуют в океанических впадинах под покровом современных осадков.
Г — карбонатные осадки островных морей (типа Малайского, Антильского архипелагов); в древности им отвечают карбонатные формации геосинклинальных морей. *1* — органогенные, часто рифовые накопления на положительных элементах рельефа; *2* — пелитоморфные осадки западин морского дна (иногда органогенного происхождения).

Изучая характер этих отклонений, легко различить среди них два существенно различных типа: 1) периодические отклонения; 2) необратимые изменения карбонатного процесса в истории Земли.

Периодические отклонения древнего морского карбонатонакопления касаются главным образом степени и характера развития шельфовых карбонатных фаций (фиг. 133).

В современный момент, как указано выше, карбонатные шельфовые фации развиты минимально, что стоит в связи с вообще малым затоплением морем континентального блока. Этому минимальному площадному развитию отвечает и минимальное разнообразие типов современных карбонатных осадков. Аналогично обстояло дело в течение тех периодов и эпох, которые отвечали началу или концу тектонических этапов — каледонского, герцинского, альпийского. Во все эти эпохи моря затопляли лишь океаниче-

ские впадины и геосинклинальные участки, шельфы же были развиты ничтожно и соответственно карбонатные шельфовые осадки также. Но в периоды трансгрессий, как среднекембрийская, ордовицкая, готландская и т. д. (см. ниже), морем покрывались огромные площади платформ, превращавшиеся в характерные мелководные шельфовые моря, и тем самым роль шельфового карбонатонакопления в общей массе его временно резко возрастала.

Развиваясь на гораздо больших площадях, шельфовые карбонатные осадки в эпохи расширения моря естественно отличались бóльшим разнообразием, давали гораздо больше петрографических типов, чем это известно сейчас (оолитовые, микрозернистые известняки, брекчиевидные, обломочные и проч.). В особенности это проявляется в распространенности и формах доломитообразования и сульфатизации, которые в огромных шельфовых морях прошлого часто достигали большой интенсивности, на современных же шельфах сводятся практически к нулю. Таким образом, периодически возникавшие различия профилей карбонатонакопления современного и в эпохи трансгрессий касались не только чисто количественных, но частично и качественных признаков. Отсюда наибольшее сходство современного и древнего морских карбонатных профилей получается тогда, когда мы сравниваем аналогичные по историко-геологической обстановке моменты: современный период с началом или концом каждого из прежних тектонических этапов. Гораздо больше отличий обнаруживается, когда мы сопоставляем современный профиль с профилем периода трансгрессий.

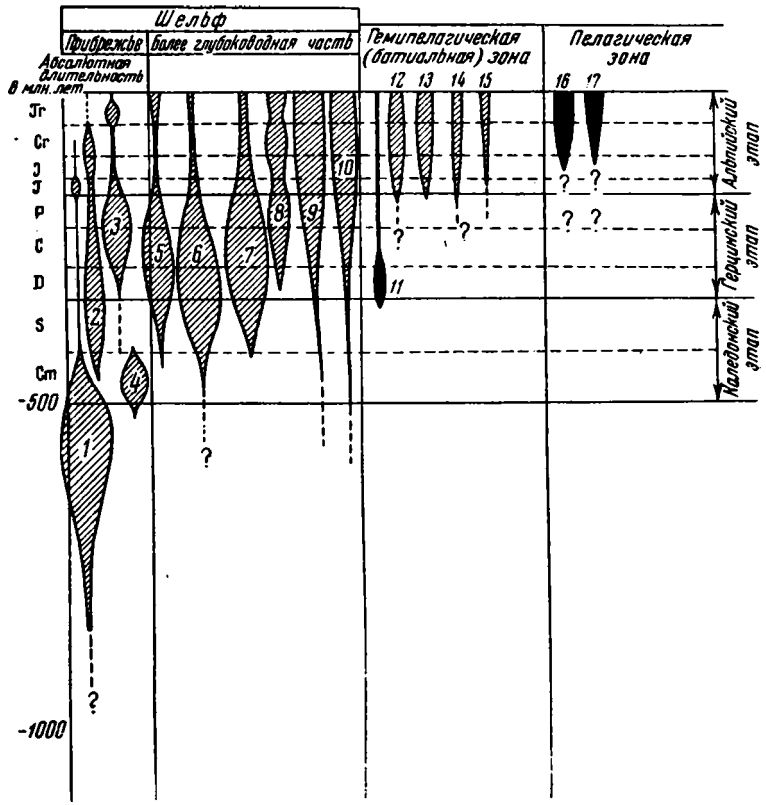
На фоне этих периодических колебаний карбонатного процесса в прошлом имели место необратимые его изменения, определявшие необратимую эволюцию всего карбонатообразования в целом в истории Земли.

На эту сторону дела до настоящего времени не обращалось должного внимания, а между тем именно в ней-то и скрыта настоящая история развития морского карбонатообразования в геологическом прошлом.

Два обстоятельства привлекают здесь внимание: 1) эволюция биогенного кальцитоосаждения в связи с эволюцией органического мира; 2) эволюция морского доломитообразования, вызванная ходом той же биологической эволюции и ходом истории земной коры вообще.

Древнейшие докембрийские карбонатные породы совершенно лишены органических остатков. Причина лежит, видимо, не в том, что эти остатки уничтожены последующим метаморфизмом, а в том, что организмы в те удаленные от нас времена еще не использовали известь для постройки своих скелетов. Иными словами, древнейшие карбонатные породы были, по всей вероятности, химическими образованиями, не связанными с организмами совсем или связанными с ними лишь косвенно через режим CO_2 — фотосинтез. В протерозое на отдельных горизонтах появляются массовые скопления секреций известьвыделяющих водорослей, и тем самым организмы выступают на сцену как карбонатообразователи. Начиная с этой поры, участие известьвыделяющих организмов в экстракции $CaCO_3$ и $MgCO_3$ идет во все возрастающей степени вплоть до настоящего времени. Все новые группы организмов принимают участие в извлечении извести из растворов; вымирающие виды, роды, семейства, целые отряды сменяют друг друга в ходе времени, все усиливая биогенное карбонатоосаждение и все сильнее подавляя химический процесс. Этот процесс отчетливо виден на диаграмме, составленной мною по палеонтологическим данным (фиг. 134). Характерно, что если в докембрийское время известьвыделяющие организмы (водоросли) приурочивались исключительно в прибрежной зоне фотосинтеза (0—50 м), то уже в кембрии, а особенно в силуре, когда сразу появляется огромная масса кальцитообразователей,

заселяются области, заведомо отвечающие всей площади шельфа. В девоне впервые отмечается массовое развитие планктонных птеропод, участвующих в сложении осадков гемипелагического типа. В мезозое заведомо ряд групп прежде шельфовых уходит на значительные глубины (криноидеи, теребратулиды, ринхонеллиды, часть двустворок). А с юры массами появляются кокколитофориды и планктонные фораминиферы, становящиеся настоящими породообразующими организмами, слагающими толщи осадков гемипелагического и пелагического типа. Таким образом, происходит постепенное расширение областей местообитания



Фиг. 134. Развитие биогенного карбонатонакопления в морях в ходе истории Земли.

1 — известковые водоросли; *2* — кораллы; *3* — донные фораминиферы (главным образом фузулиниды и нуммулитиды); *4* — археоциаты; *5* — мшанки; *6* — брахиоподы; *7* — криноидеи; *8* — морские ежи; *9* — пелециподы; *10* — гастроподы; *11* — птероподы; *12* — глубоководные брахиоподы (теребратулиды и ринхонеллиды); *13* — глубоководные криноидеи; *14* — глубоководные двустворки; *15* — глубоководные морские ежи; *16* — кокколитофориды; *17* — фораминиферы. Косая штриховка — бентос; черное — планктон.

известьвыделяющего бентоса и планктона. Это обстоятельство и приводит к мысли, что в истории Земли в море имело место непрерывное и прогрессивное подавление биогенным процессом чисто химического карбонатоосаждения. Все большая доля ежегодно поступающего $CaCO_3$ перехватывалась организмами и садилась биогенным путем и все меньшая осаждалась химическим путем. Не случайно поэтому, что в современный момент в океанах подавляющую роль играет именно биогенное

карбонатонакопление, на шельфе происходящее за счет бентоса, в пелагической зоне — за счет планктона; химическое карбонатоосаждение имеет ничтожное значение и локализуется исключительно в прибрежной зоне тропических районов (тип — Багамская отмель). Единственными водоемами, где биогенный карбонатный процесс все еще отодвинут на задний план, являются внутренние моря, заливы и озера засушливой зоны (Черное море, Каспий, Аральское море, Иссык-Куль, Балхаш). Здесь резко повышенной ежегодной подаче растворенного $CaCO_3$ (в среднем на единицу площади) противостоит весьма угнетенный и бедный качественно мир организмов кальцитоосадителей, который не справляется со всей массой подаваемого растворенного кальцита и потому главная масса последнего идет по каналу химическому. Эта своеобразная особенность водоемов засушливой зоны наглядно видна на диаграмме (фиг. 119); ее подробное описание и аргументация были даны во второй части настоящей монографии. В целом, все характерные черты современного карбонатообразования в океанах и водоемах засушливой зоны представляют собою особенности, выросшие исторически и являющиеся, так сказать, последним словом длиннейшей предшествующей истории карбонатного процесса.

Поскольку в сложении послеальгонских известковых пород всегда выдающуюся роль играют организмы, а последние быстро эволюционировали, естественно, что конкретные структурно-текстурные черты известняков заметно менялись с ходом истории. Эти породы вообще являются одним из наиболее ярких примеров необратимой эволюции осадочных пород.

Параллельно с описанной трансформацией кальцитообразовательного процесса в морях имело место, повидимому, и еще одно явление — изменение формы доломитообразования.

Выше отмечалось, что среди морских доломитов карбона Русской платформы различаются два типа: первичные и вторичные доломиты. Первые отличаются чрезвычайно выдержанным пластовым залеганием, протягивающимся на десятки километров, микрозернистостью и наличием специфического биоценоза. Вторичные доломиты залегают крупными и мелкими прихотливых очертаний пятнами, штоками, доломитизация часто совершенно местная и развивается по органическим остаткам; доломитизированные участки не имеют своего биоценоза. Уже в верхнепалеозойское время вторичные доломиты (диагенетические) пользуются огромным распространением и образуют главную массу доломитов вообще, первичные же составляют большую редкость. В более поздние эпохи мезозоя и кайнозоя первичные доломиты из нормально-морских карбонатных пород, вообще говоря, неизвестны совсем и исключительным развитием пользуются доломиты диагенетические. Идя от карбона в обратном направлении мы, напротив, встречаем весьма равномерно-доломитизированные карбонатные морские свиты, несущие одновременно и признаки отложения в нормальном море и признаки первичной доломитизации. Таковы, например, силурийские темные доломиты Сев. Урала, многие доломитные пласты в кембрии Сибирской платформы. Точно так же и в докембрии имеются толщи доломитовых мраморов и тонкокристаллических доломитов морского и, вероятно, первичного типа. Таковы, например, доломиты в составе южноафриканской свиты Нама-Трансвааль, в ладожской формации Карелии и др.

Из сопоставления всех этих фактов естественно возникает мысль, что в ранние эпохи геологической истории доломит, подобно $CaCO_3$, был первичным химическим осадком из морской воды. Так обстояло дело еще и в нижнем палеозое, а частично, в отдельные моменты времени, и в верхнем палеозое. Но позже первичное доломитообразование в море прекращается

и морские доломиты возникают уже чисто диагенетическим путем. Считать абсолютно установленным очерченный ход событий и его геохронологию пока нельзя, но вся совокупность данных указывает в пользу реальности изложенной схемы.

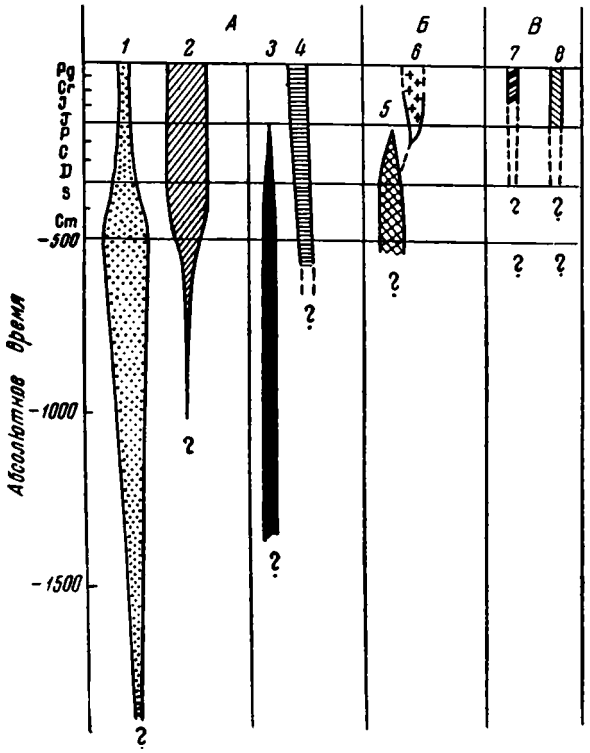
Причиной, вызвавшей такое течение процесса, было, повидимому, постепенное падение содержания CO_2 в атмосфере. Согласно представлениям многих геохимиков, и прежде всего В. И. Вернадского, первичная докембрийская атмосфера была весьма богата углекислотой и не содержала кислорода. В последующее время CO_2 непрерывно расходовалась, во-первых, на процессы выветривания и, во-вторых, на фотосинтез растений. При выветривании массивнокристаллических пород образовывались $CaCO_3$ и $MgCO_3$, которые затем в морях уходили в осадок и вместе с собою консервировали громадные массы CO_2, расчищая от нее атмосферу. В процессах фотосинтеза CO_2 шла на построение тела растений, а через них и животных; после смерти значительная часть органического вещества также захоронялась на дне водоемов, тем самым дополнительно извлекая из атмосферы CO_2. Обоими названными процессами давление CO_2 в атмосфере исподволь, но неуклонно, в ходе истории уменьшалось. Это уменьшение CO_2 и вызвало, на наш взгляд, описанную эволюцию морского доломитообразования.

Дело в том, что доломит, как минерал более растворимый сравнительно с $CaCO_3$, требует для своего осаждения повышенного щелочного резерва. При более высоком содержании CO_2 в атмосфере это условие, по законам растворимости углекислоты в воде, неизбежно реализуется. Таким образом, океаническая вода в докембрии действительно могла содержать массы HCO_3' и CO_3'', доводившие доломитное вещество до насыщения и даже пересыщения. Вместе с тем, повышенное pCO_2 исключало осадку $MgCO_3$ в виде основных солей. Но садиться в заметных количествах из воды докембрийских и раннепалеозойских морей доломит мог все же не всюду, а только на таких участках теплого моря, куда речной сток практически не доходил и где испарялась океаническая вода, как таковая. В районах же, куда поступали в изобилии речные воды вместе с растворенным в них $CaCO_3$, садка доломита практически не шла, ибо здесь испарением удалялась вода рек и садился главным образом внесенный ею кальцит (см. часть первую). Так, в условиях «нормально-соленых» докембрийских морей в зависимости от питания их речной водой и баланса испарения садился то кальцит, то доломит, и возникали и чистые известняки и более или менее чистые доломиты, а также все переходные между ними образования. В последующей истории Земли в связи с постепенным уменьшением CO_2 в атмосфере концентрации $HCO_3' + CO_3''$ в морской воде падали и, наконец, садка доломита непосредственно из воды прекратилась. Углекислый магний там, где pH под влиянием температуры и фотосинтеза сильно подымался, садился уже в виде основной соли, которая лишь в илах, в процессе диагенеза, превращалась в доломит. Способствовали такой диагенетической доломитизации также извлечение $MgCO_3$ организмами из его ненасыщенных растворов, а также специфические процессы изменения щелочного резерва иловой воды, описанные в части второй (глава II).

Так, под влиянием общих геохимических изменений атмосферы, тесно связанных со всем ходом геологических (седиментационных) и биологических явлений на поверхности земной коры, в нормальных морях прошлого резко и необратимо трансформировался и процесс доломитообразования.

Итак, постепенное вытеснение биологическим осаждением $CaCO_3$ чисто химической садки его из морской воды, потеря первичного доломитоосаждения непосредственно из воды и замена его разными видами диагенетического доломитообразования; превращение, благодаря организмам,

шельфовой области в одну из важнейших областей карбонатонакопления — вот основные бросающиеся в глаза черты эволюции карбонатного процесса в нормально-соленых морях геологического прошлого (фиг. 135). Не все в нарисованной картине может рассматриваться пока как достоверно установленное; некоторые черты и в особенности эволюция доломитообразования даются пока гипотетично и должны быть подвергнуты даль-



Фиг. 135. Схема эволюции карбонатного процесса в истории Земли.

А — нормально соленые моря и океаны: *1* — химическое кальцитообразование; *2* — биогенное кальцитообразование; *3* — первичное химическое доломитообразование; *4* — диагенетическое доломитообразование.
Б — лагуны углекальциевого типа: *5* — первичное доломитообразование как обязательная стадия лагунной истории; *6* — доломитообразование как факультативная стадия в истории лагун, возникающая лишь при определенных физико-географических условиях.
В — озера засушливой зоны: *7* — озера углемагниевого типа; *8* — озера содового типа. По вертикали отложено абсолютное время.

нейшему исследованию и проверке. Возможно, что в связи с этим в изложенную схему придется внести какие-то изменения и поправки. Но я не сомневаюсь, что самое явление эволюции карбонатонакопления станет от этих поправок только еще более ярким и конкретным, чем оно представляется нам в настоящий момент.

Глава II. КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЕ В ОСОЛОНЯЮЩИХСЯ ЛАГУНАХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ПРОШЛОГО

Отложения континентальных водоемов геологического прошлого, особенно содержащие карбонатные породы, развиты несравненно слабее морских осадков. Это делает задачу сравнения их с аналогичными современ-

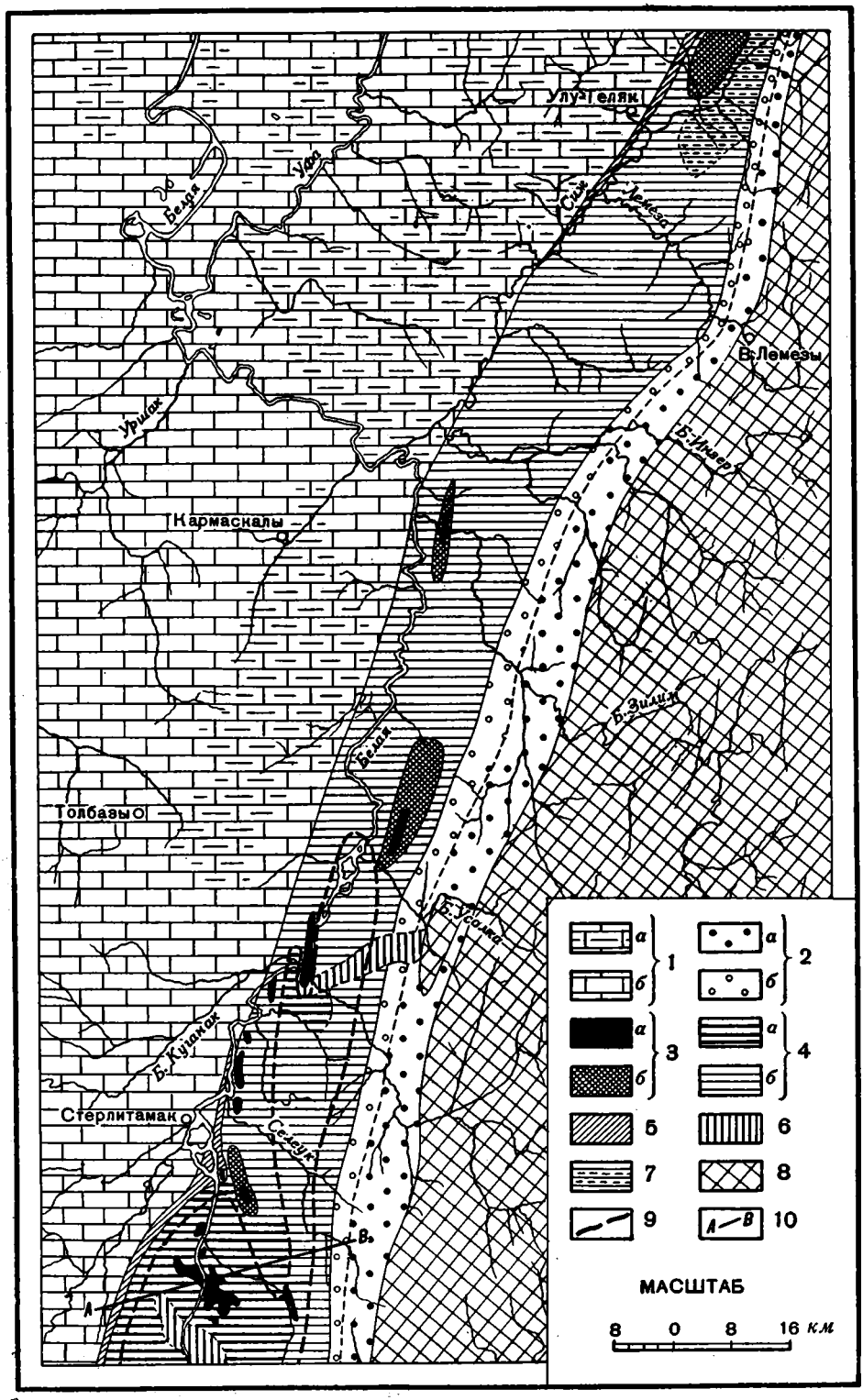
ными континентальными отложениями гораздо более трудной по недостатку подходящего материала. Действительно, достоверные осадки древних углемагниевых и содовых озер известны, например, в столь ограниченном количестве и описаны столь поверхностно и бегло, что для убедительного сравнительно-литологического анализа пока (до накопления новых данных) просто непригодны. Единственным фациальным типом континентальных водоемов, по которому достаточно материала для сопоставления с современными осадками, являются отложения древних осолоняющихся лагун, связанных с морем и обладавших водой третьего класса. Поэтому в дальнейшем мы остановимся на сравнительно-литологическом анализе отложений именно этого фациального типа.

Познакомиться с карбонатными парагенезисами древних лагун мне удалось в 1941—1943 гг., на примере кунгурских отложений Башкирского Приуралья. Соответствующие фактические материалы уже были в свое время опубликованы (Страхов и Цветков, 1945), но без их интерпретации, которой в то время у автора еще и не намечалось. В дальнейшем, в целях удобства изложения, фактический материал статьи воспроизводится с некоторыми сокращениями, а затем дается опыт его истолкования с интересующей нас точки зрения.

1. Строение и условия образования галогенной формации кунгура Башкирского Приуралья

Стратиграфия и условия залегания галогенного кунгура Башкирского Приуралья были недавно (1947) подробно описаны мной в специальной монографии и потому мы коснемся их здесь в самой общей форме. На фиг. 136 изображены схематически типы кунгурских отложений, а на схеме (фиг. 137) дано их пространственное распределение на площади предгорного прогиба. Как видим, в составе кунгура Башкирского Приуралья выделяются три горизонта, выдерживающиеся на очень больших расстояниях, хотя и претерпевающие при этом значительные фациальные изменения.

Нижний или собственно соленосный горизонт — наиболее мощный и в то же время наиболее изменчивый. В центральной части Предуральского прогиба (фиг. 137) он представлен чередованием ангидритных и соляных пород, из которых последние на юге Башкирского Приуралья очень мощны (до многих сотен метров) и содержат помимо NaCl еще калиевые комплексные соединения (полигалитовые соли — в Ишимбаевском районе), на севере же незначительны по мощности и слагаются только каменной солью. На участках погребенных артинских рифовых массивов Ишимбая, а также над сводовыми частями Карлинско-Пастушинской и Воскресенско-Николаевской складок отложения соленосного горизонта либо отсутствуют совсем в силу первичного выклинивания пластов, либо представлены самыми верхними своими слоями, залегающими на артинских отложениях трансгрессивно. На западном борту Предуральского прогиба, а также на прилегающей части Русской платформы в полосе от г. Уфы до Стерлитамака и южнее мощность соленосного горизонта значительно уменьшается. Соль (NaCl) из разреза выпадает и соленосный горизонт переходит вначале в чисто ангидритную, а еще западнее в карбонатно-ангидритную фацию. При этом, по крайней мере на отдельных участках западной полосы, между отложениями галогенной формации и артинскими известняками обнаруживается кратковременный перерыв, сопровождающийся размывом артинских пород и выпадением аналогов нижних частей соленосного горизонта. На восточном борту Предуральского прогиба и на западном склоне Урала мощность соленосного горизонта также значительно сокращается, соль из разреза выпадает, и низы

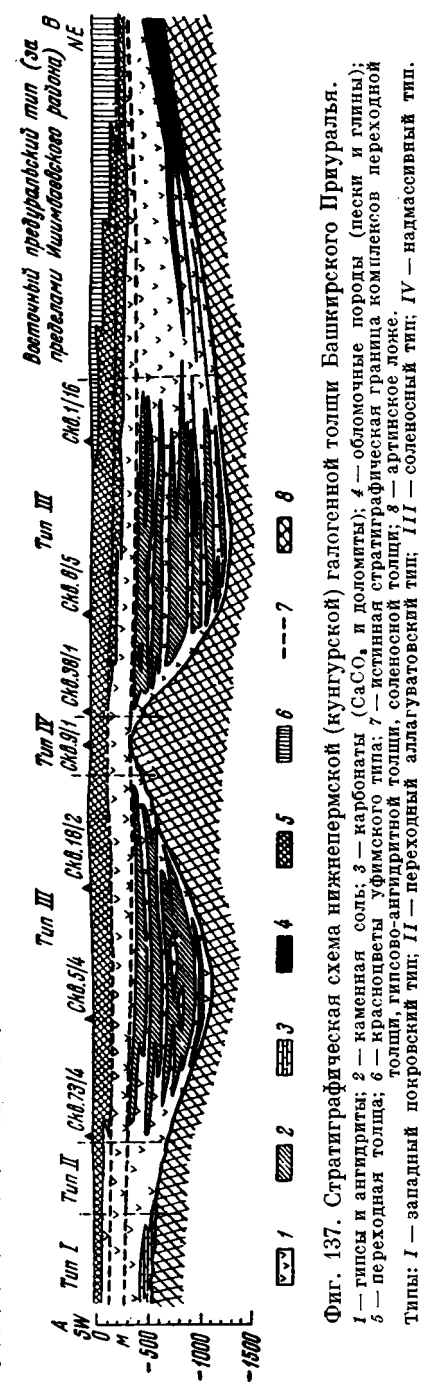

Улу-Теляк
Сим
Лемеза
Уфа
Белая
В.Лемезы
Б.Инзер
Уршак
Кармаскалы
Б.Зилим
Белая
Толбазы
Б.Уролка
Б.Кушнак
Стерлитамак
Селеук
А
В
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
МАСШТАБ
8 0 8 16 км

Фиг. 136.

горизонта переходят в песчано-сланцевую артинского облика толщу с прослоями тонкослоистых гипсов, верхи же — в свиту слоистых и массивных гипсов. Таким образом, в составе соленосного горизонта явственно намечаются три фациально различные полосы или зоны: западная, платформенная — карбонатно-ангидритная, центральная, совпадающая с уральским прогибом, — соленосная, и восточная (западный склон Урала, восточный борт прогиба) — терригенно-гипсовая.

Второй или гипсово-ангидритный горизонт однообразнее по составу. Основную массу его пород повсеместно образуют массивные неслоистые ангидриты и происшедшие из них гипсы; в качестве второстепенных членов к ангидритам присоединяются карбонатные прослои, достигающие нескольких метров, но не свыше 10—15 м. В верхних частях горизонта к ангидритам начинает подмешиваться глинистый материал, и сплошная толща сульфатов превращается в чередование серых глинистых ангидритов и серых загипсованных глин. Это явление слабо выражено в платформенной части Приуралья, резче — в области прогиба и особенно резко в восточной полосе, где над гипсами выделяется целая терригенная свита глин и мергелей (верхняя). Обращает на себя внимание частое наличие карбонатных слоев в верхах гипсовоангидритного горизонта.

Еще более однообразен состав верхнего горизонта — так называемой переходной толщи. Повсеместно она одинаково представлена переслаиванием сульфатизированных песчаников, глин, мергелей, реже конгломератов и карбонатных пород. Степень сохранности переходной толщи и характер ее контакта с уфимскими отложениями целиком определяются тектоникой галогенных отложений (Страхов, 1947,3). В областях мульдообразных прогибов кровли галогенной формации переходная толща достигает наибольшей мощности и ее переход в



Фиг. 137. Стратиграфическая схема нижнепермской (кунгурской) галогенной толщи Башкирского Приуралья.
1 — гипсы и ангидриты; *2* — каменная соль; *3* — карбонаты ($CaCO_3$ и доломиты); *4* — обломочные породы (пески и глины); *5* — переходная толща; *6* — красноцветы уфимского типа; *7* — истинная стратиграфическая граница комплексов переходной толщи, гипсово-ангидритной толщи, соленосной толщи; *8* — артинское ложе.
Типы: *I* — западный покровский тип; *II* — переходный аллагуватовский тип; *III* — соленосный тип; *IV* — надмассивный тип.

Фиг. 136. Основные типы строения кунгурских отложений Башкирского Приуралья.
1 — центральный западный тип; *2* — восточный тип; *3* — надмассивный тип (верхи галогенной формации); *4* — соленосный тип; *5* — переходный аллагуватовский тип; *6* — алакаевский тип; *7* — казаякская фация соленосного типа; *8* — докунгурский фундамент; *9* — граница мощных солей; *10* — А—В направление профиля; *а* — фактические выхода, *б* — предполагаемое распространение.

уфимские отложения постепенный; на вздутиях кровли галогенных осадков переходная толща резко утонена, либо же отсутствует совсем, и уфимская свита ложится на более или менее глубоко размытые слои галогенных отложений.

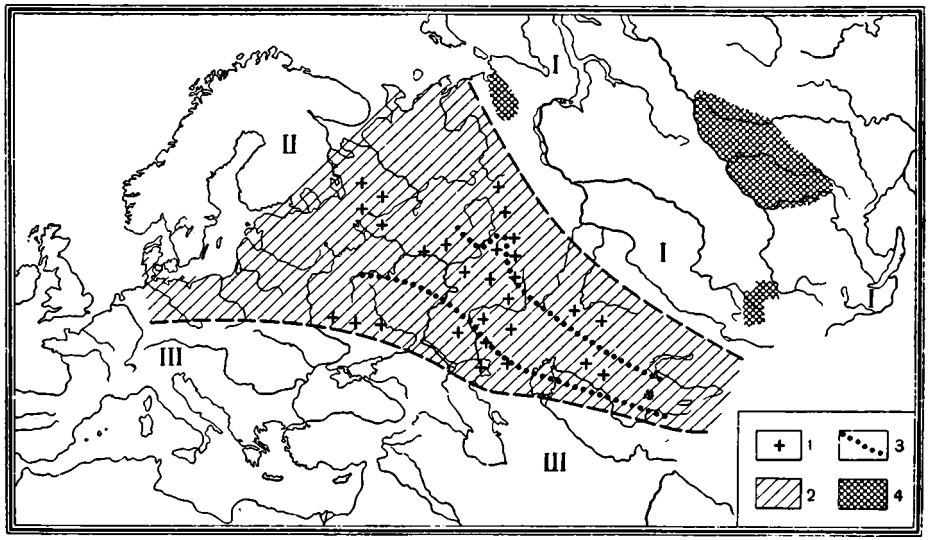
Помимо фациальной изменчивости меридионального простирания, в кунгуре Башкирского Приуралья наблюдаются несколько относительно узких и длинных языков терригенных пород широтного и почти широтного простирания, начинающихся на востоке, у полосы уральских прибрежных терригенных отложений, и выклинивающихся к западу. Языки эти слагаются в одних случаях красноцветными карбонатизированными песчаниками, глинами и мергелями, в других — сероцветными терригенными породами, в третьих — переслаиванием красноцветных и сероцветных пород. Генетически они представляют подводные конуса выноса уральских водотоков, сбегавших в лагуну с уральской суши и замещавших частично химические лагунные осадки. Этот тип кунгурских отложений мною был назван аллакаевской фацией. В настоящее время известно 6 таких языков: собственно аллакаевский, байгузинский, южнокарлинский, саксаульский (?), казаякский и верхоторский (?).

Охарактеризованные строение и состав кунгурской лагунной толщи позволяют без труда вскрыть основные черты истории нижнепермского лагунного водоема Башкирского Приуралья.

Возникновение кунгурской лагуны определилось «удачным сочетанием» двух основных процессов, характеризовавших северо-западную часть Евразии в конце нижнепермской эпохи. Первым процессом было поднятие земной коры в области Приуралья, что привело здесь к ликвидации открытого моря и к возникновению обособленных полузамкнутых водоемов вдоль оси Предуральского прогиба. На юге прогиба, в Ишимбаевском районе в это время обнажились все погребенные массивы, значительная часть Покровско-Рязанской зоны и многие участки в промежутке между ней и погребенными массивами. Севернее приподнялись верхние части Шиханской, Карлинской, Николаевско-Воскресенской структур и Рязано-Охлебининского вала. Покрытыми водой остались лишь центральные части Предуральского прогиба, депрессии Симская, Бельская, Салиховская и др., в которых седиментация без перерыва шла в послеартинское время. Вторым процессом было резкое расширение аридной зоны за счет гумидных зон, расширение, захватившее громадные площади и включившее Башкирское Приуралье в зону засушливого климата (фиг. 138). Приподнятые на западе участки дна затруднили доступ в прогиб морских вод, и именно это обстоятельство, в условиях возраставшей аридности климата, и было непосредственной причиной превращения нормального морского водоема в лагуну.

В истории развития Ишимбаевского лагунного водоема отчетливо намечаются три этапа. Первый охватывает нижнекунгурский соленосный век. Лагунный водоем характеризуется в это время наибольшим обособлением от моря Русской платформы и наибольшей соленостью, позволявшей химической седиментации доходить временами до садки галититов и полигалитовых солей. В связи с тем, что лагуна имела двухстороннее питание — со стороны моря Русской платформы и со стороны Урала, в гидрохимии и в осадках нижнекунгурского века намечается ясно выраженная зональность. На западе, в области втока морских вод, лагуна отличалась пониженной соленостью (до 7—8—10%?); здесь отлагались карбонатные илы без примеси сульфатов; здесь еще жили временами водоросли, пелециподы, остракоды и иногда мшанки и брахиоподы. В центральной части лагуны соленость возрастала до 15 и даже до 24% и выше; здесь отлагались сульфатные, а порою и хлоридные осадки. На востоке под влиянием опресняющего действия рек галититы исчезали и оседали ан-

гидриты и терригенные карбонатизированные осадки. Параллельно с химическим осадконакоплением нижнекунгурского века все время шло общее погружение Башкирского Приуралья, и это обстоятельство содействовало тому, что связи лагуны с морем Русской платформы постепенно расширялись. В конце нижнего кунгура это приводит к общему значительному распреснению воды. Галититовое осадкообразование прекращается совсем и наступает среднекунгурский ангидритный век, характеризующийся повсеместным развитием однообразной толщи ангидритов. Западная полоса пониженной солености мигрирует куда-то далеко на запад. Уцелевает лишь восточная терригенная кайма. В верхнекунгурское время площадь западного склона Урала испытывает поднятия, и это вызывает усиленное поступление в лагуну обломочных частиц. Сносимый



Фиг. 138. Климатическая зональность нижнепермской эпохи на северо-западе Евразии.

1 — галогенные отложения кунгура; *2* — зона аридного климата в кунгуре; *3* — граница аридной зоны в артинскую и верхнекарбоновую эпохи; *4* — угленосные отложения. *I* — северная гумидная зона; *II* — аридная зона; *III* — южная (тропическая) гумидная зона.

материал постепенно как бы засыпает лагуну, подавляя химическую седиментацию и давая начало терригенной толще красных сульфатизированных глин, мергелей, песчаников, частью (особенно вначале) известняков. Одновременно происходит распреснение лагуны. Терригенные фации ранее появились на востоке, а затем медленно мигрировали на запад.

Получив некоторое представление об общих физико-географических условиях кунгурской лагуны, обратимся к анализу закономерностей ее карбонатонакопления.

2. Формы нахождения, массы и минералогический состав карбонатов в различных фациях соленой Ишимбаевской лагуны

Для карбонатных минералов кунгурской галогенной толщи характерны две формы нахождения: а) в виде обособленных крупных пластообразных тел — обособленных известняковых и доломитовых пород и б) в виде более или менее заметной подмеси в ангидритах, галититах, глинах, мергелях, песчаниках.

Карбонатные породы, как обособленные пластовые тела, характерны, главным образом, для западной окраины формации, так называемой покровско-рязанской зоны (фиг. 140), где образуют в основании формации толщу от 75 до 100 м мощности и, кроме того, дают ряд крупных пластов в средних и верхних частях разреза. Здесь же (на площади Рязано-Охлебининского вала) проходит 25—30-метровый очень устойчивый пласт известняков с кремнями между ангидритной частью разреза и переходной толщей. По направлению на восток базальная пачка карбонатов исчезает и во всем мощном разрезе кунгура Предуральского прогиба остаются лишь отдельные редкие карбонатные пласты, залегающие незначительными выклинивающимися линзами, разобщенными одна от другой. Вдоль восточной полосы прогиба в области развития терригенных прибрежных пород вновь появляются настоящие выдержанные карбонатные пласты, частью ниже среднего гипсового горизонта, частью прямо над ним. Алакаевская фация в большинстве случаев также содержит маломощные известняковые пласты и линзы, но в одном случае (в собственно Алакаевском языке в скв. 5/25 и 6/25) карбонатные породы дают крупную пачку до 105 м мощностью.

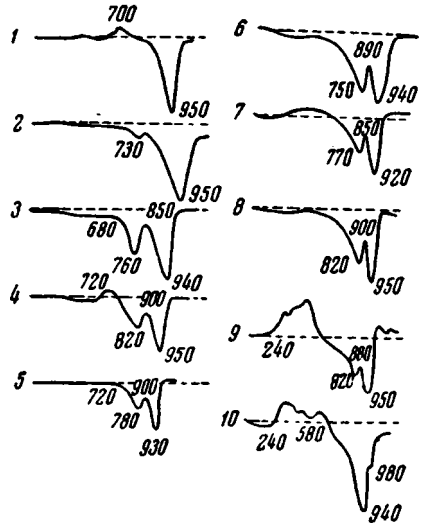
Карбонаты в виде примеси, диффузно рассеянной среди других составных частей породы, встречаются повсеместно в ангидритах, галититах, терригенных породах. При этом наибольшего значения достигают они в этом последнем классе кунгурских пород, где карбонаты держатся, как правило, на уровне 20—15%, часто выше и редко ниже. В ангидритах содержание карбонатов падает до 2—10%, а в галититах они составляют ничтожную долю породы, измеряемую десятыми долями процента и редко свыше 1—1,5%.

Учитывая сказанное ранее о физико-географических условиях нижнепермской соленой лагуны, нетрудно видеть, что карбонатообразование в ней отчетливо тяготеет к наименее осолоненным краевым частям лагуны, тогда как в средней наиболее соленой ее части генерация карбонатов падает до минимума, порою едва улавливаемого. Вообще же карбонатообразование в лагунном осадкообразовании представляет резко подчиненное явление, особенно на высоких стадиях осолонения.

Отмечая эту закономерность общего хода карбонатонакопления в Ишимбаевской соленой лагуне, следует иметь в виду одно интересное, но обычно пропускаемое обстоятельство. Скорость седиментации карбонатных пород, ангидритов и галититов неодинакова и, в частности, ангидриты в этом отношении значительно превосходят доломиты и известняки, а галититовая седиментация — сульфатную. Если у карбонатов годичная седиментация измеряется сотыми долями миллиметра и не свыше 0,1—0,2 мм, то у ангидритов она достигает уже 0,5—2,0 мм, а у галититов — до 2—5 см (современные озера). Сильно возросшее годичное поступление некарбонатного материала, сульфатов в одном случае, NaCl — в другом, в центральных наиболее соленых частях лагуны приводит, таким образом, к резкому разбавлению карбонатов и соответственно к значительному снижению процентного содержания этих минералов в породе. В действительности, по абсолютным величинам, падение карбонатообразования с возрастанием солености хотя несомненно и имеет место, происходит гораздо более слабыми темпами, сравнительно с тем, что можно было бы вычитать из непосредственного сравнения минералогического состава карбонатных пород, ангидритов и галититов. Для правильного понимания дальнейшего отмеченное обстоятельство имеет существенное значение.

С качественной стороны карбонаты Ca и Mg в нижнепермской галогенной формации отличаются своим разнообразием. В состав их входят не только кальцит и доломит, но и магнезит, что представляет отнюдь не

частое явление в осадочных породах. Впервые наличие магнезита в кунгуре Ишимбая было доказано Г. И. Бельковым в 1940 г., причем он пользовался химическими и термохимическими данными. В 1941—1943 гг. присутствие магнезита было подтверждено Н. М. Страховым и А. И. Цветковым согласными показаниями химического, термохимического и оптического анализа, и в настоящее время существование магнезита стоит вне сомнения. При этом подробное изучение свыше 350 образцов, происходящих из разных фаций кунгура, обнаружило ряд интереснейших закономерностей в фациальном парагенезисе каждого из названных природных карбонатов Ca и Mg.



Фиг. 139. Термограммы карбонатных пород кунгура Башкирского Приуралья.

В известково-доломитовых породах карбонаты составляют от 99,93 до 50 %, остальное приходится главным образом на сульфаты (ангидрит, гипс) и частью на обломочный материал. Минералогически карбонаты представляют обычно смесь кальцита и доломита с преобладанием то одного, то другого минерала (фиг. 139). Магнезит во всех проанализированных химически и термически карбонатных породах кунгура Ишимбаевского района отсутствует, но в одном образце из Карлинского месторождения был установлен и, значит, вообще говоря, может ассоциироваться с карбонатными породами, хотя и является в них крайней редкостью.

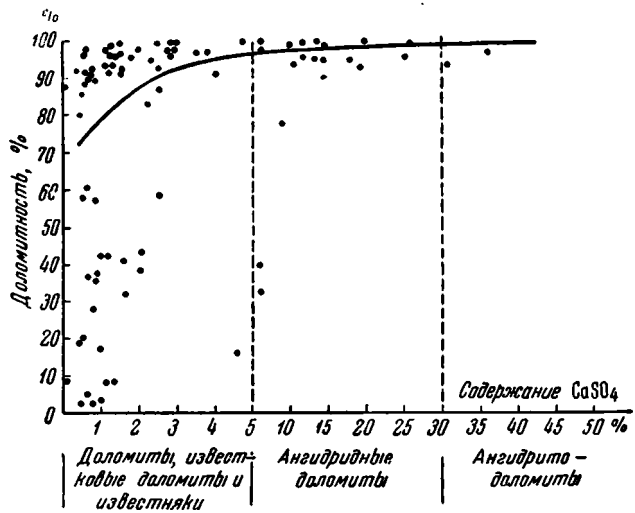
Объяснения к термограммам:

№ п/п.	Органическое вещество	Кальцит	Доломит	Магнезит
1	+	+	+	—
2	—	+	+	—
3	—	+	+	—
4	+	+	+	—
5	—	+	+	—
6	+	+	+	—
7	+	+	+	—
8	+	—	+	—
9	+	+	+	—
10	+	—	+	—

С целью уловить закономерности, регулирующие в карбонатной фации соотношения кальцита и доломита, на проанализированных образцах была построена диаграмма (фиг. 140), увязывающая степень доломитности пород с содержанием в них сульфатного материала. По оси абсцисс отложены проценты $CaSO_4$ в порядке их возрастания, по оси ординат — процент доломитности карбонатов, понимая под этим отношение доломита к сумме карбонатов. Из диаграммы видно с полной отчетливостью, что степень доломитности карбонатных пород в соленой лагуне тесно связана с их сульфатизацией. При наличии $CaSO_4$ в долях процента или в немногих процентах степень доломитности очень неустойчива, часто очень низка и средняя доломитность по многим пробам составляет всего 60—65 %. При возрастании $CaSO_4$ до значений свыше 5 и 10 % доломитность быстро подымается и карбонатные породы становятся практически нормальными доломитами. Лишь в единичных случаях проскальзывают пробы с низкой доломитностью. В группе ангидритных доломитов и ангидритодоломитов карбонаты представлены нормальным доломитом, чуть разбавленным (на 1—5 %) кальцитом.

Смысл отмеченной закономерности совершенно ясен. Появление $CaSO_4$ в породе знаменует прогрессирующее осолонение водоема. Стало быть, чем ближе продвигается средняя годовая соленость к 10—12% (начало садки $CaSO_4$), тем резче проявляется доломитообразование.

Структурно кальцит и доломит в карбонатных породах представлены обычно тонкой пелитоморфной и микрогранулярной разностями с размерами частиц от 0,005 до 0,02 мм. Гораздо более редкой формой карбонатов являются оолиты, встреченные исключительно в базальной пачке вдоль западной окраины формации, в скважинах Покровского и Рязановского участков. Оолиты, как правило, сильно изменены и почти совершенно утеряли свою первоначальную структуру. Ядро их слагают комочки пелитоморфного карбоната, либо же песчаные зерна халцедона и кварца.



Фиг. 140. Связь доломитонакопления с содержанием $CaSO_4$ в карбонатных породах.

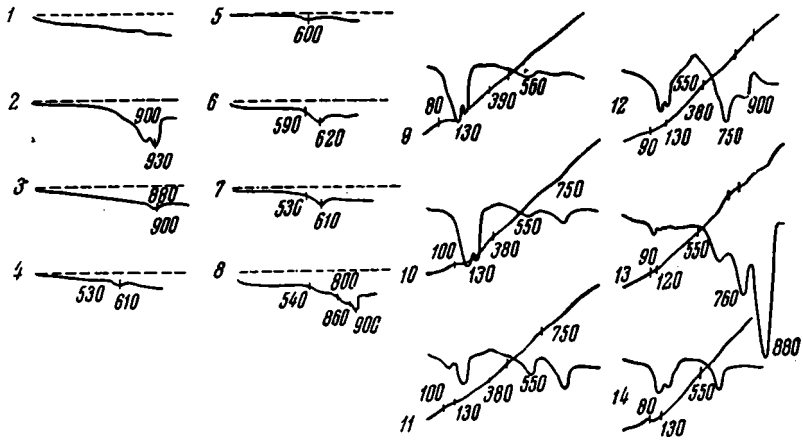
Концентрическая структура видна редко и образована немногими (2—3) концентрами. Столь же редко, как оолиты, и почти только в базальной пачке западной окраины встречаются в карбонатных породах органические остатки, принадлежащие главным образом водорослям, пелециподам, остракодам и лишь в единственном случае (нижние 7 м разреза формации в скв. 5/11) брахиоподам и мшанкам. Стратиграфически органические остатки приурочены к верхней половине базальной пачки, выделенной А. А. Трофимуком под названием оолитово-водорослевого горизонта. Внутри последнего ископаемые образуют отдельные «густые» линзовидные скопления представителей одной какой-либо группы (например, водорослей, пелиципод и пр.), имеющие очень локальное распространение и разделенные немыми пелитоморфными породами.

В ангидритах карбонатные минералы всегда образуют лишь более или менее заметную примесь, количеством которой определяется общий тип ангидритной породы.

Химико-минералогическое изучение очень большого количества образцов позволяет различить среди ангидритных пород 4 ветви, генетически связанных одна с другой. Первую образуют чистые ангидриты с содержанием $CaSO_4$ 95—100%. Ко второй или доломитно-ангидритной ветви относятся породы с 95—50% $CaSO_4$ и значительной примесью карбонатов. В третью или карбонато-пелито-ангидритную ветвь объединяются образцы с $CaSO_4$ в 95—50%, причем примеси распределяются примерно пополам

между карбонатным и пелитовым материалом. В четвертой или ангидритно-кластической ветви ($CaSO_4$ = 95—50%) основной примесью являются обломочные частицы.

В чистых ангидритах содержание карбонатов варьирует от следов до 3,48%. Минералогически в подавляющем большинстве случаев это нормальный доломит с примесью кальцита всего 2—5—6%. Гораздо реже встречается магнезит, причем лишь в виде исключения эти два минерала встречаются совместно (фиг. 141). Столь же, если не более редок в ангидритах



Фиг. 141. Термограммы сульфатных пород кунгура Башкирского Приуралья.

Объяснения к термограммам:

№ п/п.	Кальцит	Доломит	Магнезит	Гипс
1	—	—	—	—
2	—	+	—	—
3	+	—	—	—
4	—	—	+	—
5	—	—	+	—
6	—	—	+	—
7	—	—	+	—
8	—	—	+	—
9	+	—	+	+
10	+	—	+	+
11	+	—	+	+
12	—	+	+	+
13	+	+	+	+
14	—	—	+	+

чистый кальцит с ничтожной примесью доломита. Структурно карбонаты в отличие от крупнокристаллических сульфатов всегда образованы пелитоморфной разностью с размерами частиц около 0,01 мм. Текстурно распределение карбонатов разнообразно. В серых массивнокристаллических ангидритах карбонаты рассеяны диффузно и более или менее равномерно во всей породе, включаясь обычно в кристаллы ангидрита в виде тончайшего порошка. В пятнистых голубых и серых ангидритах карбонат сконцентрирован в мелкие (доли сантиметра) бесформенные пятна нередко причудливых амебообразных очертаний, пронизывающие основную ангидритную основу. Граница между пятнами и ангидритной массой обычно довольно резкая, но имеются случаи и постепенного перехода между ними.

Отсутствие приуроченности пятен к трещинам указывает на их первичное происхождение. Нам представляется, что пятнистость возникла в процессе раннего диагенеза осадка и обязана особому ходу кристаллизации ангидрита, когда растущие кристаллы $CaSO_4$ не «заглатывали» мелкодисперсный и более или менее равномерно распределенный карбонат, а раздвигали его в стороны, отчего в некоторых случаях возникали междукристаллические карбонатные кучки и гнезда, придающие современной породе пятнистый габитус. В слоистых ангидритах карбонаты локализованы в тонких (0,1—0,2 мм) слоечках, разделенных гораздо более толстыми (в 1—2 мм) слоечками ангидрита; карбонат находится здесь в смеси с тонкой глинистой мутью. Расчеты скорости сульфатной седиментации показывают, что слоистость описанного типа представляет образование сезонное, связанное с годовым ритмом жизни водоема.

В ангидритно-карбонатной ветви содержание карбонатов подымается до 50% и возникают, таким образом, все постепенные переходы от ангидритных к чисто карбонатным породам. Минералогически и здесь главенствующим минералом является нормальный доломит, составляющий от 95 до 100% всех карбонатов; остальное составляет обычно кальцит. Магнезит распространен в этой ветви не реже, чем в чистых ангидритах, причем массы его достигают иногда заметных величин в 10—15—22 и даже 32%, так что магнезит приобретает значение породообразующего минерала, а не примеси. Структурно карбонаты пелитоморфны, не показывая признаков сколько-нибудь выраженной перекристаллизации. Распределение их в породе повторяет все те же типы, что у чистых ангидритов, но пятнистая текстура выражена особенно часто и представляет характерную особенность ангидритно-карбонатных пород.

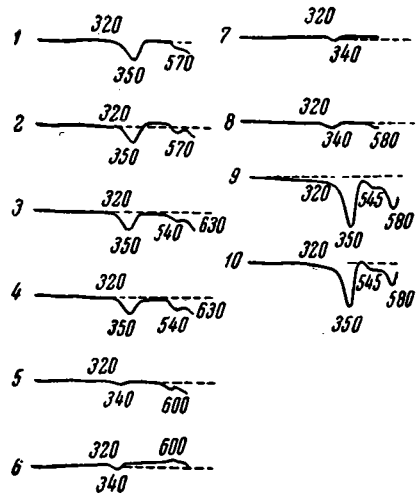
Прочие две ветви ангидритных пород отличаются от описанных тем, что в составе примесей существенную роль начинает играть терригенный (пелитовый, псаммитовый) материал. В связи с такими изменениями в общей «конституции» породы намечаются некоторые изменения в составе карбонатного компонента. Они заключаются в том, что с возрастанием в породе массы обломочного материала магнезит из состава карбонатов исчезает, доломитность же становится резко изменчивой и появляются значения ее в 80—66%, 45% и т. д.

Совершенно своеобразный и непохожий на все другие комплекс карбонатных минералов приурочен к галititовым породам. В Башкирском Приуралье этот класс пород представлен разнообразно и включает по крайней мере четыре обособленных ветви: чистые галититы, в которых NaCl образует 100—95%, а посторонние примеси, главным образом $CaSO_4$ и глинистая муть, 0—5%; галито-полигалитовые породы, где к основному минералу галиту примешивается до 60% полигалита; галито-ангидритовые породы, представляющие комбинацию NaCl и $CaSO_4$ в пропорциях от преобладания первого минерала до почти чистых ангидритов; галито-глауберитовые породы, в которых к галиту примешано большее или меньшее количество глауберита (фиг. 142).

В составе галититов, а также всех пород с преобладанием NaCl, карбонаты встречаются обычно в виде следов или ничтожнейших примесей, почти неуловимых химическим и термическим анализом. Но в некоторых случаях содержание их подымается до долей процента и даже до процентов (?), так что термограммы и оптические наблюдения начинают ловить эти минералы. Так, из 18 проб солей, проведенных через термический анализ, только 10 проб дали ясные указания на наличие карбонатов, которые были уловлены также и другими методами. Микроскопирование порошков солей позволило установить наличие карбонатов в 9 случаях. Минералогически главным карбонатом оказался м а г н е з и т, установленный во всех случаях. Структурно магнезит представлен ничтожными по размерам

кристаллами (пелитоморфная разность), включенными в галитовые и полигалитовые зерна по плоскостям спайности, что ясно указывает на сингенетическое выделение карбоната и включающего его минерала. Кальцит термографически не был встречен в солях вовсе, но по микроскопическим наблюдениям и по химическому анализу все же присутствует в них, хотя и в весьма подчиненном количестве (?), отчего не улавливается термоанализом. Доломит был установлен в одном случае.

Выше уже указывалось, что ничтожное содержание в галититах карбонатных минералов еще не доказывает того, что карбонатоосаждение в эпоху галититовой седиментации действительно было у грани полной остановки. Если снять маскирующее влияние огромной быстроты накопления NaCl, то окажется, что реально в годичном седиментационном цикле здесь садилась масса карбонатов, едва ли очень уступающая массе их, одновременно осаждавшейся в области карбонатных фаций. Тем больший интерес вызывает своеобразие очерченного только что карбонатного парагенезиса галититов.



Фиг. 142. Термограммы ишимбаевских солей.

Объяснения к термограммам:

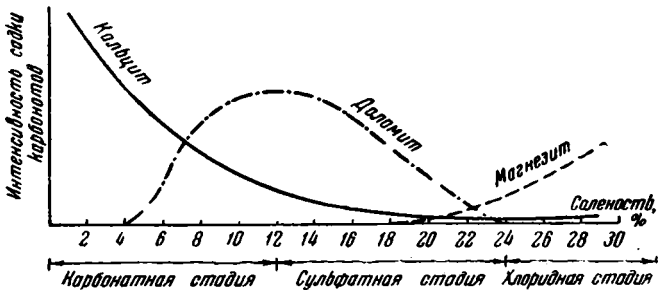
№ п/п.	Полигалит	Глауберит	Магнезит
1	+	—	+
2	+	—	+
3	+	—	+
4	+	—	+
5	+	—	+
6	+	—	+
7	+	—	+
8	+	—	+
9	+	+	+
10	+	+	+

Сопоставляя распределение карбонатных минералов Ca и Mg в различных фациях Башкирской соленой лагуны, нетрудно убедиться, что по мере возрастания солености от немногих (4—5) до 25% в составе карбонатных минералов непрерывно возрастает роль карбонатов Mg и снижается значение карбоната Ca. При пониженной солености в областях, где еще была возможна, хотя бы и угнетенная, донная жизнь, т. е. по западному борту лагуны, садятся кальцит и доломит в очень изменчивых пропорциях, но в общем с низкой степенью доломитности. С возрастанием средней годовой солености, что отражается в карбонатных породах увеличением ангидрита, степень доломитности карбонатных пород в общем растет и состав карбонатной части приближается к составу нормального доломита. Магнезита в карбонатной фации, как правило, еще нет. В области сульфатной седиментации, т. е. в интервале солености 12—25%, садится нормальный доломит, к которому подмешивается то или иное количество кальцита. Появляется магнезит, обычно в резко подчиненном количестве — в 1—4% от суммы карбонатов, но иногда до 10—14 и свыше процентов. В галититах, особенно с калиевыми солями, преобладает уже магнезит, с которым ассоциируется в резко подчиненных количествах кальцит и порою доломит. Таким образом, с осолонением лагуны происходит не только некоторое ослабление

карбонатообразования (см. выше), но и смена минералогических форм при общей тенденции к преобладанию магнезиальных карбонатов над кальциевыми (фиг. 143).

Весьма любопытен состав карбонатов в терригенных породах, замещающих в лагуне синхроничные им галогенные отложения. В нашем случае эта фация представлена, с одной стороны, песчаниками и глинами в основании кунгурского разреза вдоль западного склона Урала, с другой — языками терригенной аллакаевской фации, далеко уходившей на запад в центральной части соленой лагуны.

Для наших целей интерес представляет, конечно, не собственно-обломочная часть терригенных пород, но тот химически образованный цемент, который склеивает обломки и является синхроничным седиментации.



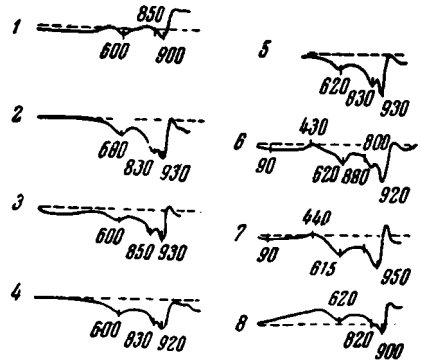
Фиг. 143. Изменения парагенезиса минералов в процессе осолонения кунгурской Приуральской лагуны. По абсциссе отложена соленость воды (в %), по ординате—интенсивность садки кальцита, доломита, магнезита.

Чтобы яснее выявить закономерности изменения состава цемента при возрастании (и, соответственно, при уменьшении массы обломочного материала), построены диаграммы, изображенные на фиг. 145, 146. Из изучения их видно, что при увеличении массы обломочного компонента от 0 до 40% происходит резкое понижение сульфатности пород, падающей от 95—93% до примерно 20%. Содержание карбонатов, наоборот, значительно возрастает, достигая максимума при 20—35% обломочного материала и начиная снижаться при дальнейшем его увеличении. Доломитообразовательный процесс на этом отрезке диаграммы остается без существенных изменений: вся порция карбонатов выпадает в форме нормального доломита или доломита, чуть разбавленного кальцитом. В интервале от 40 до 65% обломочных частиц сульфатизация терригенных пород падает до немногих процентов, появляются даже вовсе не сульфатизированные породы; сумма карбонатов остается на стабильном уровне, но минералогический состав карбонатов претерпевает коренные изменения. Нормальные доломиты остаются в этом интервале лишь в качестве исключения, обычно же степень доломитности резко варьирует от 80 до 6%, показывая в среднем резкое понижение интенсивности доломитообразовательного процесса, его подавление. В интервале 65—90% терригенных частиц сульфатизация спускается до следов, сумма карбонатов также уменьшается и доломитообразовательный процесс подавляется еще резче. Отлагается один кальцит, либо же кальцит со слабой примесью доломита.

Смысл описанных диаграмм вскрывается без особого труда. В условиях соленой лагуны с характерной сульфатной седиментацией появление значительных количеств обломочного терригенного материала немыслимо без втока в лагуну крупных масс пресных вод, которые транспортируют

этот материал и одновременно распресняют лагунные воды. Можно принять, что масса обломочного материала в осадке в общем пропорциональна степени распреснения и что, двигаясь по нашей диаграмме слева направо, мы последовательно переходим от нормально лагунных вод ко все более опресненным их зонам. Получается, что наша диаграмма выражает, в сущности, сдвиги, которые происходят в химическом осадкообразовании соленой лагуны под влиянием втекающих в нее и распресняющих ее речных вод. Сдвиги совершенно очевидны: подавляется сульфатонакопление; карбонатообразование испытывает вначале подъем, а затем также ослабление; доломитоосаждение резко подавляется, сменяясь кальцитоосаждением.

Нетрудно видеть, что все эти процессы в области накопления терригенных осадков разительно отвечают процессам, которые мы наблюдали по западной и восточной окраинам лагуны, в зонах осаждения карбонатных осадков. Эти зоны были также относительно менее солены, и в карбонатных породах мы констатировали резкое подавление сульфатизации и доломитообразования. Общность гидрологической и гидрохимической обстановки вызывала одинаковые сдвиги в ходе химического осадкообразования.



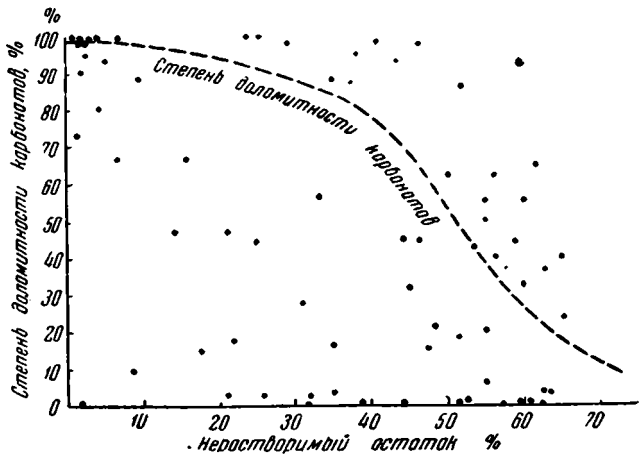
Фиг. 144. Термограммы терригенных пород кунгура Башкирского Приуралья.

Объяснения к термограммам:

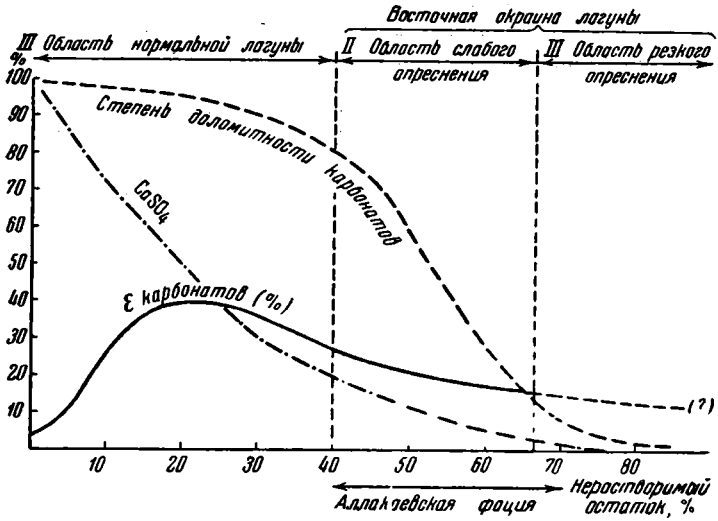
№ п/п.	Органическое вещество	Кварцевые минералы глин	Кальцит	Доломит	Магнезит
1	—	+	+	+	—
2	—	+	+	+	—
3	+	+	+	+	—
4	—	+	+	+	—
5	+	+	+	+	—
6	+	+	+	+	—
7	+	+	+	+	—
8	+	+	+	+	—

Было бы очень интересно проследить за сдвигами в химическом осадкообразовании, которые возникают при втоке пресных вод в лагуну, где идет осаждение галититов. К сожалению, наш материал в этом отношении отличается крайней скудостью — всего 5 анализов. Но и на этом материале видно, что с возрастанием массы обломочных частиц садка галитита сходит на-нет, карбонатообразование же возрастает, т. е. происходят процессы, хотя бы отчасти напоминающие только что описанные.

В заключение остановимся кратко еще на одной любопытной особенности в распределении карбонатных минералов в кунгурской галогенной толще Башкирского Приуралья. В то время как кальцит и доломит не показывают ясной приуроченности к какому-либо стратиграфическому горизонту, магнезит, наоборот, оказывается стратиграфически локализованным минералом и, в частности, приуроченным, главным образом, к гипсовоангидритному горизонту. Из 100 образцов соленосного горизонта он был констатирован всего в 4, тогда как в гипсовоангидритном горизонте из 104 образцов он установлен в 30. Разница достаточно отчетливая. При этом отмеченная локализация магнезита констатирована не только в Ишимбаевском, но и в Карлинском и Стерлибашевском районах, и представляет, видимо, широко распространенное явление. Максимальные скопления магнезита известны здесь также из гипсово-ангидритного горизонта, который, таким образом, оказывается излюбленным местонахождением этого минерала.



Фиг. 145. Связь степени доломитности карбонатов с нерастворимым остатком пород галогенной формации Башкирского Приуралья.



Фиг. 146. Изменения химического осадконакопления кунгурской лагуны под влиянием стока пресных уральских вод.

3. Параллели из области карбонатообразования в кунгурских галогенных толщах вне территории Башкирского Приуралья

Выяснив основные черты фациального парагенезиса карбонатов Ca и Mg среди галогенных отложений Башкирского Приуралья, законно поставить вопрос: насколько установленные закономерности являются типичными для галогенных пород того времени вообще?

Для решения вопроса необходимо проследить, насколько выдерживается разработанная выше схема в нижнепермских галогенных толщах вне территории Башкирского Приуралья.

В настоящее время имеются анализы солей, известняков, доломитов и обломочных пород для Туймазинского района, левобережья, р. Белой, Верхнечусовского месторождения нефти, района р. Сылвы и Соликамска.

К сожалению, анализы эти в значительной мере случайны и немногочисленны, к тому же они не сопровождались термическими исследованиями и, значит, состав карбонатов в них не всегда достоверен. Все же, несмотря на указанные дефекты, они весьма показательны с интересующей нас точки зрения.

Анализами этими доказывается, прежде всего, что и за пределами Башкирского Приуралья в составе карбонатов галогенной формации фигурируют все три карбоната — кальцит, доломит и магнезит, однако в количествах, весьма различных и с резко неодинаковой встречаемостью.

В карбонатных породах из 44 проб 30 оказались нормальными доломитами, две — доломитизированными известняками, остальные почти чистыми известняками. Магнезита ни в одном из анализированных образцов не оказалось. Характерно наличие отчетливой связи доломитизации с сульфатностью. При содержании $CaSO_4$ в 5—30%, карбонат почти нацело (95—99%) слагается доломитом. Из 34 проб ангидритных и гипсовоангидритных пород (Верхнечусовское месторождение, Туймаза) в 28 доломит является господствующим карбонатным минералом со степенью доломитности 78—83, 95, 97, 100%, в трех он составляет от 35 до 27% от суммы карбонатов, в трех же отсутствует вовсе. В двух пробах — чистого и сильного глинистого ангидрита Верхнечусовского месторождения — был аналитически констатирован магнезит в количестве 2,21 и 1,6%. В этом материале в достаточно отчетливой форме проявляется тот же карбонатный парагенезис сульфатной фации, какой мы видели в Башкирском Приуралье. Что касается солей, то характерной их особенностью является достоверное наличие в них магнезита, его широкое здесь распространение и преобладание над кальцитом и доломитом. Магнезит в Соликамских солях впервые был констатирован А. Э. Разумовской микроскопически; позже Ю. В. Морачевский обнаружил его в ряде образцов химическим путем. Данные последнего автора особенно интересны.

В 24 пробах солей был накоплен большой нерастворимый остаток и в нем определены карбонаты. Оказалось, что в 15 из них $MgCO_3$ резко преобладал над $CaCO_3$ и, значит, хотя бы частично достоверно был представлен магнезитом. На фиг. 147 изображены графически наблюдающиеся здесь соотношения. В качестве примера можно привести следующие цифры.

В карналлитовых породах из шахты рудника № 1 в нерастворимом остатке найдено:

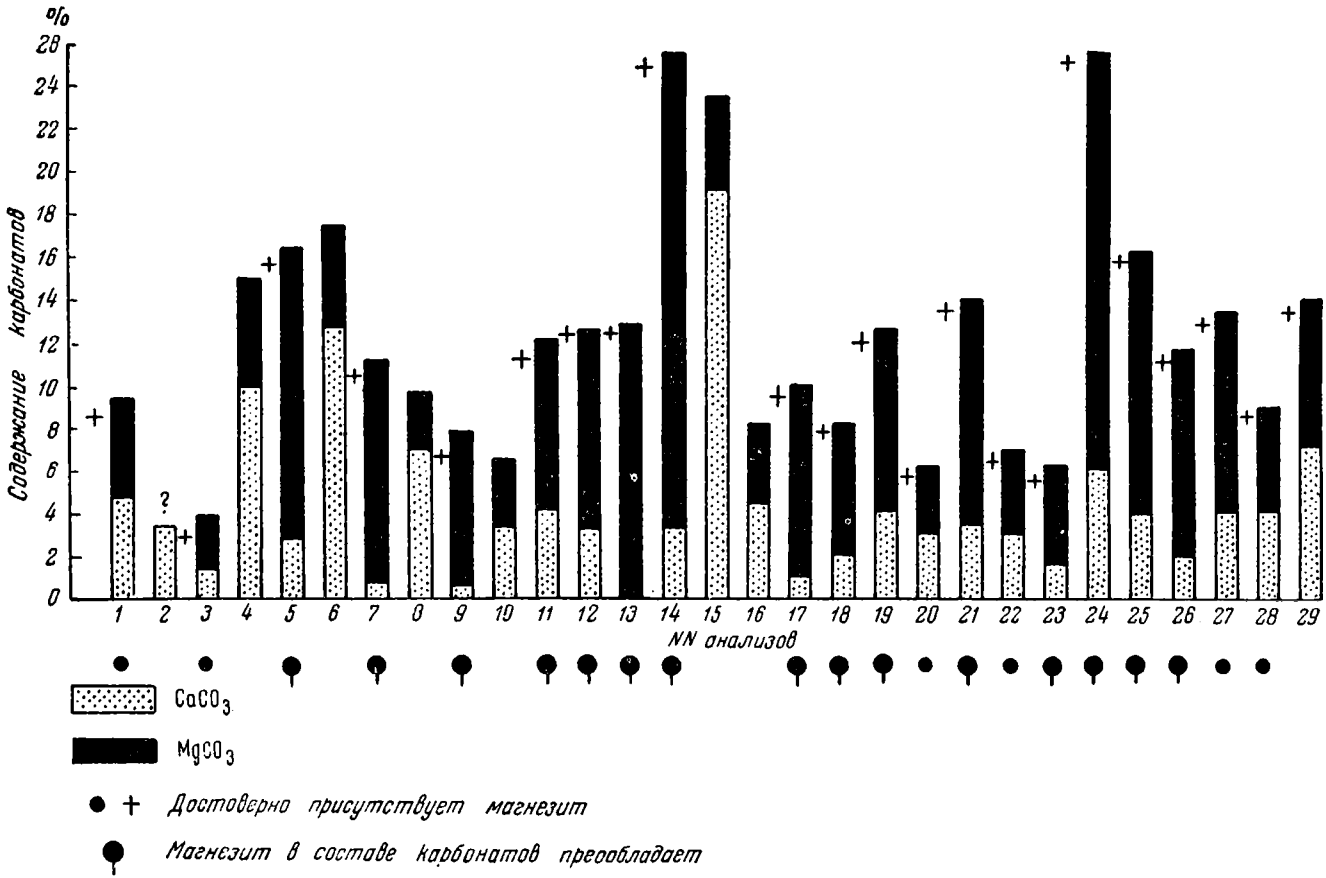
Глубина в м	161—163	165	170	171—178	189—193
$CaCO_3$ в %	7,84	2,28	4,03	7,05	4,21
$MgCO_3$ в %	7,33	2,77	5,10	6,89	9,32

Перевес $MgCO_3$ в большинстве случаев очевиден. В нерастворимом остатке сильвинита из того же рудника $CaCO_3$ оказалось всего 1,83%, тогда как $MgCO_3$ 8,91%.

В четырех пробах более или менее чистой карналлитовой соли из разных мест Соликамского месторождения в нерастворимом остатке оказалось:

	1	2	3	4
$CaCO_3$ в %	3,07	1,58	5,95	3,86
$MgCO_3$ в %	3,99	4,45	19,76 (!)	12,41 (!)

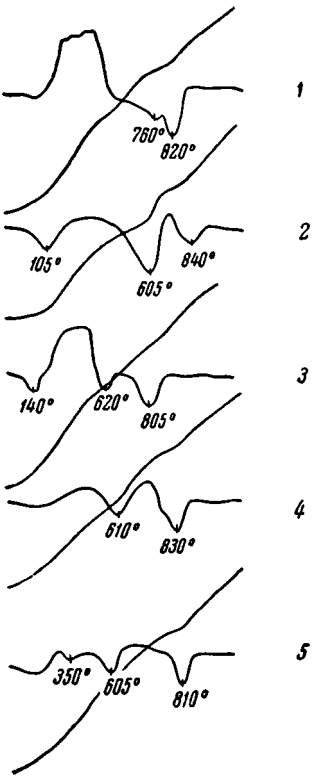
Цифры достаточно говорят за себя.



Фиг. 147. Содержание карбонатов в нерастворимых остатках калийных солей Соликамска (по данным Ю. В. Морачевского). По ординате дано содержание карбонатов (в %); *1*, *2*, *3* и т. д. — номера анализов.

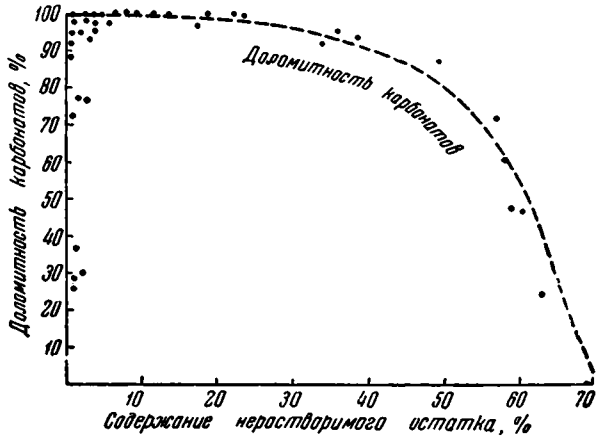
Чтобы убедиться в формах нахождения в галититовых и калийных солях $MgCO_3$ в 11 образцах каменной соли, пестрого сильвина и карналлита из Соликамского месторождения, собранных Д. А. Виталем в 1945 г., были получены воднонерастворимые остатки, которые затем были подвергнуты термохимическому исследованию (Д. А. Виталь). Результаты частично показаны на диаграммах (фиг. 148).

Из рассмотрения термограмм видно, что в некоторых образцах галититов наблюдается смесь кальцита с доломитом, но обычно доломит отсутствует и замещается магнезитом. В калиевых солях везде без исключения видна остановка при 605—630°, отвечающая магнезиту,



Фиг. 148. Термограммы нерастворимых остатков калийных солей и галититов Соликамска.

1 — NaCl; *2* — NaCl с глиной; *3* — NaCl; *4* — карналлит; *5* — сильвинит.



Фиг. 149. Связь степени доломитности карбонатов с нерастворимым остатком терригенных пород кунгура в скважине у г. Туймазы (по В. П. Флоренскому).

и при 870° отвечающая кальциту. Доломитной остановки нет вовсе, либо она отмечается (в одном из образцов) крайне слабо. Раздельная садка $CaCO_3$ и $MgCO_3$ на высоких ступенях осолонения Соликамской лагуны проступает с достаточной отчетливостью.

Как видим, тот порядок выпадения карбонатных минералов в лагуне по мере ее осолонения, какой был установлен выше для Башкирского кунгура, оказывается справедливым и для более обширной площади галогенного кунгура Русской платформы. На всей площади огромного кунгурского лагунного водоема этой области при малой солености выпадал главным образом кальцит, при средних соленостях доломит, с примесью кальцита и магнезита, при высоких же соленостях главным образом магнезит с примесью кальцита и доломита. Такие соотношения позволяют выразить весь ход карбонатообразования в соленой лагуне в виде кривых, изображенных на фиг. 143.

Для изучения изменений химической седиментации в терригенных породах кунгура мы располагаем данными, с одной стороны, по Туймазинскому месторождению, с другой — по Соликамской площади. И то, и другое представляет, как увидим сейчас, исключительный интерес.

Построение диаграммы, аналогичной диаграмме фиг. 145, показало, что в Туймазинском кунгуре в интервале минерального нерастворимого остатка от 0 до 30% доломитность карбонатов отвечает нормальным доломитам, в интервале 30—50% доломитность постепенно понижается до 70%, а при нерастворимом остатке более 60% снижается до почти чистых кальцитов (фиг. 149). В целом все эти изменения прямо отвечают наблюденным ранее в терригенных породах кунгура Башкирского Приуралья, хотя количественно интервалы, в которых происходят аналогичные изменения в сульфатизации и степени доломитности в терригенных породах Туймазинского района, несколько иные, чем в Ишимбае. В частности, все интервалы несколько сдвинуты вниз, к нулевой точке, что указывает как бы на бóльшую податливость туймазинской площади соленой лагуны к воздействию пресных вод, чем на востоке в Башкирском Приуралье. Это обстоятельство, возможно, указывает на несколько меньшую соленость лагуны в Туймазинском районе сравнительно с Башкирским Приуральем.

В Соликамском районе в работах Ю. В. Морачевского имеется весьма много химических анализов глинистых прослойков, как из подстилающих солевую толщу пород, так и из самой этой толщи и из кровли ее. К сожалению, эти анализы не сопровождались термохимическими определениями и истинные минералогические формы $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в них неизвестны. Для глин, подчиненных сульфатным и сульфатно-карбонатным породам, мы на основании опыта можем с уверенностью признать, что $MgCO_3$ в них находится целиком, или в главной части своей в виде доломита. Но для пелитовых пород, подчиненных солям (каменной и калиевым), этого с достоверностью утверждать нельзя, почему мы и вынуждены пока до дополнительного исследования оставить соленосные глины вне рассмотрения.

Ограничиваясь только глинами, подчиненными базальной сульфатной толще, можно констатировать, во-первых, что все немногие анализированные образцы характеризуются очень низкой сульфатностью в доли процента при нерастворимом остатке в 50—77%; во-вторых, что степень доломитности карбонатов очень низка и варьирует от 6,37 до 48%, в среднем 25%. Совершенно гармонируют со всеми изложенными выше данными наблюдения над карбонатами в покрывающей соль глинисто-известняковой толще, возникшей, аналогично переходной толще Башкирского Приуралья, несомненно в условиях распресняющегося водоема. Всего Ю. В. Морачевским и Т. В. Поленовой проанализировано 165 образцов из 4 скважин, причем из нижнего загипсованного отдела толщи 27 образцов, из среднего, несущего лишь признаки сульфатизации,—30 и из верхнего, несульфатизированного — 108. Степень доломитности нижнего отдела колеблется от 6,5 до 100%, составляя в среднем 44%, доломитность среднего отдела понижается до 33% и верхнего до 18%. Как видим, с прогрессирующим опреснением водоема средняя доломитность резко падает — явление, в точности воспроизводящее картину, которую мы наблюдали уже в терригенных фациях Ишимбаевской лагуны.

Итак, несмотря на разрозненность и случайность анализов, а также в общем ограниченное их число, можно с полным правом принять, что закономерности распространения и фациальный парагенезис карбонатов во всей массе нижнепермских галогенных отложений Русской платформы те же самые, что были подробно выяснены на примере галогенной формации Ишимбаевского Приуралья.

Интересно отметить в связи с этим и еще один факт. В истории галогенной формации цехштейна Германии после начальной стадии образования известняков стали отлагаться доломиты и галогенные породы вплоть до калийных солей; этим галогенным породам подчинены глины. Изучение

карбонатов в глинах среди солей показало, по словам К. Корренса (1935), что в них никогда не встречается доломит, а лишь магнезит в смеси с кальцитом. Все это точно повторяет соотношения, имеющиеся в нашем кунгуре, и показывает, что выведенная нами схема эволюции карбонатонакопления по мере осолонения морских лагун в пермское время была, повидимому, широко распространена и за пределами Русской платформы. Была ли эта схема тогда вообще единственной, или же были еще какие-то иные пути эволюции карбонатных парагенезисов, аналогично тому, как сейчас имеются арало-каспийский и азово-черноморский типы эволюции карбонатообразования в лагунах,— остается неизвестным и должно быть дополнительно исследовано в дальнейшем.

4. Опыт генетического истолкования карбонатных парагенезисов в кунгурских лагунах Башкирского Приуралья

В материале, изложенном выше, бросаются в глаза два обстоятельства. Хотя пермские нормальные моря и лагуны, как и современные, заведомо относились к водоемам третьего класса карбонатности, развитие карбонатного процесса при их осолонении шло резко отлично от карбонатного процесса в современных лагунах. Специфическую особенность древних лагун составляет резкое и раннее развитие доломитов, происходящее еще до садки гипса; в последующем — на высоких соленостях — садка доломита сменяется раздельно садкой кальцита и магнезита. Характерной чертой нижнепермской предуральской лагуны является также ослабление доломитного процесса в самых краевых ее частях и в области аллакаевской фации, т. е. в районах меньшего осолонения, и наибольшая выраженность доломитообразования в центральных частях лагуны. Причины, вызвавшие все эти особенности, нам и предстоит теперь выяснить.

Раннее и резкое развитие доломита в истории осолоняющейся пермской лагуны было, повидимому, результатом благоприятного сочетания двух обстоятельств. В верхнепалеозойское время, как указывалось, в силу несколько повышенного содержания CO_2 в атмосфере, щелочной резерв исходной морской воды был также несколько повышен и доломитное вещество находилось, повидимому, недалеко от точки насыщения раствора. В процессе концентрирования воды в лагуне щелочной резерв воды неизбежно повышался отчасти за счет явлений пересыщения морской воды карбонатами, что типично для водоемов засушливых зон, отчасти под влиянием защитного действия органического вещества (см. часть первую), которое само, как правило, концентрируется в осолоняющихся лагунах. Но еще более существенным источником повышения щелочного резерва были речные воды, стекавшие в кунгурскую лагуну с Урала. Наличие в верхах кунгура содовых отложений в районе Среднего Урала доказывает, что воды, стекавшие с Урала, заведомо были второго и первого класса карбонатности, т. е. содержали в себе много $MgCO_3$, а в некоторых случаях $MgCO_3$ и Na_2CO_3. По закону доминантной соли (см. часть первую) это должно было вызывать в воде кунгурской лагуны концентрацию $MgCO_3$ и одновременно повышать и ее щелочной резерв и pH. При сочетании всех этих условий, надо думать, доломитное вещество при осолонении лагуны уже относительно быстро подходило к насыщению и выпадало из раствора, как первичный химический осадок. То обстоятельство, что давление углекислоты было тогда в атмосфере выше, чем сейчас, предохраняло $MgCO_3$ от осаждения в виде основных углекислых солей и способствовало садке именно первичного доломита, а не смешанной соли Линка, т. е. не смеси карбонатов Ca и Mg. Так, благоприятное сочетание углекислотного режима в верхнепалеозойской атмосфере с характером карбонатного стока с

Урала обеспечивали раннее и обильное появление доломита в осадке при осолонении Ишимбаевской лагуны. Избегание доломитом наиболее краевых и распресненных участков лагуны с развиваемой точки зрения совершенно закономерно и естественно: сюда в наибольшей степени поступали речные и морские воды с пониженным pH и щелочным резервом; они разбавляли насыщенный доломитом раствор и тем самым тормозили его выпадение; в краевых частях лагуны поэтому вместо доломита садился кальцит с большей или меньшей подмесью доломита (в моменты, когда разбавление было минимальным). Лишь за пределами зоны разбавления, где насыщение воды доломитным веществом было наиболее стойким, садился доломит нормальный или очень к нему близкий.

Гораздо сложнее истолковать дальнейшую смену карбонатного парагенезиса — прекращение садки доломита и переход к раздельному осаждению кальцита и магнезита.

Решающим фактором в этом отношении является, на мой взгляд, начало осаждения гипса. Поскольку $CaSO_4$ в гораздо меньшей степени, чем карбонаты, склонен давать пересыщенные растворы, а запасы иона SO''_4 в лагунной воде огромны, естественно, что разгрузка рапы от кальция начинает теперь идти в основном по каналу гипсообразования. Иными словами, вступает в действие прямая реакция Гайдингера

$$CaCO_3 + MgSO_4 \rightarrow MgCO_3 + CaSO_4$$

и щелочной резерв рапы, так сказать, резко перестраивается: главным носителем его становится $MgCO_3$ с некоторой ничтожной долей $CaCO_3$, определяемой правилом доминантной соли. Эта разгрузка рапы от кальция путем образования гипса приводит к тому, что в рапе удерживается лишь такая масса Ca'', какая отвечает условиям насыщения рапы $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CaCO_3$; всякий избыток против этого количества не может долго существовать в рапе, так как он будет «срезан» либо садкой новой порции гипса, либо образованием кристаллов $CaCO_3$, либо обоими этими способами вместе. Но для насыщения воды доломитным веществом в силу его большей, чем у кальцита, растворимости как раз и требуется, чтобы концентрация Ca'' была выше той, какая определяется насыщением воды $CaCO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Физическая невозможность получить такую концентрацию с момента начала садки гипса и является причиной, вызывающей переход от доломитного парагенезиса к кальцитово-магнезитовому.

Но если изложенные соображения верны, мы должны были бы наблюдать в гипсах и ангидритах уже не доломит, а смесь кальцита с магнезитом. Между тем, в действительности в ангидритах по большей части присутствует доломит, близкий к нормальному или с небольшой примесью кальцита, и лишь в меньшем числе случаев наблюдается смесь доломита с кальцитом и магнезитом. Полный «распад» доломита на $CaCO_3$ и $MgCO_3$ происходит лишь много позже, на более высоких ступенях осолонения, когда кристаллизуются уже NaCl и калийные соли, причем самый переход от доломита к раздельной садке $CaCO_3$ и $MgCO_3$ осуществляется н е с р а з у («скачком»), как нужно было бы ожидать, а п о с т е п е н н о. Спрашивается, чем же объясняется это «запаздывание» в смене карбонатных парагенезисов и постепенность их смены вместо скачка?

Причину, как мне кажется, следует искать не в карбонатных равновесиях, как таковых, а в специфическом гидрологическом режиме, свойственном всем водоемам с высокоминерализованной рапой.

Сущность этого режима состоит в том, что концентрация солей в течение года не остается постоянной, но периодически меняется. Осенью и особенно весною, под влиянием стока снеговых и дождевых вод, рапа разбавляется настолько, что химической садки солей не происходит вовсе; напротив, растворяются ранее осажденные соли. Летом, в период макси-

мального испарения, рапа сильно концентрируется и садка солей возобновляется. Разбирая эти годичные циклы с точки зрения карбонатообразования, следует признать, что если даже в летнее время водоем и садит $CaSO_4$ и имеет соответственный карбонатный режим, то в периоды осенне-зимнего и весеннего разбавления садка гипса заведомо прекращается. В первые моменты (летней) концентрации такой разбавленной воды, до начала садки гипса, из воды возможна садка доломита; в более позднее время, когда гипс садится, первичное доломитообразование прекращается, сменяясь раздельным осаждением $CaCO_3$ и $MgCO_3$. В балансе же годового осаждения мы получим небольшой толщины пластик, в котором смешиваются в той или иной пропорции доломит весенней садки с кальцитом и магнезитом летней садки. Когда лагуна только что вошла в сульфатную стадию в один из моментов годичного цикла, весеннее разбавление ее рапы очень велико, период летней концентрации ее до момента гипсообразования растягивается на большой срок, соответственно чему в осадке будет много доломита и мало летних кальцита и магнезита. Количества последнего могут быть так малы, что термограмма и оптика вообще его не уловят. Вступление лагуны в сульфатную стадию в один из моментов годичного цикла на деле еще не вызовет того изменения карбонатного парагенезиса, какой требуется физико-химическими равновесиями сульфатной стадии. Но с течением времени, по мере общего осолонения лагуны, периоды весеннего разбавления и соответственно доломитообразования будут становиться все более краткими, а интервалы садки $CaSO_4$, $CaCO_3$ и магнезита все более значительными. В сульфатных осадках это скажется все бóльшим сокращением доломита и увеличением роли кальцита и магнезита. При очень высоких соленостях, которые знаменуют обычно вхождение лагуны летом уже в стадию хлоридной седиментации, весеннее разбавление может оказаться таким, что рапа все еще будет насыщена $CaSO_4$. С этого момента доломит из состава галогенных осадков исчезнет вовсе и наступит господство типичного кальцитово-магнезитового парагенезиса. Этот парагенезис, как видим, полностью реализуется в осадках много позже того, как физико-химическая эволюция лагун впервые создаст для него предпосылку в виде летнего насыщения рапы $CaSO_4$ и начала садки гипса.

Понятно, что в зависимости от местных географических особенностей момент смены парагенезисов у разных лагун наступит в разное время и кальцитово-магнезитовый парагенезис ассоциируется то с переходными породами от гипсов к галититам, то с галититами, то с калийными солями. Вместе с тем самый переход от доломитного парагенезиса к кальцито-магнезитовому становится постепенным, плавным, а не скачкообразным.

Так, вмешательство своеобразного гидрологического режима в ход химического осадконакопления лагун создает ситуацию, которая без труда устраняет неустранимые, на первый взгляд, противоречия между тем, что требуется физико-химической схемой, и тем, что наблюдается в разрезах лагунных толщ. В действительности все течет согласно физико-химической схеме, но в природном осадке смешиваются продукты разных стадий химического осадкообразования, ежегодно проходимых бассейном, и потому этот природный осадок кажется уклоняющимся от нормального хода, предписываемого схемой, и на первый взгляд непонятным. На этом примере лишний раз видно, насколько не просто применять к природе соотношения, выводимые в лабораториях при изучении физико-химических равновесий. Механический перенос на природу экспериментальных данных без учета специфики течения естественных процессов осадкообразования может часто создавать мнимое противоречие физико-химической схемы и природных процессов.

Из изложенного явствует, что на современной стадии исследования карбонатных равновесий уже возможно хотя бы в общих чертах подойти к физико-химическому осмысливанию и истолкованию карбонатных парагенезов древних лагун. К сожалению, это истолкование имеет пока чисто качественный характер: улавливается лишь суть процессов, но нет их количественного диаграммного выражения, равно как нет и экспериментального их воспроизведения. Все эти весьма нелегкие, как показывает опыт, задачи еще ждут своего исследования.

5. О судьбе лагунного доломитообразования в послепалеозойской истории Земли

Представления о механизме лагунного карбонатообразования, развитые на предыдущих страницах, имеют значение не только для нижнепермских лагун, но, очевидно, и для всего предшествующего палеозойского времени, поскольку основная предпосылка специфичности процесса — повышенное содержание CO_2 в атмосфере — относится к палеозою в целом. Иное дело последующая мезозойско-кайнозойская история Земли, в течение которой концентрация атмосферной углекислоты постепенно падала к современному очень низкому ее уровню. Сам собою рождается вопрос, что же делалось одновременно с этим с карбонатными парагенезисами лагун?

Лагунные доломиты, предшествующие садке гипса, заведомо имеются в мезозое и палеозое, но являются ли они здесь обязательной стадией, проходимой лагунами при их осолонении, как это было в палеозое,— остается неизвестным. В неогене и в современный момент во всяком случае достоверно имеются лагунные толщи без доломитной стадии, предшествующей сульфатной. И опять неясно: действительно ли мы имеем здесь дело с реальным и полным необратимым исчезновением доломитного процесса из лагунной седиментации, или же принципиально возможно, при некоторых условиях, хотя бы локальное, ограниченное возобновление доломитообразования в лагунах?

При отсутствии чисто фактически разработанной конкретной истории лагунного карбонатонакопления на эти вопросы можно ответить, конечно, лишь гипотетически. В качестве такой гипотезы мне кажутся не лишенными основания следующие соображения.

В палеозойских лагунах, кроме основного фактора доломитообразования — повышенного содержания CO_2 в атмосфере, действовал еще и другой фактор: вынос реками в лагуну вод второго и первого класса карбонатности. При наличии первого фактора существование второго в те времена было необязательным; это был лишь дополнительный, факультативный фактор. В мезозойско-кайнозойское время обстоятельства изменились: с понижением pCO_2 до малого уровня принос в лагуну вод второго и первого карбонатного класса стал решающим фактором, повышающим pH и щелочной резерв лагунных вод и обеспечивающим доломитонакопление. В лагунах, питавшихся только морской водой и не получавших вод второго и первого карбонатного класса, доломитообразование как обязательная стадия действительно прекратилось. И только у специфической группы лагун, врезанных в горные области с развитыми в них массивнокристаллическими и метаморфическими породами,— лагун, обильно питаемых поэтому речной и грунтовой водой второго и первого карбонатного класса, доломитообразование еще удерживалось. Иными словами, в мезозое и кайнозое доломитная стадия в жизни лагун из обязательной стала, вероятно, факультатив-

ной, осуществлявшейся лишь при определенном сочетании физико-географических условий. Вместе с тем и самый процесс образования доломита приобрел, повидимому, другой характер. Низкое давление CO_2 в атмосфере, даже при высоком щелочном резерве, толкало $MgCO_3$ не к формированию доломита, а к выпадению в виде основных солей, и только в процессе диагенеза из $CaCO_3$ и $MgCO_3$ возникал доломит, как это и предполагал В. Б. Татарский для палеогеновых доломитов Ферганы. С развиваемой точки зрения мезозой и кайнозой приобретают характер существенно нового этапа в лагунном карбонатообразовании.

Если в палеозое и в более ранние времена доломитный парагенезис был обязательным явлением в развитии лагун и сам доломит был первичным осадком из воды, то в мезозое и кайнозое он сделался лишь факультативной стадией, осуществлявшейся при определенном стечении физико-географических условий, и образовывался в диагенезе илов, получавших из воды раздельно $CaCO_3$ и $MgCO_3$. В современный момент нет этого благоприятного физико-географического комплекса, нет лагун, питаемых водой второго и первого класса карбонатности, и доломитообразование из лагунной истории выпадает вовсе. Но это, конечно, отнюдь не означает, что такие условия не создадутся хотя бы у некоторых лагунных бассейнов в дальнейшей истории Земли и что в них доломит не появится вновь.

Насколько отвечают природным фактам все эти соображения, может показать лишь будущее.

Необходимой предпосылкой не гипотетической, а достоверной эволюции лагунного карбонатонакопления в истории Земли является последовательное сравнительно литологическое исследование лагунных формаций, начиная от древнейших кембрийских их представителей до современных лагун. Проведение такого исследования представляет, впрочем, выдающийся интерес не только для проблемы карбонатного процесса, но и для многих других вопросов литологической теории, равно как и для народного хозяйства.

6. Об интенсивности и общем характере карбонатонакопления в континентальных водоемах геологического прошлого сравнительно с морскими

Сравнивая фациальные типы современного и древнего карбонатообразования, невозможно пройти мимо анализа еще двух основных закономерностей, наблюдаемых в современности. Мы видели во второй части, что средняя абсолютная интенсивность карбонатного процесса в г/см^2 за 1000 лет минимальна на площади океанов и максимальна у внутри континентальных водоемов — лагун, озер засушливого климата. Одновременно с этим происходит радикальная перестройка характера карбонатного процесса: если в океанах и морях нормальной солености резко преобладает биологическое выделение карбонатов, а химическая садка их сильно ослаблена, то во внутри континентальных водоемах засушливой зоны, напротив, резко преобладают процессы химического осаждения и подавлено биологическое выделение карбонатов. Сообразно с этим, как указывалось, ясно видоизменяются и все процессы распределения на площади водоемов абсолютных масс карбонатов. Было бы весьма интересно выяснить, насколько проявлялись в древние эпохи обе эти закономерности, столь ясно выступающие в настоящее время?

Для решения первого вопроса необходимо было бы располагать цифрами абсолютной интенсивности карбонатного процесса в древних морях и озерах засушливой зоны, в г/см^2 за 1000 лет. При современном состоянии абсолютной геохронологии таких цифр для морских карбонатных

формаций очень мало и они весьма приблизительны и не всегда надежны, для озерных же осадков нет вовсе. Поэтому в настоящее время приходится идти в решении вопроса путем общих соображений.

Увеличение интенсивности карбонатонакопления в озерах и внутриконтинентальных морях современности есть следствие совокупного действия трех факторов: 1) роста отношения $B : L$; 2) высокого содержания карбонатов в речной воде, питающей эти водоемы; 3) усиленного вноса карбонатов в составе взвесей. Благоприятные отношения $B : L$ у внутриконтинентальных водоемов, особенно озер, сравнительно с океаническими, никак не могут рассматриваться как специфическая особенность современного геологического момента. Эта черта есть характерная особенность континентального режима вообще и все резче выявлялась по мере того, как в ходе тектонической эволюции нарастали платформенные массивы, ядра современных континентов, и сужались геосинклинальные зоны. И так как уже в конце альгонка многие платформы обладали весьма крупными размерами (особенно Гондвана?) и континентальные участки были весьма большими, то естественно, что для всего послеальгонкского периода соотношения абсолютных скоростей карбонатного процесса в океанах и внутриконтинентальных морях и озерах регулировались величиной $B : L$. В отдельные эпохи это влияние $B : L$ могло усиливаться, в другие — сказываться меньше, но в целом оно проявлялось постоянно.

Точно так же усиленный внос в озера засушливой зоны карбонатов реками — в растворенной и во взвешенной форме — отнюдь не есть специфическая особенность современного момента, но прямо вытекает из существа физико-географической обстановки засушливых зон. Засушливость климата предполагает усиленное испарение речной воды — отсюда повышение в ней концентрации карбонатов и вступление их в фазу насыщения и пересыщения $CaCO_3$. Карбонатность смываемых почвенных горизонтов засушливой зоны определяет сильную карбонатность взвесей, которые к тому же не могут подвергаться растворению в силу пересыщенности речной воды карбонатным материалом. Таким образом, благоприятное влияние засушливого климата на карбонатонакопление в водоемах засушливой зоны также должно было неизбежно сказываться, то в более сильной, то в ослабленной степени, с черезвычайно удаленных от нас геологических эпох, с конца докембрия во всяком случае.

Как видим, хотя мы и не располагаем пока цифрами абсолютной скорости карбонатного процесса в древние эпохи, все же можно с большой уверенностью сказать, что общие соотношения интенсивностей (в г/см^2 за 1000 лет), свойственные современным водоемам,— пониженное карбонатонакопление в океанах, повышенное в водоемах засушливой зоны,— принципиально должны были иметь место и в древние геологические периоды. Понятно, что речь идет в данном случае только о п р и н ц и п и а л ь н о й с у щ н о с т и соотношений, а не о конкретном цифровом их выражении.

К аналогичному выводу неизбежно приводит и рассмотрение факторов, вызывающих перестройку карбонатного процесса в современных водоемах засушливой зоны сравнительно с океаническими. Причиной такой перестройки является, как мы знаем, общее качественное и количественное обеднение водоемов известьвыделяющим бентосом и особенно планктоном по мере того как гидрохимический режим бассейнов все больше отклоняется от того, какой свойственен нормально-соленому морю. Именно это обстоятельство в сочетании с повышенной подачей растворенных карбонатов в водоем и приводит к понижению роли биогенного выделения $CaCO_3$ и к увеличению значимости чисто химических процессов. Но та связь органического мира со степенью солености и вообще с гидрохимическим режимом водоемов, какая намечается в современный геологический момент, уже давно установлена на водоемах геологического прошлого. Общее

качественное, а потом и количественное обеднение известкового бентоса и планктона в бассейнах с аномальным гидрохимическим режимом есть факт, единодушно признаваемый геологами, и служит даже признаком, по которому распознаются эти водоемы. Отсюда, при повышенной ежегодной подаче растворенных карбонатов в бассейны, вытекает, что и в древние эпохи переход от нормальных морей к водоемам засушливой зоны неизбежно должен был сопровождаться не только общей интенсификацией карбонатного процесса, но и перестройкой его в сторону ослабления роли биогенного извлечения $CaCO_3$ из воды и усиления химической садки его. В данном случае можно опереться уже и на некоторые независимо сделанные наблюдения и давно известные факты. Так, еще Н. И. Андрусовым и А. Д. Архангельским было установлено, что осадкообразование, включая и карбонатонакопление, в неогеновых морях Крымско-Кавказской зоны весьма близко отвечает тому, что мы имеем сейчас в Черном море, где, как было показано во второй части, лишь 17% представляет собою непосредственно биогенный карбонат, остальные же 83% — пелитоморфный карбонат, химически осажденный и механически внесенный. В красноцветных толщах P_2 Приуралья и Русской платформы, накопившихся в засушливой зоне, карбонат в мергелях и известняках исключительно пелитоморфный. То же можно сказать о красноцветных толщах D^2_3 Главного девонского поля, также отложениях засушливой зоны. Все это полностью отвечает тому, что известно для современных водоемов аридного климата.

Итак, хотя континентальные карбонатообразующие водоемы прошлого изучены пока мало, мы имеем все основания утверждать, что возрастание абсолютной интенсивности карбонатного процесса сравнительно с океанами и морями нормальной солености, а также резкая и характерная перестройка самого этого процесса имели у них место принципиально в том же виде, что и сейчас. Правильно уловленный и понятый процесс в современном карбонатообразовании позволяет гораздо глубже понять течение этого процесса и в прошлом, открывая в нем такие стороны и детали, которые без применения сравнительно-литологического метода еще долго ускользали бы от литологов.

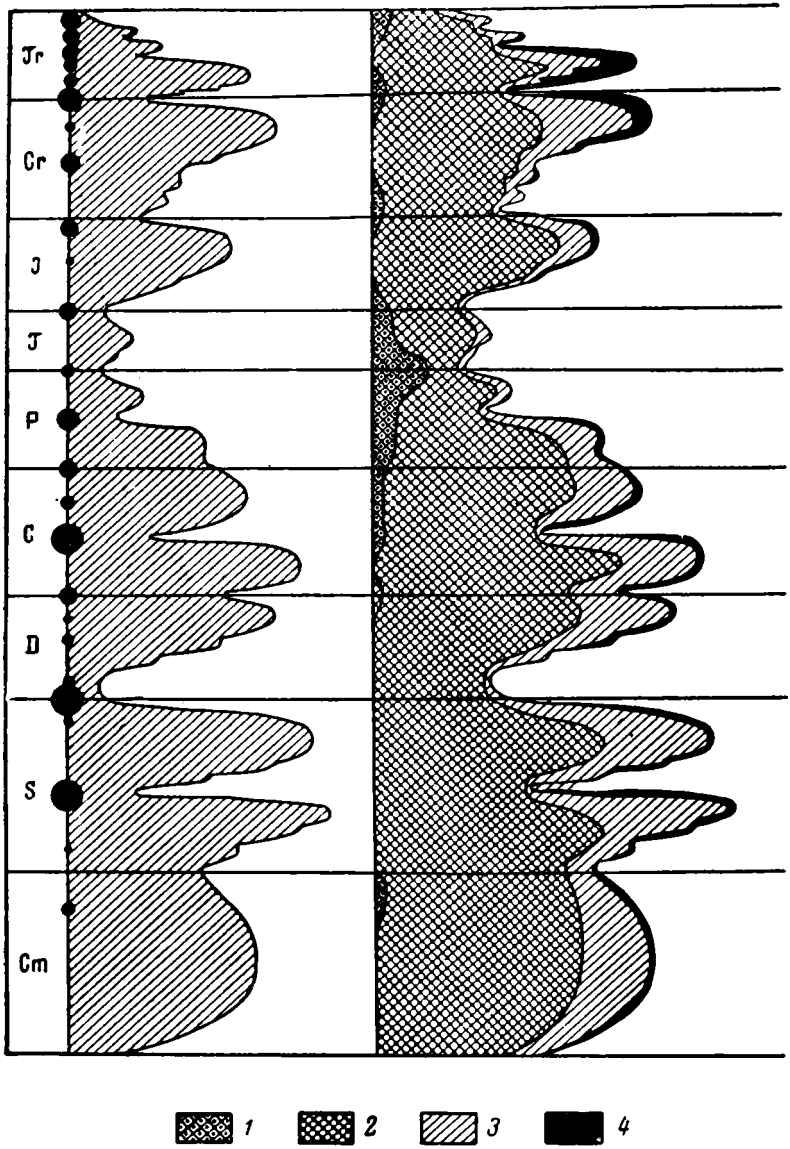
Глава III. ОБ ОСНОВНЫХ ИСТОРИКО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ КАРБОНАТОНАКОПЛЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКОМ ПРОШЛОМ

В заключение нашего анализа целесообразно коснуться некоторых основных и более общих историко-геологических закономерностей карбонатонакопления в геологическом прошлом и выяснить, насколько они отвечают тем общим закономерностям карбонатного процесса, какие были сформулированы в результате изучения современных осадков.

В качестве отправного пункта остановимся на стратиграфическом распределении карбонатных пород.

1. Стратиграфическое распределение карбонатных пород

В отличие от некоторых осадочных образований, как угли, гипсы, соли, карбонатные породы, вообще говоря, столь же древни, как и породы обломочного класса. В древнейших, известных нам докембрийских свитах (например, Каучичинг в С. Америке) мы уже встречаем, наряду со всевозможными сланцами, прослои доломитов; еще сильнее развиты карбонатные породы в свите Гренвиль, более или менее синхроничной



Фиг. 150. Стратиграфическое распределение карбонатных пород в послеальгонкское время.

Левая сторона — трансгрессии и регрессии моря (изменения площадей осадкообразования); черные кружки — фазы складкообразования. Правая сторона — площади развития пород: *1* — континентальные обломочные породы; *2* — морские обломочные породы; *3* — известняки; *4* — кремни, опоки. По оси ординат отложены геологические периоды (отрезки отложены пропорционально их абсолютной длительности).

предшествующей. С той поры карбонатные породы то в виде отдельных прослоев, то в виде мощных толщ входят в состав разрезов всех сколько-нибудь значительных площадей развития архея и протерозоя. Отметим в качестве наиболее известных и крупных примеров: доломитовые и кальцитовые мраморы ладожской формации и мощные известняки с *Carelozoon jatulicum* в карельской формации Фенноскандии; кристаллические известняки с целыми пачками водорослевых шаров в гуронской формации в районе Великих озер в США; колоссальную карбонатную формацию в свите Нама-Трансвааль в Ю. Африке; крупные по мощности карбонатные свиты в протерозойской толще Енисейского кряжа, Урала, Саян; наконец, известняки синийской формации, широко распространенные в Китае. По этим находкам в настоящее время пока невозможно восстанавливать конкретные климатические и палеогеографические условия образования докембрийских карбонатных свит. Однако, когда мысленно пробегаешь по всем этим формациям, невольно создается впечатление, во-первых, что в докембрии карбонатные породы принадлежали к числу образований, непрерывно существовавших то в большей, то в меньшей степени на поверхности Земли; во-вторых, что в протерозое они развиты в общем гораздо шире, чем в архее, и тем шире, чем ближе к историческому периоду в развитии Земли мы подходим. Бросается в глаза также, что наибольшего по площади, а порой и по мощности, развития карбонатные породы достигают на участках, которые в значительной степени, а иногда и целиком, утратили свои геосинклинальные свойства и превратились в полуплатформенные или даже платформенные тела. Характерно с этой точки зрения, что особенно мощны и широко развиты карбонатные породы в системе Нама-Трансвааль в Ю. Африке; здесь они залегают очень спокойно, слабо дислоцированно и явно принадлежат области, уже исчерпавшей свои геосинклинальные свойства. В аналогичных условиях развиты карбонатные толщи в протерозое Енисейского кряжа. Что же касается известняков синийской формации, то они, как и вся формация вообще, по современным взглядам вообще отложились на структуре платформенного типа. Таким образом, в тектоническом размещении карбонатных толщ уже в протерозое начинают проступать черты, которые с классической ясностью выявляются в последующей истории Земли.

Начиная с кембрия, мы можем следить уже совершенно точно за стратиграфическим размещением карбонатных толщ, причем с полной отчетливостью устанавливаются два характерных и важнейших обстоятельства. Какое бы по величине стратиграфическое подразделение ни взять — систему, отдел, ярус, горизонт, всегда среди слагающих его пород на тех или иных участках земной коры найдутся и карбонатные образования. Это означает, что для послеальгонкской истории земной коры мы уже не предположительно, а совершенно точно знаем, что образование карбонатных пород есть процесс, непрерывно существовавший на поверхности Земли. Степень интенсивности этого процесса, а также географическое расположение карбонатных тел, однако, резко менялись от одной эпохи к другой и потому в послеальгонкской истории континентального блока ясно выделяются эпохи ослабленного и эпохи повышенного накопления карбонатных пород. На диаграмме (фиг. 150) сделана попытка отобразить эти колебания в интенсивности образования известково-доломитовых осадков, базируясь на данных региональных геологических обзоров и с учетом главным образом

площадей развития карбонатных пород, а отчасти и их мощностей. Из диаграммы отчетливо видно, что максимальные накопления карбонатных пород отвечают: концу нижнего кембрия и среднекембрийской эпохе; верхней части ордовика; середине готландия; верхнедевонской эпохе; концу турнэ — началу визе; верхнекарбоновой эпохе и нижней перми; верхнеюрской эпохе; верхнемеловой эпохе; середине палеогена (эоцену). Таким образом, в послеальгонкской истории континентального блока насчитывается примерно 10—11 эпох, которые отличались массовым развитием и необычайно широким распространением карбонатных пород. Между этими «карбонатными эпохами» располагаются то относительно кратковременные, то весьма длительные эпохи, когда накопление карбонатных осадков сходило к минимуму, хотя и не прекращалось совсем.

Посмотрим теперь, как пространственно размещались карбонатные породы на лике Земли в эпохи их максимального развития.

2. Климатическое размещение карбонатных пород в «карбонатные эпохи»

Необходимый для обсуждения этого вопроса материал собран на фиг. 151—158 (см. приложение). В основу их положены опубликованные мною палеогеографические карты (1948). Во избежание недоразумений подчеркну, что на наших обзорных схемах нанесены отнюдь не все точки, где в разрезе той или иной системы вообще зарегистрированы известняки, доломиты или мергели, а лишь те, где эти породы, насколько мне известно, наиболее распространены по площади или велики по мощности. Таким образом, наши схемы отображают лишь главнейшие черты пространственного распределения карбонатных фаций, но для нас сейчас этого вполне достаточно.

При анализе карт весьма любопытные результаты дает сопоставление площадей развития древних карбонатных пород с климатической зональностью Земли в эпохи их образования.

Наиболее четко эти соотношения даются картами палеогеновой, верхнемеловой и верхнеюрской эпох. В это время, как известно, климатическая зональность на поверхности Земли близко воспроизводила современную: экватор имел в общем то же положение, что сейчас, и основные климатические зоны — тропическая, северная и южная аридные, северная и южная умеренные и полярная — также более или менее точно отвечали аналогичным современным зонам. Отличия от современности касались лишь конфигурации сходных климатических полос, их ширины, а также большей или меньшей резкости климатических различий. Эти обстоятельства чрезвычайно облегчают выявление закономерностей климатического размещения мезо-кайнозойских карбонатных осадков.

На всех трех картах (фиг. 156—158) повторяется в общем один и тот же план. От Антильского архипелага к Средиземному морю и отсюда к Малайскому архипелагу узкой полосой тянется геосинклиналь Тетис, в пределах которой карбонатные осадки разбросаны во многих местах (Вост. Альпы, Карпаты, Крым, Кавказ, М. Азия, Гималаи и т. д.), но обычными для геосинклиналей узкими и мелкими лентами, линзами. К северу от Тетиса, на платформах и герцинидах Европы и частью Сев. Америки, располагается широкая, почти сплошная полоса карбонатных пород то разрастающаяся, то сокращающаяся. В верхнеюрское время она минимальна и охватывает только Парижскую котловину и юг Русской платформы (Донбасс, частью Прикаспийскую низменность); вместе с тем сама карбонатная фация существует не все верхнеюрское время, а главным образом в оксфорде-киммеридже, меньше — в титоне. Но в верхнемело-

вую эпоху карбонатонакопление резко расширяется и существует чрезвычайно устойчиво как в Европе, так и на Северо-Американской платформе. В палеогене карбонатная полоса сокращается, причем карбонатные осадки возникают, главным образом, в верхнем эоцене (киевский ярус), а интенсивность карбонатонакопления доходит до формирования преимущественно мергелей. К югу от Тетиса, в Африке и Аравии, намечается вторая полоса платформенных карбонатных осадков; она также минимально развита в верхнеюрскую эпоху, в верхнем мелу достигает максимума и вновь несколько сокращается в палеогене. Обе карбонатных зоны в J_3, Cr_2, Pg, как видим, живут общей жизнью. Из современной географической локализации их вытекает, что в прошлом обе полосы должны были относиться к зоне тропиков и субтропиков, располагаясь частью во влажном тропическом поясе, частью в аридной зоне. Все, что мы знаем сейчас о фауне морских отложений J_3, Cr_2, Pg и о флоре синхроничных континентальных осадков, целиком отвечает этому заключению и является настолько общеизвестным, что не требует дополнительной аргументации. Стоит только, может быть, указать, что черты аридного климата действительно устанавливаются для ряда участков. Так, в титонский век гипсы и частью соли (вплоть до калийных) отлагались в Сев. Германии, на Сев. Кавказе, в Таджикистане, а также кое-где на побережье Сомали и в Чили. В верхнемеловую эпоху в разное время гипсы развивались на площади Таджикской и Ферганской депрессий и во многих местах Сев. Африки. В палеогене галогенные осадки известны в Испании, в Рейнском грабене, в Фергане и Таджикской депрессии, а также в виде обширной полосы в Иране. Таким образом, несомненно, что полосы широкого развития карбонатных пород Южн. Европы и Сев. Африки лежали не только в климате теплом, но в ряде случаев и в климате сухом, т. е. примыкали к пустынным и полупустынным континентальным площадям, что представляет для дальнейшего очень существенное обстоятельство.

Существенно иначе выглядит осадконакопление J_3, Cr_2, Pg за пределами тропической и субтропической зон. Наибольшие материалы по этому вопросу дает Северное полушарие. В верхнеюрское время на площади Русской платформы отлагаются пески и более или менее известковистые глины. Карбонат кальция присутствует в них лишь в виде более или менее заметной примеси, по большей части в органогенной форме; но карбонатные фации, как таковые, т. е. известняки, доломиты, здесь уже отсутствуют. Того же типа осадки характеризуют и морской залив в области Западно-Сибирской низменности. Что же касается осадков Полярного моря, известных в Гренландии, на Шпицбергене, Медвежьих островах, в Хатангской мульде и т. д., то они, как правило, вовсе бескарбонатны или содержат карбонаты лишь в виде раковинных остатков. В верхнемеловом море полоса меловых осадков на Русской платформе оконтуривается, как известно, с севера глинами и опоками, а в Предуральском проливе и в Зауральском (Западно-Сибирском) море, севернее Мугоджар (Аята), карбонатные фации вообще замещаются глинами. В этом Зауральском меридиональном бассейне с идеальной отчетливостью видно, как по мере перемещения с юга на север постепенно падает интенсивность карбонатонакопления вплоть до почти полного подавления его на крайнем севере (р. Сосьва). Совершенно то же повторяется и в палеогеновых морях.

К сожалению, недостаток данных мешает проследить за аналогичными изменениями в Южном полушарии; сохранившиеся клочки прибрежных отложений явно для этого недостаточны. Но после сказанного выше едва ли можно сомневаться, что и в Южном полушарии изменения карбонатонакопления с продвижением к полюсу, несомненно, были аналогичны.

Мы можем, следовательно, констатировать, что в кайнозое и мезозое климатическая локализация карбонатного процесса на поверхности Земли была принципиально такою же, что и в современный момент.

Климатическая зональность герцинского этапа в целом в настоящее время не раскрыта даже в основных чертах, что, конечно, крайне затрудняет климатический анализ герцинского карбонатного процесса. Но для отдельных частных регионов, в частности для северо-западной Евразии и США, климатическая обстановка может считаться точно установленной, а эти-то районы для нас сейчас прежде всего и интересны.

Известно, что широкий пояс верхнекаменноугольных месторождений угля паралического типа, протянувшийся от южных частей США через Англию, Францию, Донбасс, Малую Азию к Китаю, принадлежит, судя по флоре, области карбонового тропического климата (Потонье, А. Н. Криштафович). Непосредственно к северу от нее в Евразии, как это было показано недавно мною (1945,4), лежала более или менее широкая полоса аридного климата, что доказывается наличием гипса и ангидрита среди осадков Русской платформы (см. фиг. 125). В Сев. Америке к северо-западу от угленосных отложений, в штате Юта и в западной части Колорадо, к этому времени относится мощная соленосная формация Парадокс. Стало быть, и здесь севернее лежала аридная полоса. Вероятно, центральная часть огромного платформенного тела, объединявшего тогда северо-американскую, северо-антлантическую и Русскую платформы, была огромной пустынной зоной, отвечавшей северной аридной полосе. Другая (южная) аридная полоса охватывала, возможно, какую-то часть Гондваны. Если это так, то локализация мощных полей карбонатных пород на Русской платформе, Шпицбергене, в США, в Южн. Америке и в Африке окажется совершенно такой же, как в последующее время. Поля эти лежали в зоне теплого климата, тропического и субтропического, причем моря, осаждавшие карбонатные породы, примыкали к областям обширных полупустынных и пустынных континентов. Лишь частично, по северной окраине Гренландии и на земле Гринелла, известняки C_3 принадлежали, быть может, области уже умеренного климата.

Судя по наблюдениям на площади северо-западной Евразии (Страхов, 1945, 4), климатическая зональность на интересующей нас площади имела однотипный характер во всем верхнем палеозое, от девона до перми включительно. Зона аридного климата временами сужалась (C_1), временами резко расширялась (P), но основные черты пролегания ее на поверхности Земли оставались прежними. Это заключение подтверждается и в США, где в C_1 у северо-восточной оконечности Аппалачей имеются незначительные накопления гипса, а в самом конце D_3 в бассейне Миссури — мощные накопления гипса, как раз в той же части, какая и в C_3 относилась к аридной зоне. Отсюда следует, что и карбонатные толщи C_1 и D_3, расположенные почти в точности так же, как карбонатные фации C_3, принадлежат зоне теплого, а частью и аридного климата, т. е. примыкали к пустынного типа континентам. Как известно, органический мир, включенный в карбонатных породах, полностью согласуется с таким толкованием климатических условий их отложения.

Климатическая ситуация каледонского этапа представляет еще большие трудности для истолкования. Не берясь за их решение, ограничимся лишь констатацией следующего любопытного факта. Среди карбонатных толщ кембрия Сибирской платформы во многих местах (у Усолья, на юге, в среднем течении Вилюя, по северной части платформы) рассеяны то большие, то меньшие включения гипсов, ангидритов, а также и солевые пласты. То же в меньшей степени отмечается и для силура. На североамериканской платформе в шт. Нью-Йорк и соседних в конце S_2 отлагается

мощная соленосная формация (Salina-formation). На Китайской платформе солей и гипсов не констатировано, но трещины высыхания, порою псевдоморфозы по NaCl обильны. Эти факты достаточно говорят за себя. Какова бы ни была общая климатическая зональность Земли в каледонское время, площади обширного развития карбонатных пород во всяком случае располагались в климатах теплых и в значительной мере — аридных.

Таким образом, на всех этапах послеальгонкской истории Земли, то в совершенно четкой, то в более завуалированной (обрывочной) форме выступает одна и та же закономерность: образование обширных площадей карбонатных пород ограничивается исключительно областями теплых — тропических и субтропических — климатов, которые к тому же, по крайней мере частично, были аридными. Карбонатные фации при этом иногда целиком лежали в аридной зоне (кембрий + силур Сибирской платформы), чаще же частично примыкали к континентам аридной полосы.

Эта закономерность полностью воспроизводит климатическую зональность карбонатных фаций, наблюдающуюся в современную эпоху. Совпадение настолько очевидно, что никаких дополнительных разъяснений не требует.

3. Тектоническое размещение карбонатных пород по основным структурным единицам земной коры

При рассмотрении всех карт без исключения бросается в глаза и другое поразительное обстоятельство — совершенно разный характер развития карбонатных пород на платформенных участках и в геосинклинальных зонах. На платформах известняки, доломиты и мергели занимают обычно огромные по площади, сплошные участки, причем сами толщи достигают мощностей в сотни метров для ярусов, до тысячи — полутора тысяч метров для системы. В геосинклинальных зонах карбонатные породы образуют, напротив, как правило, весьма ограниченные, локальные, обычно вытянутые в длину, узкие ленты, линзы, линзочки, а порою и прямо штокообразные массы, включенные в гораздо более крупные по площади массивы терригенных пород или пород эффузивно-осадочных. Протяжение таких линз может колебаться от нескольких сот метров до нескольких десятков (иногда сотен) километров; ширина — от немногих километров до нескольких десятков метров; мощность — десятки до сотен метров. Характерно, что стратиграфический объем карбонатных линз в геосинклиналях измеряется обычно горизонтами или даже долями горизонта, реже — ярусами и совсем редко — системами. Такого рода расположение весьма ярко выступает уже в палеогене, верхнем мелу и юре, где мы видим, с одной стороны, колоссальные и очень длительно формировавшиеся карбонатные массивы на Гондване и частично (в Cr_2) на Русской платформе, с другой же, хотя и многочисленные, но сравнительно с платформами совершенно ничтожные по площади линзы, ленты карбонатных пород в геосинклинали Тетис. Только на Кавказе и кое-где в Иране площади эти приобретают более значительные размеры. Те же соотношения прекрасно видны и на всех других картах «карбонатных» эпох вплоть до силура и кембрия. Таким образом, платформы являются структурами, которые были в прошлом максимально приспособлены к обширному и длительно устойчивому развитию карбонатных фаций; в геосинклиналях

же образование их приурочивалось к весьма ограниченным (специфическим) участкам морского дна и бывало, как правило, кратковременным и скоропреходящим эпизодом.

Естественно встает вопрос: чем же обусловлена эта своеобразная тектоническая локализация карбонатных фаций? Ответ получается легко, если вспомнить основные физико-географические черты платформ и геосинклинальных зон. Платформы были, как известно, областями плоского равнинного рельефа. Водное пространство эпиконтинентального моря было лишено или почти лишено островов. Прилежащий же континент, в силу своей равнинности, давал очень мало обломочного силикатного материала и, стало быть, мало загрязнял им аутигенный карбонатный — химический или биогенный — осадок. Отсюда естественно в эпиконтинентальных морях возникали обширные поля высококарбонатных илов, давших впоследствии, после уплотнения, карбонатные платформенные толщи. В геосинклиналях же с их обилием гористых, интенсивно денудируемых, островов подача обломочного материала в море была резко повышена, и это приводило к сильному разбавлению одновременно садящихся карбонатов и к возникновению вместо карбонатных осадков обычных слабо известковых песков, глин, реже мергелей. В том же направлении действовал и вулканизм, свойственный геосинклиналям. Лишь на отдельных участках, малоостровных или вовсе безостровных, с затопленными островами, куда обломочного материала с соседних удаленных мест попадало мало, или он не пропускался подводными барьерами, накоплялись собственно карбонатные осадки. Сообразно с конфигурацией дна островного геосинклинального моря эти осадки лежат узкими и относительно небольшими линзами, лентами, почти штоками.

Таким образом, приуроченность массового накопления карбонатных пород к платформам и «избегание» ими геосинклиналей имеют в основе своей неодинаковые у этих структур возможности питания морей обломочным материалом, неодинаковые шансы «загрязнения», разбавления им одновременно накопляющегося карбонатного вещества. Это в точности тот же механизм, какой вызывает в современный момент в пределах одной и той же климатической обстановки размещение морских и озерных карбонатных фаций.

Таким образом, констатируем, что и вторая закономерность современного карбонатонакопления, нами выше отмеченная (часть вторая, глава VIII), полностью распознается в геологическом прошлом, причем определяет здесь такую существенную черту карбонатообразования, как размещение карбонатных пород по основным структурным единицам земной коры.

4. О механизме, определявшем возникновение «карбонатных эпох» в истории Земли

Знание современного карбонатонакопления помогает истолковать и механизм, который определял появление и исчезновение самих карбонатных эпох. Действительно, присматриваясь к тектонической обстановке, характеризующей карбонатные эпохи, легко заметить, что эпохи эти отвечают максимальному развитию трансгрессий моря на континенты и последующему длительно-стабильному существованию бассейнов в достигнутых максимальных границах. Эпохи регрессий, напротив, характеризуются минимальным развитием известковых фаций. На диа-

грамме (фиг. 150) эта закономерность выражена столь отчетливо, что не требует дальнейших пояснений, тем более, что в региональных историко-геологических обзорах эта закономерность уже давно и многократно отмечалась. Отчетливо выступает и другое существенное обстоятельство: максимальное накопление карбонатных пород приходится на средние отрезки каледонского, герцинского и альпийского тектонических этапов; начало и конец каждого этапа, напротив, дают минимум площадей развития карбонатного осадка. Эта закономерность прямо вытекает из связи карбонатных пород с трансгрессиями, ибо сами трансгрессии характерны для срединных частей этапов, регрессии же для их начала и конца.

В объяснении причин, вызывавших появление «карбонатных эпох» в истории континентального блока, принципиально возможны два предположения. Во-первых, можно было бы думать, что усиленное накопление высококарбонатных осадков было следствием временной усиленной садки $CaCO_3$ из воды, как это следует, например, из «теории осадочной дифференциации» Л. В. Пустовалова, точнее — из его «закона периодичности осадкообразования» (1940). Во-вторых, можно было бы, напротив, искать причины усиленного формирования карбонатных пород в ослабленном приносе разбавляющего обломочного силикатного материала, что на определенных участках земной коры в качестве «пассивного» следствия имело бы образование высококарбонатных осадков.

Несмотря на кажущуюся правдоподобность первой гипотезы, в ней имеется два мало понятных момента. Временно усиленная садка $CaCO_3$ требует предварительного накопления карбонатов в морской воде. Но как без увеличения давления CO_2 в атмосфере могло состояться это накопление карбонатов, а затем без нового понижения CO_2 могла произойти их массовая садка? и каким образом связывались эти изменения pCO_2 в атмосфере с развитием трансгрессий и регрессий? Гипотеза Л. В. Пустовалова хранит полное молчание по поводу указанных условий. Столь же неясно, почему временное усиление садки $CaCO_3$ из воды совпадает именно с концом трансгрессии и с эпохой последующего стабильного стояния возникших водоемов? Внутренняя связь между ходом химико-биологического процесса и общим ходом движений земной коры, расширяющих или сужающих водоемы, остается совершенно непонятной и кажется искусственной и надуманной.

Иначе обстоит дело со второй гипотезой.

Действительно, в эпохи трансгрессий на отдельных участках геосинклиналей происходит потопление многих островов, что вызывает на этих площадях уменьшенный принос обломочных частиц и отсюда — расширение прежде существовавших ареалов карбонатных осадков и возникновение новых. Одновременно заливаются огромные площади платформ, которые, как мы знаем, всеми своими физико-географическими особенностями «приспособлены» к малой подаче в моря обломочных частиц и к образованию карбонатных осадков. Так, палеогеографические особенности эпох трансгрессий и стабильного стояния возникших водоемов через специфику питания морей обломочным материалом неизбежно влекут за собой усиленное образование карбонатных осадков и тем самым делают их «карбонатными эпохами». Ключ к правильному истолкованию механизма явлений и в данном случае получен благодаря анализу механизма образования современных карбонатных осадков.

Итак, историко-геологический анализ открывает три основные закономерности карбонатообразования в геологическом прошлом.

1. В послеальгонкской истории Земли максимальное образование карбонатных пород имело место в эпохи крупных супраконтинентальных трансгрессий.

2. Максимально благоприятными для накопления карбонатных пород всегда были области теплого, тропического и субтропического климата, часто примыкавшие к аридным континентам.

3. Наибольшие и сплошные площадки карбонатных осадков развивались на платформах, где карбонатные фации часто оказывались и очень устойчивыми во времени.

Из этих закономерностей вторая целиком отвечает тому, что наблюдается в современности. Первая же и третья — суть не что иное, как своеобразное историко-геологическое проявление, или следствие, той же основной причины — ослабленного приноса обломочного силикатного материала, какая определяет возникновение и современных высококарбонатных осадков в морских и озерных водоемах в благоприятной климатической обстановке.

Так, две основные черты современного карбонатного процесса — влияние климата и поступления терригенного материала — констатируются и в осадконакоплении геологического прошлого. Современный процесс позволяет правильно понять ряд существенных данных по ископаемым карбонатным породам.

5. О сходстве и различиях современного и древнего карбонатного процесса

Заканчивая разбор карбонатообразования, целесообразно еще раз вернуться к основному интересовавшему нас вопросу: что́ же в современном карбонатном процессе является унаследованным от древности, общим с нею, и что́ специфически современным, новейшим?

Общая климатическая локализация карбонатного процесса; огромная роль разноса обломочного материала, т. е. геоморфологии и тектонического режима, в размещении карбонатных пород внутри зоны, климатически благоприятствующей карбонатообразованию; общий фациальный профиль карбонатных пород, т. е. основные типы карбонатонакопления — океанический (нормально морской), внутренних морей и озер влажной зоны, переходной зоны, водоемов засушливой зоны; наконец, фациальный профиль карбонатных пород нормально-морского типа — все эти особенности сложились в весьма отдаленные времена, по крайней мере с конца альгоника, унаследованы от них и в основных чертах существуют в течение всего «исторического» периода истории Земли, вплоть до современного момента. Поэтому детальный анализ их на современных осадках, на которых он может быть выполнен с большой основательностью и всесторонностью, имеет все свое значение и для древних — послеальгонкских отложений и без существенных погрешностей может быть отнесен к ним.[1] Здесь взгляд назад от современности способен открыть в прошлом такие черты и особенности, какие были бы неуловимы без сравнения с современностью.

Но резкое подавление в океанах и морях химического кальцитообразования биогенным; самый «набор» известьвыделяющих организмов; исчезновение в морях первичных доломитов и образование лишь диагенетических в широком и узком значении слова; выпадение обязательной доломитной стадии в развитии лагунного осадконакопления при их осолонении — это черты новые, постепенно развившиеся в ходе послеальгонкской истории и наиболее яркого выражения достигшие лишь в самое по-

[1] Во избежание недоразумений отмечу, что послеальгонкский период истории Земли охватывает всего 500×10^6 лет, тогда как вся история Земли — период в $3 - 4000 \times 10^6$ лет. Таким образом, древность общего современного фациального профиля карбонатных осадков относительна и охватывает от $^1/_6$ до $^1/_8$ всего периода развития Земли.

следнее время. Двигаясь назад, в глубь веков, можно видеть, как при непрерывном изменении таксономического состава организмов-карбонатообразователей биогенный процесс в целом теряет свое значение и садка $CaCO_3$ во все большей мере становится чисто-химической, пока, наконец, в глубочайшем прошлом и действительно делается единственным видом карбонатообразования. Вместе с тем, при углублении в прошлые периоды истории Земли в лагунах и морях появляются и начинают господствовать первичные доломиты.

Таким образом, в современном карбонатообразовании, как и в осадконакоплении вообще, сложно переплетаются современное, вновь возникшее, и древнее, унаследованное от глубокого прошлого.

Разобраться в этом клубке помогает лишь подробное изучение современных форм осадкообразования, а затем сопоставление их с древним осадконакоплением. Без анализа современных форм осадочного процесса, древних по происхождению, т. е. унаследованных от прошлого, никогда не удастся столь подробно и ярко представить себе прошлую седиментацию, как это возможно сделать, исходя из современности. Сама специфичность древнего осадочного процесса и его прогрессивное развитие в истории Земли наглядно выступает лишь при сопоставлении древнего и современного. Поэтому сравнительно литологический метод, базирующийся на детальном фактическом изучении современного осадкообразования и на сравнении его с древними формами осадочного процесса и старающийся выяснять специфику древнего и современного, является методом принципиально правильным, плодотворным и заслуживающим дальнейшего развития.

До настоящего времени все генетические схемы, касающиеся пород химико-биогенного класса, за очень немногими исключениями, давали решение вопроса вообще, безотносительно ко времени образования того или иного типа пород. Такими абстрагированными от времени, от истории Земли, генетическими схемами и заполнены обычно современные курсы и сводки по петрографии осадочных пород. В свете прогрессивного развития осадконакопления, вскрываемого сравнительно-литологическим методом, эти схемы не могут более признаваться удовлетворительными. Литологическая теория, стоящая на уровне современных требований, не может больше ограничиваться указанием на возможный способ образования пород вообще, а обязательно должна рассматривать этот вопрос в историческом аспекте, показывать развитие пород данного класса во времени, от древних их форм к современным, и вскрывать имевшее при этом место изменение способов (механизма) их отложения. Вместо генезиса вообще, литологическая наука должна научиться восстанавливать исторический ход образования как отдельных типов пород, так и всего осадкообразования в целом, начиная их историю от древнейших доступных уверенному анализу эпох и доводя ее до современных форм литогенеза. Быстрое и правильное решение этой существенной задачи вне сравнительно-литологических исследований, очевидно, невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

Агрессивность естественных вод. Сб. статей под ред. проф. Орлова. Иностранная техника на помощь социалистическому строительству. Хим. сер., вып. 9, ОНТИ, 1932.

Алабышев В. В. Зональность озерных отложений. Изв. Сапропел. ком., 1932, вып. 6.

Алекин О. А. 1. Гидрохимия рек СССР, ч. 2. Тр. Гос. гидролог. инст., 1948, вып. 10 (64).

Алекин О. А. 2. Общая гидрохимия. Гидро-мет. изд., 1948.

Архангельский А. Д. Верхнемеловые отложения юго-востока Европейской России. Мат. по геол. России, 1912.

Архангельский А. Д. Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных горных пород. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1927, **5**, № 3—4.

Архангельский А. Д. Результаты работ по изучению донных отложений Южного Каспия, произведенных экспедицией Института геологии и минералогии. Проблемы Волго-Каспия, т. 2. Тр. Ноябрьской сессии 1933 г. 1934.

Архангельский А. Д. и Страхов Н. М. Геологическое строение и история развития Черного моря. Изд. Акад. Наук СССР, 1938.

Бадер Ф. Ф. Изучение сухих озер Арало-Каспийской низменности. Изв. Гос. гидролог. инст., 1933, № 57—58.

Бадер Ф. Ф. 1. Гидрохимия Приаральского района оз. Джаксы-Клыч. Исследования озер СССР, 1936, вып. 7.

Бадер Ф. 2. Состав воды Аральского моря. Исследования озер СССР, вып. 7, 1936.

Балашов К. и Тамарский И. Гидрологический очерк р. Эбетем. Тр. Аркт. инст., 1938, **105**, вып. 2.

Батурин В. П. и Колоколов А. А. Танатоценозы ракушечников средней части Восточного Каспия. Доклады Акад. Наук СССР, 1940, **26**, № 2.

Бельков Г. И. Геохимические исследования соленосных отложений кунгура Ишимбаевского Приуралья. 1940.

Бирина Л. М. К петрографической характеристике Алексинской, Михайловской и Веневской толщ Окской свиты южного крыла Подмосковного бассейна и некоторые данные по западному крылу. Сб. «Петрография углей и известняков Подмосковного бассейна», 1938.

Бирина Л. М. Схема детальной стратиграфии и условий отложения пограничных слоев девона и карбона (эстрень) в Южном Подмосковье. Сов. геол., 1948, сб. 28.

Бирина Л. М. Об асимметрии эпейрогенических движений каменноугольного периода Подмосковья. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1949, **24** (2).

Блюмберг Н. Б. К вопросу об осолонении Карабугазского залива. Бюлл. Инст. галургии, 1939, № 2.

Бродская Н. Г. Карбонатообразование в Аральском море. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1949, № 6.

Бруевич С. В. Гидрохимическое обследование района Клязьмы в пределах Богородского и Орехово-Зуевского уездов. Тр. Санитарн. инст. Мосздравотд., 1928, **3**.

Бруевич С. В. Исследование вод реки Москвы в 1925—1927 гг. Тр. Санитарн. инст. им. Эрисмана, 1928, № 2, 1929, № 5.

Бруевич С. В. 1. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. Изв. Акад. Наук СССР, 1937.

Бруевич С. В. 2. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков Южного Каспия. Тр. Всес. инст. рыбн. хоз. и океаногр., 1937, **6**.

Бруевич С. В. 1. Изменения в характере осадкообразования на Каспийском море в историческое время. Доклады Акад. Наук СССР, 1946, **52**, № 8.

Бруевич С. В. 2 Карбонаты в осадках Каспийского моря. Доклады Акад. Наук СССР, 1946, **54**, № 2.
Бруевич С. В. 1. Скорость образования донных отложений в мировом океане. Тр. Инст. океанол. Акад. Наук СССР, 1949, **3**.
Бруевич С. В. 2. Скорость образования донных отложений на Каспийском море. Тр. Инст. океанол. Акад. Наук СССР, 1949, **3**.
Бруевич С. В. Гидрохимические работы Государственного океанографического института в 1927—1930 гг. Доклады 1-й сессии Гос. океаногр. инст. М., 1931.
Бруевич С. В. и Аничкова Н. И. Химия речного стока в Каспийском море. Тр. Комиссии по изучению Каспийского моря, вып. 14, 1941.
Бруевич С. В. и Белов А. И. Карбонаты кальция и магния в донных отложениях Южного Каспия. Элементы химического баланса Каспийского моря. Тр. Комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 14, 1941.
Бруевич С. В., Варфоломеева С. и Скопинцев Б. А. Суточные колебания гидрохимических факторов в речных водах. Зап. Гос. гидролог. инст., 1933, вып. 10.
Бруевич С. В. и Виноградова Е. Г. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщение 1 и 2. Гидрохим. мат., 1947, **13**.
Бруевич С. В. и Виноградова Е. Г. Осадкообразование в Каспийском море. Тр. Инст. океанол. Акад. Наук СССР, 1949, **3**.
Бруевич С. В. и Городецкая А. В. Гидрохимические работы в Мертвом Култуке и Кайдаке в августе 1934 г. Тр. Комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 1, ч. I, 1937.
Бруевич С. В. и Иванов К. И. Гидрохимия западной части Северного Каспия. 1937.
Бруевич С. В. и Федосов М. В. Гидрохимия восточной части Северного Каспия, Труды I Всес. научной рыбохоз. конференции, т. 2. Изд. ВНИРО, 1937.
Бурксер Е. С. Солоні озера та лимані Украины. Тр. физ. мат. вітд. Всеукраин. Акад. Наук, 1928, **8**, вып. 1.
Бутырин П. Н. К вопросу изучения процессов карста. ОНТИ, 1935.
Бушинский Г. И. Условия накопления сидеритов, вивианитов и бурых железняков в болотах Белоруссии. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1946, № 3, 4.
Бушинский Г. И. Структура и текстура мергельно-меловых пород и меловых кремней. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1947, № 1.
Валяшко М. Г. 1. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соленых озер. Доклады Акад. Наук СССР, 7, 1939, **22**.
Валяшко М. Г. 2. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соленых озер. Журн. прикл. хим., 1939, **12**.
Варов А. А. 1. Гидрохимические исследования в Прикамском соленосном районе летом 1927 г. Мат. по общ. и прикл. геол., вып. 106, 1928.
Варов А. А. 2. Солевой состав Верхней Камы и ее притоков. Изв. Биолог. научно-иссл. инст. и Биолог. станции при Пермск. унив., 1928, **6**, вып. 1.
Верещагин Г. Ю. Гидрохимические наблюдения в Южном Байкале летом 1926 г. Доклады Акад. Наук СССР, 1927, 327—332.
Верещагин Г. Ю. Суточный ход некоторых гидрологических элементов на Байкале и его гидрологическое значение. Тр. Байкало-лимнологической станции, вып. 2, 1932.
Визе В. Ю. и Лактионов А. Ф. Глубоководные гидрологические наблюдения. Научные результаты экспедиции на Землю Франца Иосифа летом 1929 г. Тр. Инст. по изуч. Севера, 1931.
Визе В. Ю. и Лактионов А. Ф. Глубоководные гидрологические наблюдения Арктической экспедиции на «Седове» в 1930 г. Тр. Аркт. инст., 1933.
Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохим. лабор. Акад. Наук СССР, 1935—1944, **3**, **4**, **6**.
Виталь Д. А. Современные известняково-магнезиальные конкреции и оолиты озер Кулундинской степи. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1948, № 2.
Геккер Р. Ф. Жизнь в девонском море. Изд. Акад. Наук СССР, 1935.
Геккер Р. Ф. Каратауское местонахождение фауны и флоры юрского возраста. Тр. Палеонт. инст. Акад. Наук СССР, 1948, **15**, вып. 1.
Герасимов И. П. О рельефе и соляных озерах Кулундинской степи. Кулунд. экспед. Акад. Наук СССР, ч. I. Тр. СОПС Акад. Наук СССР, сер. Сиб., 1934, вып. 8.
Герасимов И. П. Материалы к геоморфологии Кулундинской степи. Кулунд. экспед. Акад. Наук СССР, ч. 3. Тр. СОПС Акад. Наук СССР, сер. Сиб., 1935, вып. 10.
Герасимов И. П. и Иванова Е. Н. О географических типах солевого баланса и формах солеобмена в коре выветривания. Пробл. физ. геогр., 1936, вып. 3.
Герасимов И. П. и Иванова Е. Н. Процесс континентального соленакопления в почвах, породах, подземных водах и озерах Кулундинской степи. Сб. памяти акад. К. К. Гедройца, Изв. Акад. Наук СССР, 1936.

Данильченко П. Т. Материалы по гидрохимии соляных озер Черноморского бассейна. Донузлавское озеро. Тр. Крымск. научно-иссл. инст., 1932, **3**, вып. 2.
Данильченко П. Т. и Равич М. И. О щелочности природных рассолов морского происхождения. Тр. Крымск. научно-иссл. инст., 1927, **1**, вып. 2.
Данильченко П. Т. и др. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. Тр. Особ. зоол. лаб. и биол. ст. Акад. Наук СССР, сер. II, 1926, № 10.
Данильченко П. Т. и Спиро Н. С. О законе изменения коэффициента карбонатизации в мировом океане. Изв. Акад. Наук СССР, 1933.
Дацко В. Т. Органическое вещество в воде некоторых морей. Доклады Акад. Наук СССР, 1939, **24**, вып. 2.
Деменчонок С. К. Результаты химического исследования воды р. Енисея в 1938 г. Пробл. Арктики, 1941, № 6.
Дзенс-Литовский А. И. Гидрохимические условия Евпаторийской группы крымских соляных озер. 1-й Гидрогеологический съезд, сб. № 5. Минеральные воды, 1934.
Дзенс-Литовский А. И. Геологический возраст донных соляных отложений минеральных озер. Природа, 1936, № 12.
Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР, их типы и географическое размещение. Природа, 1938, № 12.
Дзенс-Литовский А. И. Зона минеральных озер СССР. Изв. Всес. геогр. общ., 1944, вып. 4.
Дзенс-Литовский А. И. и Бергман А. Г. 1. Геологическое прошлое оз. Денгиз-куль. Тр. Тадж.-Памир. экспед., 1935.
Дзенс-Литовский А. И. и Бергман А. Г. 2. Геологическое прошлое и настоящее оз. Денгиз-куль. Тр. Тадж.-Памир. экспед. за 1934—1935 гг.
Добржанская М. А. Щелочность воды Черного моря. Изв. Акад. Наук СССР, 1930.
Долгов Г. И. О неоднородности воды в реке. Рус. гидробиолог. журн., Саратов, 1926, **7**, вып. 3—4.
Драчев С. и Скопинцев Б. Гидрохимическая характеристика р. Волги на участке от г. Калинина до устья р. Дубны по данным исследований 1931—1934 гг. Гидрохим. мат., 1941, **12**.
Еременко В. Я. Вещества, сбрасываемые р. Дон в Азовское море. Гидрохимич. материалы, вып. XV, 1948.
аварицкий А. Н. Об оолитовой структуре. Тр. Мин. муз. Акад. Наук СССР, 1929, **3**.
Зайчиков Б. Д. Речной сток в море Лаптевых и Восточно-Сибирское море и количество переносимого им тепла. Тр. Аркт. инст., 1936, **36**.
Залманзон Э. С. Изменение морской воды в отложениях Каспийского моря. 1935.
Зенкевич Л. А. Фауна и биологическая продуктивность моря, т. 2. Сов. наука, 1947.
Зенькович В. П. Донные отложения Аральского моря. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1947, **22**, вып. 4.
Зильберминц В. А. и Маслов В. П. К литологии каменноугольных известняков Донецкого бассейна. Инст. прикл. мин., 1928, вып. 35.
Иванов А. П. Средне- и верхнекаменноугольные отложения Московской губернии. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1926, **6**, № 1—2.
Иванов П. Т. Опыт химического и петрографического исследования Сакской лечебной грязи по слоям. Курортное дело, 1928, № 10—11.
Иванов Е. А. Условия существования, образ жизни и история развития некоторых брахиопод среднего и верхнего карбона Подмосковной котловины. Тр. Палеонт. инст. Акад. Наук СССР, 1949, **21**.
Иванова Е. Н. Почвы и соленакопление в озерах ленточных боров. Кулунд. экспед. Акад. Наук СССР, ч. 3. Тр. СОПС Акад. Наук СССР, сер. Сиб., 1935, вып. 10.
Ивлев В. Гидрохимический очерк р. Пясины. Гидрохим. мат., 1941, 12.
Ильинский В. П. Щелочность соляных рассолов Сакского озера. Журн. хим. пром., 1928, № 7—8.
Ильинский В. П., Клебанов Г. С. и Бадер Ф. Ф. Соленое озеро Куули. Тр. Солян. лаб. Акад. Наук СССР, 1932, **3**, 31.
Исаченко Б. Л. Микробиологические исследования над грязевыми озерами. Тр. Геол. ком., нов. сер., 1927, вып. 148.
Исаченко Б. Л. Микроскопический анализ грунтов Азовского и Черного морей. Зап. Г. Г. К., 1933, **10**.
Исаченко Б. Л. Хлористые, сульфатные и содовые озера Кулундинской степи и биогенные процессы в них. Кулунд. экспед. Акад. Наук СССР, 1934, **3**.
Исаченко Б. Л. О биогенном образовании карбоната кальция. Микробиология, 1948, **17**, вып. 2.
Калиненко В. О. Бактериогенное осаждение кальция в море. Тр. Океанол. инст. Акад. Наук СССР, 1949, **3**.

Кашинский П., Губарева Е., Веселовский К. И., Лазарев К. Грязь и рапа восьми озер. Гидрохим. мат., 1931, 7.
Кленова М. В. Геология моря, Учпедгиз, 1948.
Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод. Изд. ВНИГРО, 1938.
Ковда В. А., Шаврыгин П. И., Гевельсон Т. А. Динамика щелочности в почвенных растворах при поливах. Почвоведение, 1944, № 2—3.
Колесников В. П. О закономерностях развития замкнутых бассейнов. Доклады Акад. Наук СССР, 1939, **23**, № 8.
Колоколов А. А. Биогенные элементы в осадках Северного Каспия. Сб. Землеведение. Изд. Моск. общ. испыт. природы, 1940.
Колотухина С. Е. Доломит в карбонатных породах Кольчугинской свиты южной части Кузнецкого каменноугольного бассейна. Доклады Акад. Наук СССР, 1946, **54**, № 1.
Коншин В. Д. Хемостратификация сапропелей Среднего Урала. Тр. Лаборатории сапропелевых отложений Акад. Наук СССР, т. **3**, 1949.
Коровкин И. П. 1. Режим взвешенных наносов в северо-сибирских реках. Пробл. Арктики, 1940, № 12.
Коровкин И. П. 2. Материалы по гидрологии р. Хатанги. Сев. морской путь, 1940, вып. 16.
Крепс Е. Н. О равновесии угольной кислоты в морской воде. Изв. Гос. гидрол. инст., 1930, вып. 19.
Крестовников В. Н. и Теодорович Г. И. К петрографии палеозойских отложений Южного Урала. Тр. Нефт. геол.-разв. инст., сер. А, 1938, вып. 93.
Кротов Б. П. Доломиты, их образование, условия устойчивости в земной коре и изменения. Тр. Общ. ест. при Казанск. унив., 1926, **50**, вып. 6.
Кудрин С. А. Химия сероземов. Почвоведение, 1940, № 6.
Кудряшев В. В. Основные моменты истории Каспийских озер. Тр. Косинск. биолог. станции, 1924, вып. 1.
Кузнецов С. И. и Курсанов А. Л. Некоторые данные по химизму и биологии р. Чусовой и ее притоков. Рус. гидробиолог. журн., 1927, **6**, № 1—2.
Куликов М. В. 1. О возрасте сылвенских рифов. Доклады Акад. Наук СССР, 1948, **61**, № 1.
Куликов М. В. 2. О самых молодых рифах на Урале. Доклады Акад. Наук СССР, 1948, **63**, № 4.
Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Магниевые озера Перекопской группы. Изв. Акад. Наук СССР, 1917, 137—162.
Курнаков Н. С., Кузнецов В. Т. и Дзенс-Литовский А. И. Геологические условия и физико-химическая характеристика соляных озер Крыма. Сб. «Соляные озера Крыма». Изд. Акад. Наук СССР, 1936.
Курнаков Н. С. и Черных В. В. Физико-химические исследования гидроталькита и пироаурита. Зап. Мин. общ., 1926, **55**, вып. 1.
Лактионов А. Ф. Гидрохимические условия в море Лаптевых. Пробл. Арктики, 1943, вып. 1.
Ласточкин Д. А. Очерки по палеолимнологии Урала. Тр. Лаб. сапроп. отлож., 1949, вып. 3.
Левченко В. М. О растворимости карбоната кальция. Гидрохимич. материалы, вып. XVII, 1950.
Левченко В. М. О растворимости сульфата кальция. Гидрохимич. материалы, вып. XVII, 1950.
Макаров С. З. Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. Кулунд. экспед. Акад. Наук СССР, ч. 2. Тр. СОПС, сер. Сиб., 1935, вып. 9.
Макаров С. З. и Егоров В. С. Материалы к физико-химическому исследованию северо-восточных заливов Каспийского моря по данным экспедиции Акад. Наук СССР 1935 г. Тр. Комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, 1940, вып. 3.
Макаров С. З. и Еникеев Д. Р. Предварительные итоги химического исследования северо-восточных заливов Каспийского моря Комсомолец (Мертвый Култук) и Кайдак по материалам экспедиции Акад. Наук СССР 1934 г. Тр. Комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 1, ч. I, 1937.
Максимович Г. А. Гидрохимические фации речных вод и их зональность. Изв. Всес. геогр. общ., 1942.
Маслов В. П. О распространении карбонатных водорослей в Восточной Сибири. Проблемы палеонтологии, 1937, 2—3.
Маслов В. П. Геолого-литологический очерк среднего кембрия Приангарья (Восточная Сибирь). Тр. Инст. геол. наук. Акад. Наук СССР, 1940, вып. 15.
Маслов В. П. 1. Литологические черты среднего карбона района г. Ржева и Старицы. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1945, № 3.
Маслов В. П. 2. О способах захоронения биогермов на примере артинских образований р. Сылвы. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1945, № 5.

Маслов В. П. О способах захоронения биогермов на примере артинских отложений р. Сылвы. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1946, № 5.
Материалы по гидрологии р. Анабара. Тр. Аркт. инст., 1937, **106**, вып. 3.
Материалы по озерам верховьев и водоразделов рек Мсты, Волчицы и Тверцы по данным экспедиции Лимнологической станции в Косине. 1932. Тр. Лимнологической станции в Косине. 1932. Тр. Лимнологической станции в Косине, вып. 1, 1938.
Михалевский А. А. Гидрологический очерк Карабугаза. Зап. по гидрограф., 1932, № 3.
Молчанов Л. А. Вероятная причина малой солености оз. Балхаш. Зап. Гос. гидрол. инст., 1933, **10**.
Морачевский Ю. В. Очерки по геохимии соликамских солей. Тр. Инст. галургии, 1939, вып. 19.
Морачевский Ю. В. Условия отложения осадков в Соликамском бассейне. Бюлл. Всес. инст. галургии, 1940, № 6—7.
Морачевский Ю. В. и Поленова Т. Б. Материалы к познанию толщи покрывающих соль пород Верхне-Камского месторождения. Тр. Всес. геол.-разв. упр., 1934, вып. 361.
Муратов М. В. и Котылев Н. П. Петрографическая характеристика известняков девона и карбона центральной части хребта Каратау. Тр. Моск. геол.-разв. инст., 1939, **11**.
Надсон Г. А. Микроорганизмы как геологические деятели (из работ по изучению минеральных озер). 1913.
Наливкин В. Д. Типы рифовых массивов Уфимского плато. Доклады Акад. Наук СССР, 1945, **50**.
Никитин В. П. Основные закономерности распределения жизни в Черном море. Тр. Инст. океанол. Акад. Наук СССР, 1949, **3**.
Николаев А. В. К вопросу о сульфатном речном накоплении. Тр. Казахстанской базы Акад. Наук СССР, вып. 3, 1933.
Николаев В. И. Физико-химическая характеристика озер дельты Волги и перспективы их промышленного использования. Проблемы Волго-Каспия, т. 2, 1934.
Николаев В. И. и Валяшко М. Г. Сакское озеро. Природа, 1929, № 1.
Николаев В. И. и Кузнецов Д. И. Физико-химическая соляная экспедиция на озере дельты Волги в 1932 г. Изв. Инст. физ.-хим. анал., 1935, **7**.
Никольский Г. В. Рыбы Аральского моря. Материалы к познанию фауны и флоры СССР. Изд. Моск. общ. испыт. природы, 1940.
Озеров С. А. Волга, Ока и Москва-река в качестве источников водоснабжения г. Москвы, Тр. Комиссии по изысканию новых источников водоснабжения г. Москвы, вып. 4, 1927.
Озеров С. А. Условия нахождения в растворе бикарбонатов щелочных земель и причины различной стабильности бикарбонатного состава природных вод. Санитарн. техн., 1928, № 1.
Оловянишников Г. И. Распределение карбоната кальция, карбоната магния, кремнекислоты и полуторных окислов в механических фракциях сероземов Средней Азии. Почвоведение, 1939, № 7.
Осипов С. С. К стратиграфии верхнепалеозойских отложений Уфимского плато. Пробл. сов. геол., 1933, № 4.
Осипова А. И. Осадки и бентос нижнеалайского моря в районе р. Исфары (Южная Фергана). Доклады Акад. Наук СССР, 1947, **5**, № 9.
Осипова А. И. Некоторые типы известняков механического происхождения и условия их образования. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1948, № 1.
Петров Ф. А. Гидрохимические исследования Сибирской рыбохоз. станции в 1927 г. Работы Научно-промысловой экспедиции по изучению р. Оби, 1928, **1**, вып. 6.
Православлев П. А. Протогенный немой известняк. Тр. Ленингр. общ. ест., 1923, **54**, вып. 54.
Пустовалов Л. В. Ратовкит Верхнего Поволжья. Изв. Акад. Наук СССР, 1937.
Пустовалов Л. В. Карбонатные породы. Нерудные полезные ископаемые, т. II, 1940.
Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, т. 1—2. Гостоптехиздат, 1940.
Равич М. И. Некоторые данные о влиянии грунта на состав рапы соляных озер. Тр. Крымск. научно-иссл. инст., 1927, **1**, вып. 2.
Равич М. И. и Кузнецов В. М. Иловые отложения крымских соляных озер. Сб. «Соляные озера Крыма». Изд. Акад. Наук СССР, 1936.
Радищев В. П. О колебаниях химического состава волжской воды. Работы Волжск. биолог. станц., 1926, **8**, № 4—5.
Радищев В. П. Материалы по гидрохимии озер Каспийского бассейна. I. К гидрохимии озера Эльтон. II. О горьком озере. III. К изучению Индерского озера. Работы Волжской биолог. станц., 1930, **11**, № 1.
Разумовская А. Э. Описание соленосной толщи Соликамского месторождения. Тр. Гл. геол.-разв. упр., 1931, вып. 54.
Рейнберг А. М. Материалы по гидрологии низовьев р. Лены. Тр. Аркт. инст., 1938, **103**, вып. 2.

Роде А. А. Дисперсность твердой массы почв. Почвоведение, 1938, № 2.
Розенберг Л. А. Физико-химические условия бактериального осаждения кальция. Микробиология, т. XIX, вып. 5, 1950.
Рожкова Е. В. и Соловьев Н. В. К вопросу об образовании сферолитовых и оолитовых структур. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1937, № 4.
Розанов А. Н. и Щукевич М. И. Минералогический состав лессовидных пород Средней Азии. Почвоведение, 1943, № 9—10.
Ронов Л. Б. Объемы и распространенность палеозойских пород Русской платформы и Урала. Доклады Акад. Наук СССР, 1945, **50**.
Ронов Л. Б. К вопросу о распространенности карбонатных пород. Доклады Акад. Наук СССР, 1948, **61**, № 3.
Ронов Л. Б. История осадконакопления и колебательных движений Европейской части СССР. Тр. Геофиз. инст. Акад. Наук СССР, 1949, **3** (130).
Рубенчик С. Сульфат-редуцирующие бактерии (обзор). Микробиология, 1946, **15**.
Руженцев В. Е. Основные фациальные зоны сакмарско-артинского комплекса на Южном Урале. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1948, № 1.
Рыковсков А. Е. Задачи работ по геохимии солей. Тр. I Совещания химиков Главного геолого-разведочного управления. 1931.
Рыковсков А. Е. Проблемы бессульфатности соликамских калийных месторождений. Тр. Гл. геол.-разв. упр., 1932, вып. 43.
Рыковсков А. Е. и Населенко Н. П. К вопросу о геохимии оз. Кучукского. Тр. I Совещания химиков Гл. геол.-разв. упр., 1931.
Рыковсков А. Е. и Нещадимова-Неклява Н. И. Исследование реакции Гайдингера. Тр. I Совещания химиков Гл. геол.-разв. упр. 3—12/II 1931 г.
Самбурепко И. З. Материалы по гидрологии р. Колымы. Тр. Аркт. инст., 1938, **105**, вып. 2.
Сапожников Д. Г. К литологии битуминозных среднедевонских пород Минусинской котловины. Изв. Акад. Наук СССР, 1937.
Сапожников Д. Г. Известково-доломитовый ил озера Балхаш. Доклады Акад. Наук СССР, 1942, **36**, № 4—5.
Саркисян С. Г. Петрография донных отложений залива Кайдак. Тр. Комиссии по комплексному изучению Каспийского моря, ч. 2, вып. 2, 1938.
Саркисян С. Г. Минералого-петрографическое изучение Каспийского моря. 1940.
Селиванов Л. С. О кислородном режиме р. Клязьмы и ее заводей. Зап. Болшев. биол. станц., 1930, вып. 4.
Селиванов Л. С. Материалы по гидрохимии р. Клязьмы. II. Гидрохимия кальция. Зап. Болшев. биол. станц., 1932, вып. 5—6.
Селиванов Л. С. Биогидрохимия кальция и газов. Зап. Болшев. биол. станц., 1935, вып. 7—8.
Селиванов Л. С. Газовые равновесия природных евтрофных пресноводных водоемов. Зап. Болшев. биол. станц., 1936, вып. 9.
Селиванов Л. С. 1. Материалы по гидрохимии и гидрографии р. Клязьмы. Зап. Болшев. биол. станц., 1937, вып. 10.
Селиванов Л. С. 2. О составе мути Карабугазского залива. Доклады Акад. Наук СССР, 1937, **16**, № 9.
Селиванов Л. С. и Воловиковская Е. И. О составе илов и иловых вод р. Клязьмы. Зап. Болшев. биол. станц., 1939, вып. 11.
Семихатова С. В. Некоторые черты геологической истории района Арчединско-Донских поднятий. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1949, № 3.
Симаков В. Полевые почвенно-химические исследования района рр. Кети и Тыма в связи с явлением замора. Работа научно-промысловой экспедиции по изучению р. Оби, 1927, **1**, вып. 3.
Симанчук А. О. Гидрохимическая характеристика рр. Лены и Эбетем. Тр. Аркт. инст., 1938, вып. 105.
Скопинцев Б. Подледный зимний гидрохимический режим р. Волги и некоторых рек Волжского бассейна. Гидрохим. мат., 1941, **12**.
Скопинцев Б. и Драчев С. Гидрохимическая характеристика рр. Дубны, Сестры, Яхромы, Икши, Волгуши по данным исследований 1932—1933 гг. Гидрохим. мат., 1941, **12**.
Смирнов Н. Н Петрографические исследования в подмосковном карбоне. Тр. Инст. мин., петр. и кристал., 1930, вып. 9.
Соболев В. Г. Химическое исследование воды р. Сев. Донец за летний период 1925 г. и общие годовые результаты химического обследования. Тр. Комиссии по санитарно-биологическому обследованию р. Северного Донца, 1928, вып. 2.
Степанов Б. И. и Николаев В. И. Годичные циклы корневых соляных озер. Изв. Акад. Наук СССР, сер. хим., 1938, вып. 5—6.
Страхов Н. М. Доманиковая фация Южного Урала. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1939, вып. 16.
Страхов Н. М. 1. Доломитовые осадки оз. Балхаш и их значение для познания процессов доломитообразования. Сов. геол., 1945, № 4.

Страхов Н. М. 2. О значении современных озерных и лагунных водоемов для познания процессов осадкообразования. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1945, № 1.
Страхов Н. М. 3. О сравнительно-литологическом направлении и его ближайших задачах. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1945, № 2—3.
Страхов Н. М. 4. Климатическая зональность верхнего палеозоя на северо-западе Евразии. Сов. геол., 1945, № 6.
Страхов Н. М. Историко-геологические типы осадконакопления. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1946, № 2.
Страхов Н. М. 1. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1947, вып. 73.
Страхов Н. М. 2. О карбонатном режиме рек. Сов. геол., 1947, № 18.
Страхов Н. М. 3. Очерки геологии кунгура Ишимбаевского нефтеносного района, ч. 1. Стратиграфия и тектоника. Изд. Моск. общ. испыт. природы, 1947.
Страхов Н. М. 4. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. 1. Черное море. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1947, № 3.
Страхов Н. М. 5. Карбонаты в осадках современных лагун и их значение для проблемы карбонатообразования. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1947, № 2.
Страхов Н. М. 1. Об истинной роли бактерий в образовании карбонатных пород. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1948, № 3
Страхов Н. М. 2. Основы исторической геологии, ч. I—II, Госгеолиздат, 1948.
Страхов Н. М. О периодичности и необратимой эволюции осадконакопления в истории Земли. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1949, № 6.
Страхов Н. М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. II. Каспийское море. Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1950, № 1.
Страхов Н. М. и Осипов С. С. Битуминозные породы р. Юрезани. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1935, № 1.
Страхов Н. М. и Цветков А. И. О магнезите и его генезисе в осадочных породах. Зап. Мин. общ., сер. 2, 1944, **73**, вып. 4.
Страхов Н. М. и Цветков А. И. О парагенезисе карбонатных минералов в отложениях соленых лагунных водоемов. Литологический сборник, Моск. общ. испыт. природы, 1945.
Строганов Н. С. Физико-химические исследования вод бассейна р. Вахи. Работы научно-промысловой экспедиции по изучению р. Оби и ее бассейна, т. 2, вып. 4, 1930.
Татарский В. Б. К вопросу о происхождении доломита. Зап. Мин. общ., 1937, **66**, № 4.
Татарский В. Б. Литология нефтеносных карбонатных пород Средней Азии и происхождение нефтеносных доломитов. ГОНТИ, 1939.
Теодорович Г. И. О происхождении сутуро-стилолитовых поверхностей. Доклады Акад. Наук СССР, 1945, **50**.
Теодорович Г. И. 1. О структурной классификации карбонатных и кремнистых пород. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1948, № 4.
Теодорович Г. И. 2. Типы и миграция сакмарско-артинских фаций Татарии, Западной Башкирии и прилегающих районов. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1948, № 1.
Теодорович Г. И. Карбонатные фации нижней перми—верхнего карбона Урало-Волжской области. Мат. к познанию геол. строения СССР, нов. сер., 1949, вып. 13 (17).
Титов Е. М. О химическом составе золы уральских сапропелей и к вопросу об образовании известковистых сапропелей. Тр. Лаборатории сапроп. отложений Акад. Наук СССР, т. 3, 1949.
Толстихина М. М. О некоторых рифовых образованиях в верхне-каменноугольных отложениях Уфимского плато. Изв. Всес. геол.-разв. об., 1932, вып. 93.
Толстихина М. М. Каменноугольные отложения центральной части Уфимского плато. Тр. ЦНИГРИ, 1935, вып. 65.
Толстихина М. М. Геологическая карта Нижнеюрезанского района. Тр. ЦНИГРИ, вып. 68.
Трифонов А. О неоднородности воды р. Камы ниже устья р. Чусовой. Изв. Биолог. научно-иссл. инст. и Биолог. станц. при Пермск. гос. унив., 1926, **6**, вып. 6.
Трифонов А. Некоторые данные по гидрохимии бассейна Верхней Камы. Изв. Биолог. научно-иссл. инст. и Биолог. станц. при Пермск. гос. унив., 1927, **5**, вып. 3—4.
Уклонский А. С. К вопросу о суточных колебаниях химического состава воды в открытых водоемах. Среднеазиатск. район. Геол.-разв. упр., 1930, бюлл. № 2.
Фейгельсон И. Б. Гидрохимия оз. Эльтон. Тр. Всес. инст. галургии, вып. 16, 1931 (Проблемы оз. Эльтон, ч. 2).
Фейгельсон И. Б., Бефорт Е. И. и Ларина А. П. О составе вод рек, питающих оз. Эльтон, и их опресняющем влиянии на озеро. Тр. Центр. научно-иссл. станции по геохимии солей, 1936, вып. 1.

Филиппова М. Ф. Петрографическая характеристика и условия образования юрских пород хребта Кара-тау. Палеонт. инст. Акад. Наук СССР, 1948, **15**, вып. 1.
Хворова И. В. Батиальные осадки среди сакмарских и артинских отложений в Башкирском Приуралье. Доклады Акад. Наук СССР, 1947, **57**, № 9.
Хворова И. В. Литогенетический очерк среднекаменноугольных отложений Касимовского района Рязанской области. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1948, **23** (4).
Хворова И. В. Об эоловом происхождении некоторых известняков из среднего карбона Московской синеклизы. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, 1949, **24** (2).
Хмызников П. К. Гидрология бассейна р. Яны. Изд. Главсевморпуть, 1934.
Цинзерлинг В. В. Орошение по Аму-Дарье. М., 1927.
Швецов М. С. Результаты изучения карбоновой части Московской и Цнинской скважин Бюро палеозоя. Сов. геол., 1945, № 7.
Швецов М. С. Петрография осадочных пород. Изд. 2-е. Госгеолиздат, 1948.
Швецов М. С. и Бирина Л. М. К вопросу о петрографии и происхождении окских известняков района Михайлов — Алексин. М.—Л., Гл. ред. геол.-разв. и геодез. литер., 1935.
Шептицкий Г. А. Материалы по гидрологии и гидрохимии р. Днепра у г. Херсона. Тр. Гос. ихтиол. опытн. станц., 1928, **3**, вып. 2.
Шлезингер Н. А. и Самчинский А. П. Окислительные и восстановительные процессы в грязи оз. Эльтона. Тр. Центр. научно-исслед. станции по геохимии солей, 1936, вып. 1.
Шлезингер Н. А. и Фейгельсон И. Б. К геохимии Эльтонского озера. Тр. Центр. научно-исслед. станции по геохимии солей, 1936, вып. 1.
Шостакович В. Б. Слоистые отложения и некоторые вопросы геологии. Изв. Всес. геогр. общ., 1941, № 3.
Щукарев С. А. и Толмачев П. А. Коллоидно-химическая теория соляных озер. I. Метаморфизация соляных озер при взаимодействии их с коллоидами ила. Журн. Рус. хим. общ., 1930, **62**.
Юданов И. Г. К познанию замора р. Оби. Тр. Сиб. научн.-рыбохоз. станц., 1929, **4**, вып. 3.
Эпштейн В. В. О метаморфизации материковых минеральных озер. Гидрохим. мат., 1940, **11**.
Andrée K. Geologie des Meeresbodens. Leipzig, 1920.
Baier C. K. Die Bedeutung der Bacterien für Kalktransport in den Gewässer. Geologie der Meere- und Binnengewässer, Bd. I, 1937.
Bäckstrom. Ueber die Affinität der Calzit-Aragonit Umwandlung. Zs. phys. Chem., 1921, **97**.
Bär O. Beitrag zur Thema Dolomitenenstehung. Cbl. Min., 1932, A.
Bavendamm W. Die microbiologische Kalkfallung in der tropischen See. Arch. Min., 1932, **3**.
Black M. The algal sediments of Andros Island, Bahamas, Phil. Trans. Roy. Soc. London, **222**, B.
Black M. Precipitation of calcium carbonate on the Great Bahama Bank. Geol. Mag., 1933, **70**, 455—465.
Blatchley W. a. Ashley C. The lakes of Northern Indiana and their associated marl deposits. Ann. Rep. Ind. Dep. Geol. a. Nat. Res., 1901, **25**.
Bramlette M. a. Bradly W. Geology and biology of North-Atlantic Deep Sea, part I, U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1940, 196, A.
Buch K., Harvey H. W., Wettenberg a. Grippenberg St. Ueber das Kohlensauresystem im Meerwasser. Rapp. et Proc. Verbeaux Cons. Intern., 1932, **79**.
Caillère S. 1. Contribution à l'étude de la Hydromagnesites et de quelques autres hydrocarbonates magnesiens (l'hydrogiobertites, l'hydrodolomite et giorgiosite). Bull. Soc. Franç. Min., 1943, **66**, 55.
Caillère S. 2. Sur les caractères specifiques d'une groupe des hydrocarbonates magnesiens. Bull. Soc. Franç. Min., 1943, **66**, 494.
Cameron F. K., Bell J. M. a. Robinson W. The solubility of certain salts present in alkali soils. Journ. Phys. Chem., 1907, **11**.
Cameron F. K. a. Robinson W. O. The solubility of calcium carbonate in aqueous solutions of potassium chloride and potassium sulphate at 25°. Journ. Phys. Chem., 1907, **11**.
Cameron F. K. a. Seidell A. Solubility of calcium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes in equilibrium with atmospheric air. Journ. Phys. Chem., 1902, **6**.
Cameron F. K. a. Seidell A. The solubility of magnesium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes. Journ. Phys. Chem., 1903, **7**.
Clarke F. M. The Data of Geochemistry. 5th ed. U. S. Geol. Surv., 1924, Bull. № 770.
Collet L. Les lacs. 1925.
Cornelliuss, Hurblut a. Harvard Ir. Artinit from Luning, Nevada. Amer. Min., **1946**, 31, № 7 a. 8.

Correns K. Die Sedimente des Aquatorialen Atlantischen Ozeans. Wiss. Ergebn. dtsch. Atlant. Exped. «Meteor», Bd. 3, Teil 3, 1935.
Daly R. A. First calcareous fossils and evolution of limestone. Bull. Geol. Soc. Amer., 1909, **20**.
Davis Ch. 1. A remarcable marl Lake. Journ. Geol., 1900, 8.
Davis Ch. 2. A contribution to the natural history of marl. Journ. Geol, 1900, 8.
Davis Ch. A second contribution to the natural history of marl. Journ. Geol., 1901, **9**.
Doelther C. Handbuch der Mineralchemie, 1. 1912.
Drew H. On the precipitation of calcium carbonate on the see by marine Bacteria. Journ. marine biol. Assoc. United Kingdom, ser. 5, 1913, **9**, № 4.
Eardley A. Sediments of Great Salt Lake. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1938, **22**.
Frear G. L. a. Johnston F. The solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°C. Journ. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**.
Gale H. Late developments of magnesit deposits in California and Nevada. U. S. Geol. Surv. Bull., 1914, № 540.
Gessner F. Die Planktonproduction der Brackwässer in ihrer Beziehung zur Production der offenen See. Abh. Intern. Verein. f. theor. u. angew. Limnol., 1933, **6**.
Grippenberg S. A study of sediments of North Baltic and adjoining Seas. Fennia, 1934, **60**, part 3.
Heim A. Ueber submarine Denudation und chemische Sedimente. Geol. Rdsch., 1924, **15**.
Hummel K. Ueber Sedimentbildung im Boden See. Geol. Arch., 1923, **2**.
Irving L. The precipitation of calcium and magnesium from sea water. Journ. marine biol. Assoc. United Kingdom, 1925, **14**, 441.
Johnston J. The solubility product constant of calcium and magnesium carbonates. Journ. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**.
Johnston S., Merwin H. a. Williamson E. The several forms of calcium carbonate. Amer. Journ. Sci., 1916, **41**.
Johnston J. a. Williamson E. D. 1. The role of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate Journ Geol., 1916, **24**.
Johnston J. a. Williamson E. 2. The complete solubility curve of calcium carbonate. Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, **38**.
Kindle E. The bottom deposits of Lake Ontario. Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV, 1925.
Kindle E. The role of thermal stratification in lacustrine sedimentation. Trans. Roy. Soc., 1927, **21**, 1.
Kindle E. A Comparative study of different types of thermal stratification in Lakes and their influence on the formation of marl. Journ. Geol., 1929, **37**.
Kläbn H. Die Bedeutung geochemischer Vorgänge für die Bildung vadosischer Süsswasserkalke. Jb. Preuss. Geol., 1924, **45**.
Kläbn H. Die Entstehung der Kalke in Süsswassern und Meeren. Zs. Dtsch. Geol. Ges., 1925, **77**.
Kläbn H. Vergleichende paläolimnologische Sedimentpetrographische und tektonische Untersuchungen an miozänen Seen der Schwabischen Alb. N. Jb. Min. etc., 1926, B.-B. **55**.
Kläbn H. Die Genese lakustrer Dolomite und Kieselausscheidungen (Fall Garbenteich bei Giessen) und ihre Uebertragung auf die Entstehung mariner Dolomite und Kieselausscheidungen. N. Jb. Min., 1928, B.-B. **61**.
Kline W. D. The solubility of magnesium carbonate (nesquehonite) in water at 25° and pressures carbon dioxide up to one atmosphere. Journ. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**.
Leitmeier H. Zur Kenntnis der Karbonate. N. Jb. Min., 1916, B.-B. **15**.
Linck G. Die Bildung der Oolithe und Rogensteine. N. Jb. Min., 1903, B.-B. **16**.
Linck G. Die Entstehung des Dolomites Monatsber. Dtsch. Geol. Ges., 1909, № 5.
Linck. Bildung des Dolomite und Dolomitisierung. Chem. d. Erde, 1937, **41**.
Longwell C. Geology of the Muddy Mountains, Nevada. U. S. Geol. Surw., 1928, Bull. № 798.
Lundbeck J. Die Bodentierwelt norddeutscher Seen. Arch. Hydrobiol., 1926, Suppl. Bd.
Lundbeck J. Die «Schalensone» der Norddeutschen Seen. Jb. Preuss. Geol. Landesanst., 1929, **49**, 11.
undquist G. Bodenablagerungen und Entwickelungstypen der Seen. Die Binnengewasser, 1927, **11**.
Mawson D. Some South Australian algal limestone in process of formation. Quart. Journ. Geol. Soc., 1929, **85**.
Mitchell A. E. Studies on the dolomite system. Journ. the Chem. Soc., 1923, **123—124**.

Molisch H. Ueber Kalkbakterien und andere kalkfällende Pilze. Zbl., B, 1925, **11**, 65.
Nadson G. A. Beitrag zur Kenntnis der bakteriogenen Kalkablagerungen. Arch. Hydrobiol, 1928, **19**.
Naumann E. 1. Einführung in der regionalen Limnologie. Die Binnengewasser, 1932, **9**.
Naumann E. 2. Grungzüge der regionalen Limnologie. 1932.
Passarge S. Die Kalkschlammablagerungen in den Seen von Lychen, Uckermark. Jb. Preuss. Geol. Aust., 1904, **22**.
Pfaff E. Ueber Dolomit und seine Entstehung. Neues Jb. Geol., Min. etc., 1894, **23**, H. 3.
Philippi E. Ueber Dolomitbildung und chemische Ausscheidung von Kalk in heutigen Meeren. Neues Jh., 1907, Min. Festband.
Pia J. 1. Kohlensäure und Kalk. Die Binnengesser, 1933, **18**.
Pia J. 2. Die rezenten Kalkstein. Min. u. Petr. Mitt., 1933, Erg. Bd., № 1.
Pia J. 3. Die Kalkbildung durch Pflanzen. Beiheft. Boton. Zbl., 1933, **52** A.
Pia J. 4. Die Kalkbildung durch Tiere. Paläont. Zs., 1933, **15**.
Piggot C. a. Urry D. Time relations in ocean sediments. Bull. Geol. Soc. Amer., 1942, № 8.
Pringsheim N. Ueber die Entstehung der Kalkincrustationen an Süsswasserpflanzen. Jb. f. Wiss. Botaminherausg. von. Pringsheim, 1888, **19**.
Revell R. Physicochemical factor affecting the solubility of calcium carbonate in sea water. Journ. Sedim. Petrol., 1934, **4**.
Rubey W. a. Callaghan. Magnesite and brucite. U. S. Geol. Surv., 1936, Buil. № 871.
Ruttner F. Hydrographische und hydrochemische Beobachtungen auf Java, Sumatra, Bali. Arch. Hydrobiol., 1931, Suppl. Bd.
Schott W. Die Foraminiferen in den äquatorialen Theil des Atlantischen Ozeans. Wiss. Ergebn. dtsch. Atlant. Exped. «Meteor», Bd. 3, Teil 3, H. 3, 1935.
Shäpercleaux W. Die ortliche Schvankungen der Alkalinität und des pH's, ihre Ursachen, ihre Beziehungen zueinander und ihre Bedeutung. Zs. Fischerei, 1926, **24**.
Shepard F. The sediments of continental shelves. Bull. Geol. Soc. Amer., 1932, № 3—4.
Skeats E. The chemical composition of limestones from upraised coral islands, with notes on their microscopical structure. Bull. Mus. of comparative zool. at Harvard College, 1903, **42**.
The Snellins Expedition. Volv. Geological results. Sext 1. Composition and distribution of samples by Ir. G. A. Nleb. 1943.
Spangenberg. Die kunstliche Darstellung des Dolomits. Zs. Krist., 1913, **52**, 529—567.
Springer U. Ueber die Ausfülling des Kalziumkarbonates in kolloidaler Form bei Gegenwart von Kieselsäuresolan. Geogn. Jahreshefte, 1926, **39**.
Stankowič S. Sur les particularités limnologiques des lacs egéens. Abh. der Intern. Verein. für theor. u. angew. Limnol., 1931, **5**.
Steidtmann E. Evolution of limestone and dolomite. Journ. Geol., 1911, **19**.
Sverdrup H. U., Johnston M. a. Fleming. The oceans, their physics, chemistry and general biology. 1942.
Tarr W. A Is the chalk a chemical deposite? Geol. Mag., 1925, **62**.
Thiel G. A correlation of marl beds with types of glacial deposits. Journ. Geol., 1930, **38**.
Thorp E. M. Descriptions of deep-Sea bottom samples from the Western North Atlantic and the Carribean Sea. Bull. Scripps Inst. Oceanogr., Techn., Ser., 1931, **3**, part 1.
Thorp E. M. Calcareous shallow-water marine deposits of Florida and the Bahamas. Papers from Tortugas Labor. Carnegie Inst., 1935, **29**.
Thorp E. M. The sediments of Pearl and Hermes Reef. Journ. Sedim. Petrol., 1936, **6**, № 2.
Trask P. Origin and environment of source beds of petroleum. 1932.
Trask P. Proportion of organic matter converted into oil in Santa Fe, Springs field, California. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1936, № 3.
Trask P. Relation of salinity to the calcium carbonate content of marine sediments. Geol. Surv. U. S., 1937.
Trask P. Recent marine deposits. A. symposium, 1939.
Twenhofel. W. Principles of sedimentation. 1939.
Udluft H. Die Genesis des flachenfeftverbreiteten Dolomite des Mitteldevonischen Massenkalkes. Jb. Preuss. Geol. Landesanst., 1929, **50**, 396—436.
Van Tuyl E. M. The origine of dolomite. Iowa Geol. Surv., 1914, Bull. № 25.
Vaughan J. W. Chemical and organic deposits of the sea. Bull. Geol. Soc. Amer., 1917, **28**.

Vaughan J. W. Oceanography in its relation to other earth sciences. Journ. Wash. Assoc. Sci., 1924, **14**.
Vaughan J. W. Modern marine sediments and sedimentary processes. Rep. Com. Sedim., 1926.
Wallace R. Recent work on dolomitisation. Nat. Res. Counc., Rep. Com. Sedim., 1927.
Wattenberg H. Kalzium Carbonat und Kohlensauregehalt des Meereswassers. Wissensch. Ergebnisse der Meteorexpedit. 1925—1927, Bd. 8, 1933.
Wattenberg H. Köhlensaure und Kalcium-carbonat im Meere. Fortschr. Min. etc., 1936, **20**, 2.
Wattenberg H. Die Bedeutung anorganischen Faktoren bei der Ablagerung von Kalziumcarbonate im Meere. Geologie der Meere und Binnengewasser, Bd. I, 1937.
Wattenberg H. u. Timmermann E. Ueber die Sattigung des Seewassers an $CaCO_3$ und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten. Ann. Hydrogr. usw., 1936, **64**, 23—31.
Wattenberg H. u. Timmermann E. Die Löslichkeit von Magnesiumkarbonat und Strontiumkarbonat in Seewasser. Kieler Meerforschung, 1937, **11**, H. 1.
Well R. The solubility of calcite in water in contact with the atmosphere and its variation with temperature. Journ. Nat. Acad. Sci. Washington, 1915, **5**.
Williamson F. a. Mc Coy E. On role of microorganisms in the praecipitation of Calcium carbonate in the deposits of fresh Water lakes. Journ. Sedim. Petrol., 1934, № 3.
Windt J. u. Behrwerth. F. Untersuchungen von Grundproben des ostlichen Mittelmeeres (Gesammelt auf der I, III u. IV Reise von Schiff «Pola» in den Jahren 1890, 1892 u. 1893). Denkschrift der math.-naturw. Klasse Akad. Wiss. Wien, 1904, **74**.
Wortingston E. W. Observation on the temperature, H-ion concentration and others physical conditions of the Victoria and Albert-Nyanzas. Intern. Rev. d. gesammten Hydrobiol. u. Hydrogr., 1930, **24**.
Yoshimura S. Calcium in solution in the lake waters of Japan. Japan Journ. Geol. a. Geogr., 1932, **10**.
Zobell E. Marine microbiology. 1946.
Zobell E. a. Anderson C. Vertical distribution of Bacteria in marine sediments. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1936, № 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 1

Часть первая

Физико-химические и биологические предпосылки образования известководоломитовых осадков

Глава I. Свойства водных растворов CO_2, $CaCO_3$ и $MgCO_3$ 3

1. Растворение CO_2 в воде и процессы, при этом происходящие.— 2. Растворимость $CaCO_3$ в дестиллированной воде, лишенной CO_2.—3. Растворимость $CaCO_3$ в воде, содержащей CO_2, и процессы, происходящие при растворении.—4. Растворимость $CaCO_3$ в растворах отдельных солей.—5. Правило растворимости $CaCO_3$ в сложных растворах солей.—6. О некоторых деталях карбонатных равновесий $CaCO_3$ в растворах солей.—7. Об особенностях водных растворов $MgCO_3$. — 8. Об опытах получения доломита непосредственным осаждением из растворов $CaCO_3$ и $MgCO_3$.—9. О некоторых общих свойствах водных растворов карбонатов Ca и Mg.

Глава II. Влияние «живого вещества» на природные карбонатные равновесия . . 52

1. О влиянии растений на водные карбонатные равновесия.—2. О влиянии животных на карбонатные равновесия природных вод.—3. О влиянии бактерий на карбонатные равновесия в природных водах.—4. «Ведущие» факторы карбонатных равновесий у разных типов природных вод.

Часть вторая

Известково-доломитовые фации современных водоемов

Глава I. Питание карбонатным материалом современных морей и озер . . . 88

1. О показателях карбонатного режима рек.—2. Карбонатный режим р. Волги и ее географических аналогов.— 3. Карбонатный режим р. Оби и других северных рек.—4. Карбонатный режим рек тропического влажного климата.—5. Об особенностях карбонатного питания водоемов разного физико-географического типа.

Глава II. Карбонатонакопление в океанических бассейнах (на примере Атлантического океана) 107

1. Карбонатный режим и возможности карбонатообразования у современных океанических бассейнов.—2. Морфологические и генетические типы карбонатов в осадках океанов (на примере Атлантического океана).— 3. О доломите в составе осадков Атлантического океана.— 4. К вопросу о происхождении доломита в осадках океанических водоемов.— 5. Распределение процентных концентраций карбонатов в океанических осадках и факторы, его контролирующие (на примере Атлантического океана).—6. О колебаниях интенсивности карбонатообразования в Атлантическом океане в недавнем геологическом прошлом.

Глава III. Карбонатонакопление в континентальных водоемах влажных зон . . 154

1. Карбонатообразование в опресненных внутриконтинентальных морях и заливах влажных зон и в озерах с мягкой водой.—2. Гидрохимические и гидробиологические условия карбонатного процесса в озерах с жесткой водой.— 3. Морфологические и генетические типы карбонатов в озерах с

жесткой водой.—4. Распределение карбонатов в осадках озер с жесткой водой.—5. Об абсолютной интенсивности карбонатообразования в озерах влажной зоны.— 6. О размещении озер с жесткой водой внутри зоны влажного климата.—7. Следы недавних изменений карбонатонакопления в озерах умеренной зоны Северного полушария.

Глава IV. Карбонатообразование в слабоминерализованных водоемах засушливой зоны СССР 175

1. Гидрохимические и гидробиологические условия карбонатного процесса в Черном, Каспийском и Аральском морях и в озере Балхаш.— 2. Морфологические и генетические типы карбонатов в осадках морей и озер засушливой зоны.—3. Карбонатные парагенезисы в осадках слабоминерализованных водоемов засушливой зоны.—4. Абсолютная интенсивность карбонатонакопления в водоемах аридной зоны и роль в нем разных генетических типов карбонатов. Опыт карбонатного седиментационного баланса.—5. Распределение абсолютных масс и процентных концентраций $CaCO_3$ в Черном море.—6. Распределение карбонатов в Аральском море.— 7. Распределение карбонатов в Каспийском море.—8. Распределение карбонатов в оз. Балхаш.—9. О специфических особенностях карбонатообразования в слабоминерализованных водоемах засушливой зоны.

Глава V. Изменения карбонатного процесса при осолонении содовых озер (засушливая зона). 212

1. Эволюция карбонатного режима воды при осолонении водоемов содового типа.—2. Карбонатный парагенезис в осадках озер Танатарской группы.— 3. Параллели из других содовых озер.—4. О двойных солях — гейлюсите и нортупите — в осадках содовых озер.— 5. О факторах, определяющих размещение содовых водоемов в пределах засушливой зоны.

Глава VI. Изменения карбонатного процесса при осолонении водоемов углемагниевого класса (засушливая зона) 237

1. Эволюция карбонатного режима воды углемагниевых озер при их осолонении.— 2. Карбонатные парагенезисы при начальных степенях осолонения озер углемагниевого типа.—3. Карбонатообразование на средних степенях осолонения озер углемагниевого типа.—4. Карбонатообразование на высоких степенях осолонения озер углемагниевого типа.—5. Общая схема карбонатообразования при осолонении озер углемагниевого типа. К вопросу о генезисе магнезиальных карбонатов.—7. К вопросу о размещении углемагниевых водоемов на площади засушливой зоны.

Глава VII. Изменения карбонатного процесса при осолонении водоемов углекальциевого класса (засушливая зона) 256

1. Эволюция карбонатного режима воды углекальциевых водоемов по мере их осолонения. –2. Эволюция карбонатных парагенезисов при осолонении лагун и озер углекальциевого типа.—3. К вопросу о механизме образования магнезиальных карбонатов в водоемах углекальциевого типа.— 4. О размещении осолоняющихся водоемов углекальциевого типа в пределах засушливой зоны.

Глава VIII. Общая схема карбонатообразования в современных морских и озерных водоемах 274

1. Климатическая зональность карбонатного процесса.— 2. О влиянии тектонического режима на возникновение в водоемах высококарбонатных осадков.— 3. Влияние физико-географических и гидрохимических особенностей водоемов на характер их карбонатообразования и на состав карбонатных парагенезисов.— 4. О влиянии литологического состава водосборной площади водоемов на их карбонатонакопление.

Часть третья

Опыт сравнения процессов карбонатонакопления в современных и древних водоемах

Глава I. Карбонатные морские формации геологического прошлого и условия их образования 286

1. Основные фациальные типы карбонатных накоплений в древние эпохи.— 2. Известково-доломитная формация карбона Русской платформы и ее аналоги.— 3. Формация писчего мела Русской платформы и ее аналоги.— 4. Карбонатная формация южной части Предуральского прогиба и ее аналоги.—5. Карбонатные формации геосинклинальных зон.—6. Сравнение карбонатообразования в современных и древних морях. Следы эволюции карбонатного процесса в истории Земли.

Глава II. Карбонатонакопление в осолоняющихся лагунах геологического прошлого 322

1. Строение и условия образования галогенной формации кунгура Башкирского Приуралья.— 2. Формы нахождения, массы и минералогический состав карбонатов в различных фациях соленой Ишимбаевской лагуны.— 3. Параллели из области карбонатообразования в кунгурских галогенных толщах вне территории Башкирского Приуралья.—4. Опыт генетического истолкования карбонатных парагенезисов в кунгурских лагунах Башкирского Приуралья. — 5. О судьбе лагунного доломитообразования в послепалеозойской истории Земли.—6. Об интенсивности и общем характере карбонатонакопления в континентальных водоемах геологического прошлого сравнительно с морскими.

Глава III. Об основных историко-геологических закономерностях карбонатонакопления в геологическом прошлом 348

1. Стратиграфическое распределение карбонатных пород.—2. Климатическое размещение карбонатных пород в «карбонатные эпохи» —3. Тектоническое размещение карбонатных пород по основным структурным единицам земной коры.—4. О механизме, определявшем возникновение «карбонатных эпох» в истории Земли.— 5. О сходстве и различиях современного и древнего карбонатного процесса. Литература 358

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ СРЕДНЕ- И ВЕРХНЕКЕМБРИЙСКОЙ ЭПОХ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

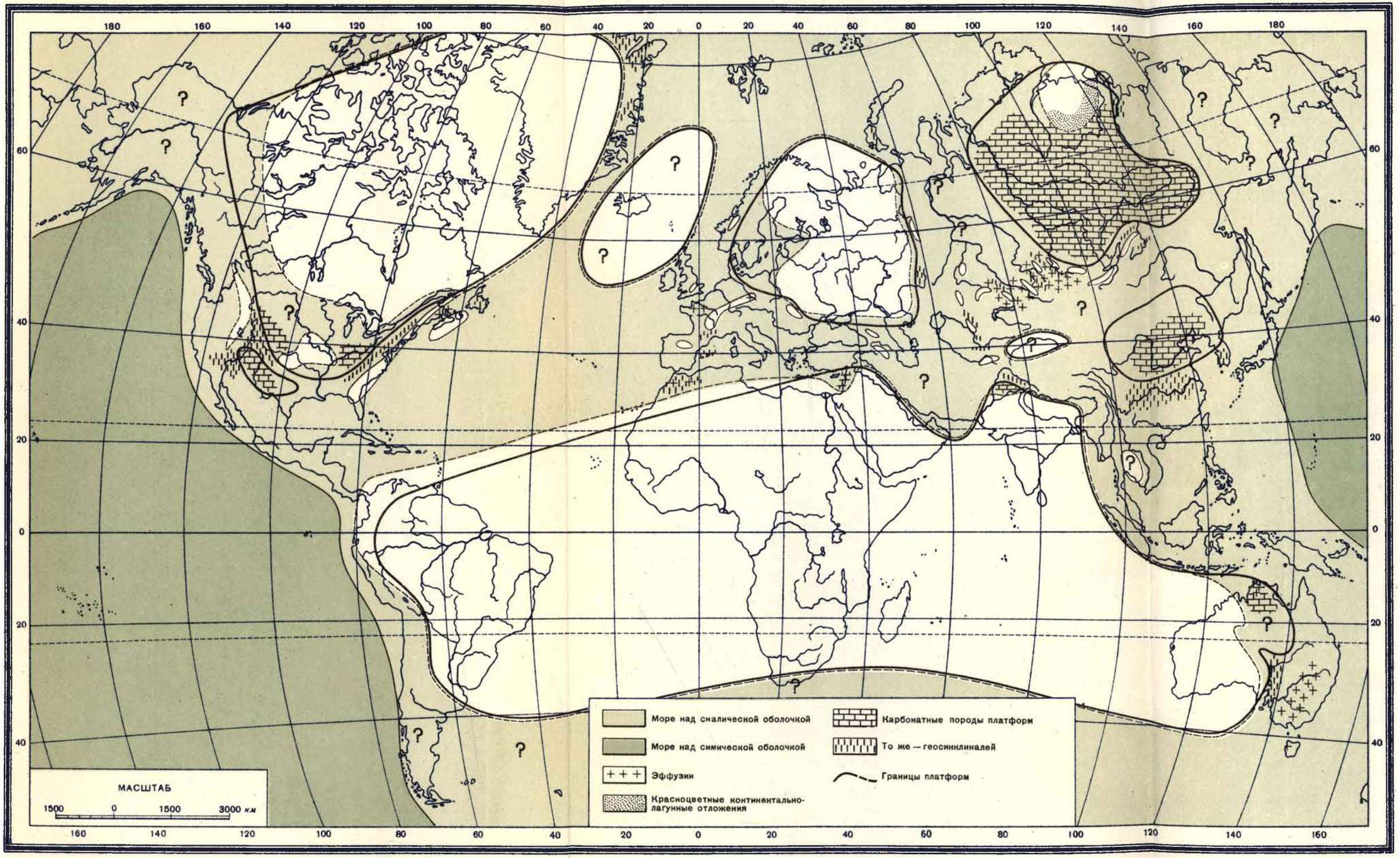


Рис. 151

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ НИЖНЕСИЛУРИЙСКОЙ ЭПОХИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

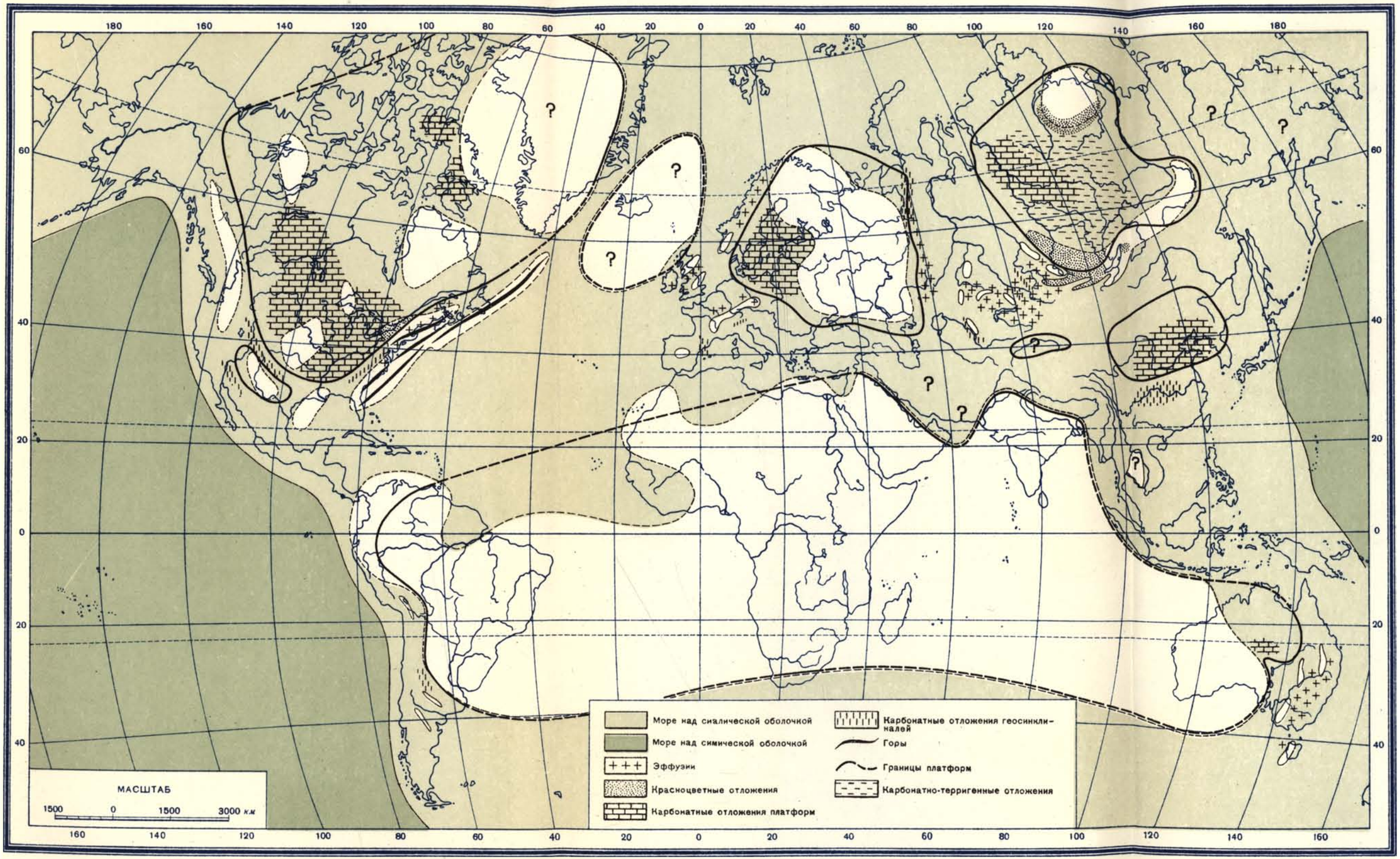


Рис. 152

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВЕРХНЕДЕВОНСКОЙ ЭПОХИ (РАСПРОСТРАНЕНИЕ МАССОВОЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД)

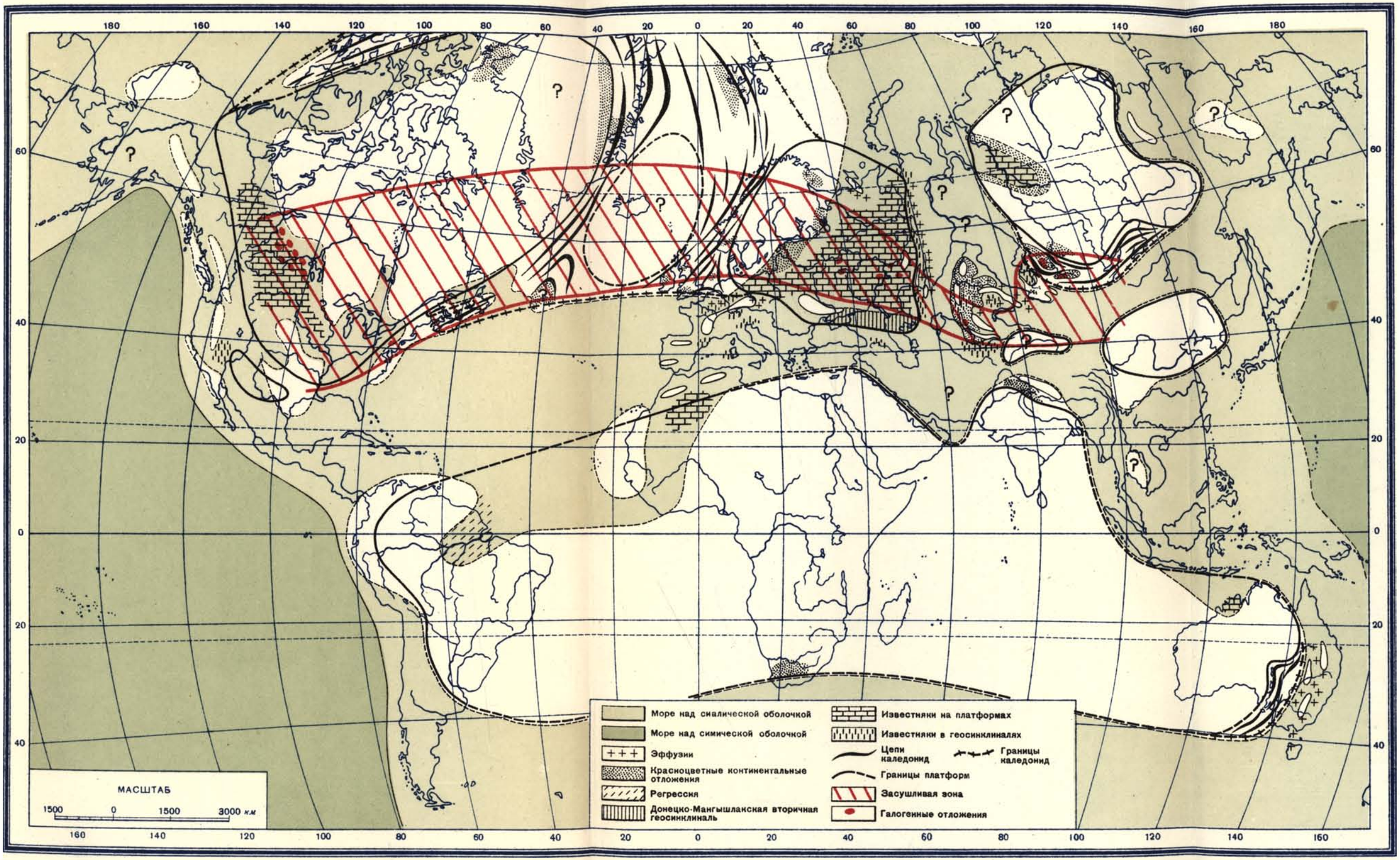


Рис. 153

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ НИЖНЕКАМЕННОУГОЛЬНОЙ ЭПОХИ (РАСПРОСТРАНЕНИЕ КАРБОНАТНОЙ ФАЦИИ)

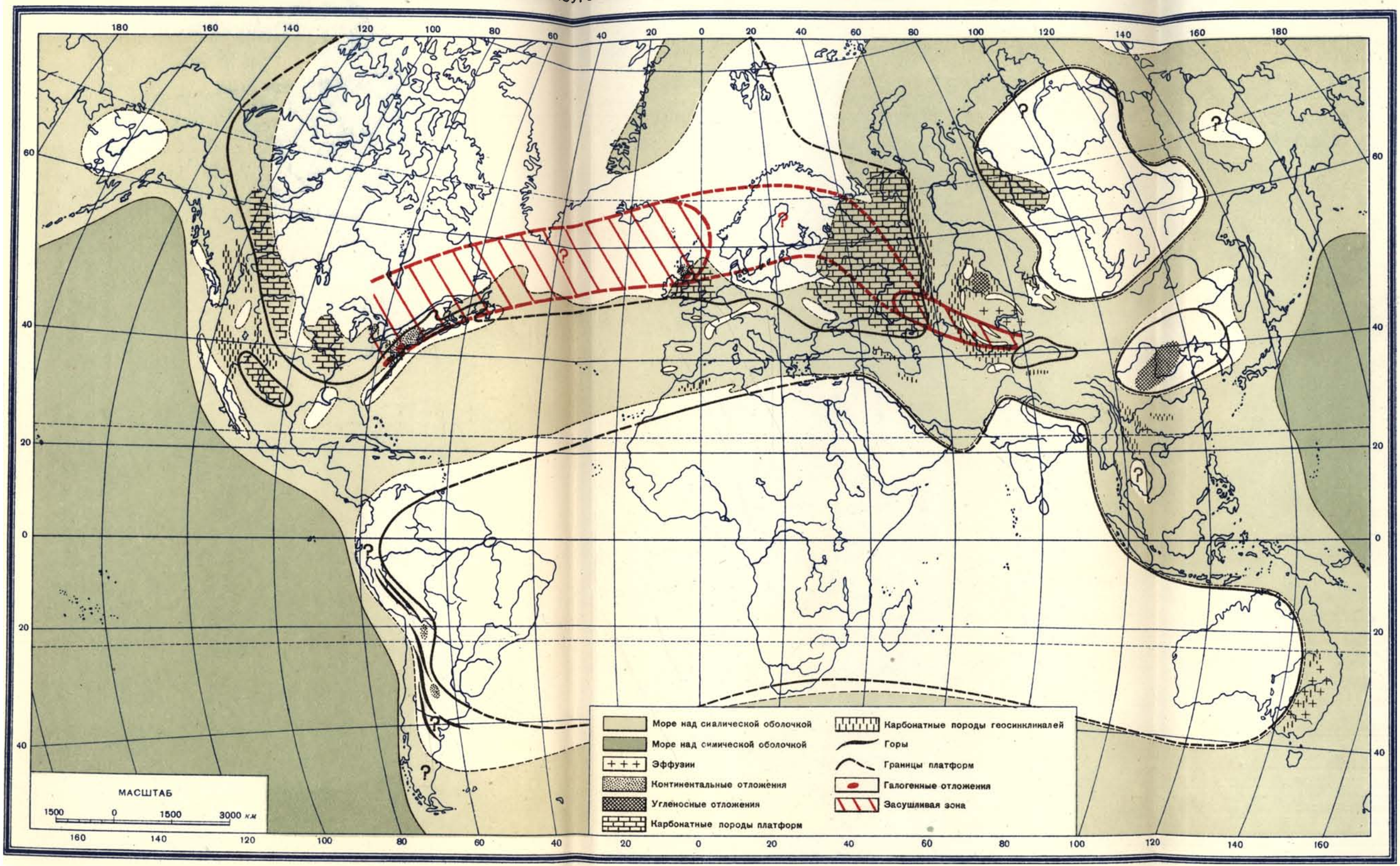


Рис. 154

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВЕРХНЕКАМЕННОУГОЛЬНОЙ ЭПОХИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

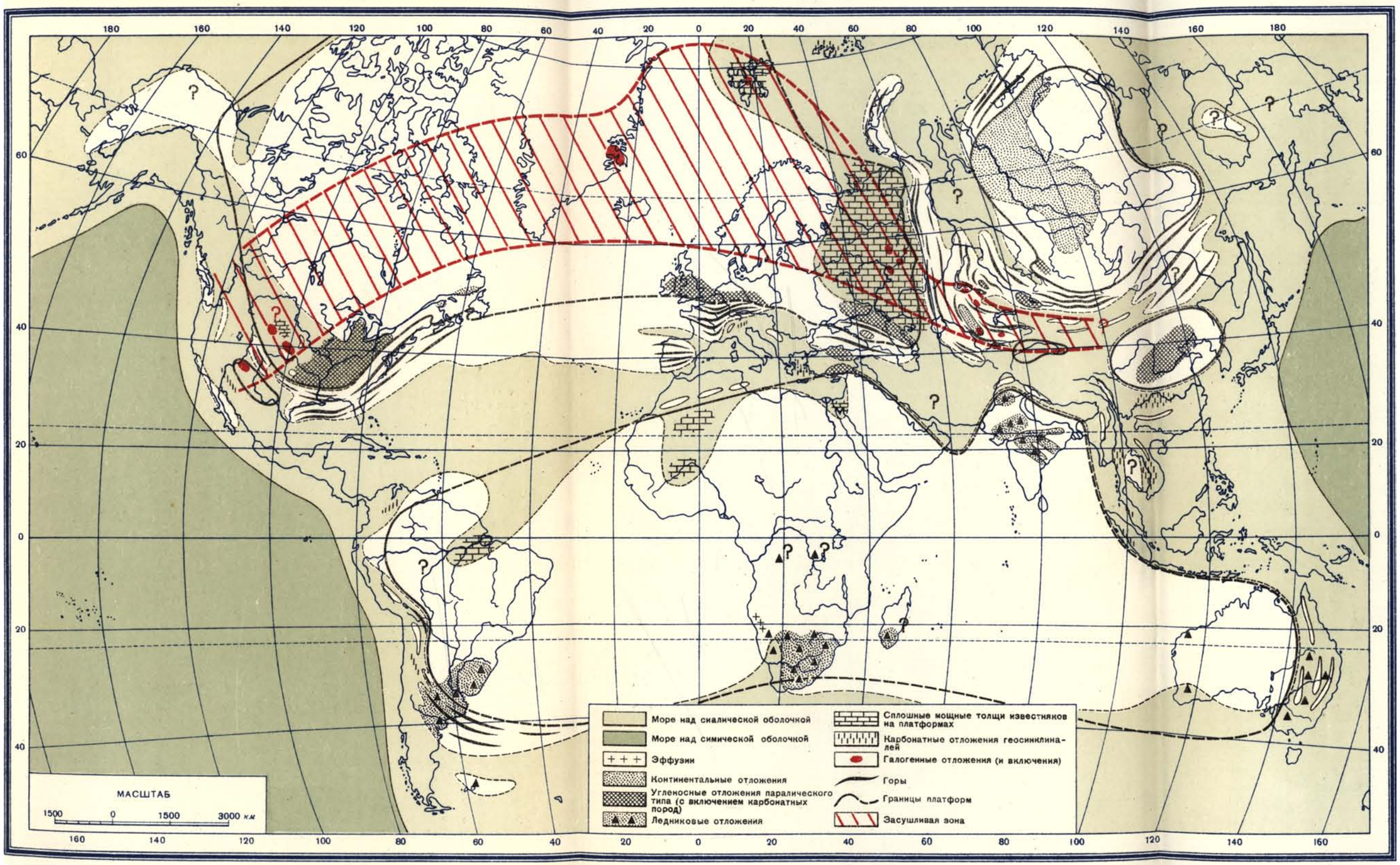


Рис. 155

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВЕРХНЕЮРСКОЙ ЭПОХИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

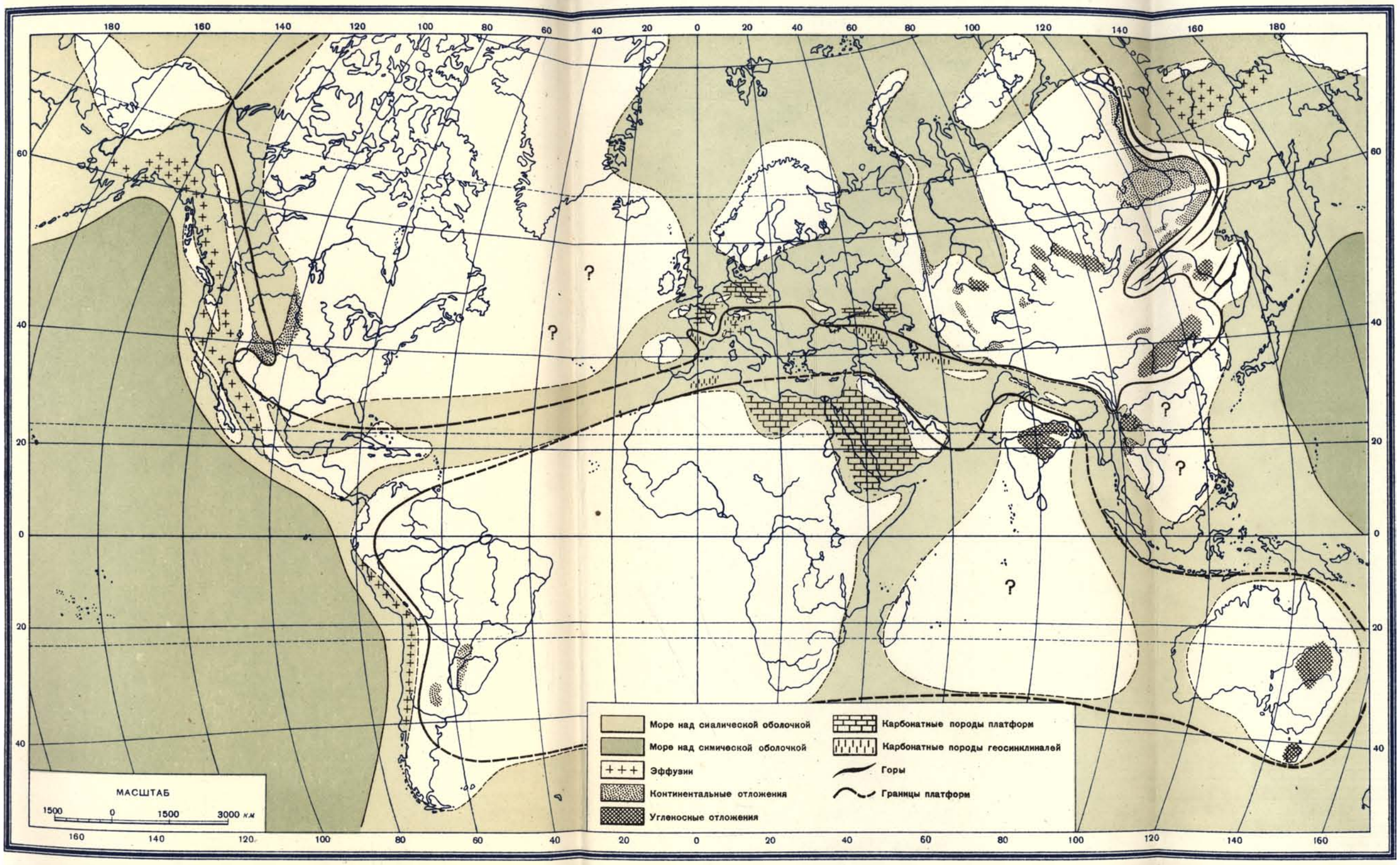


Рис. 156

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ВЕРХНЕМЕЛОВОЙ ЭПОХИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

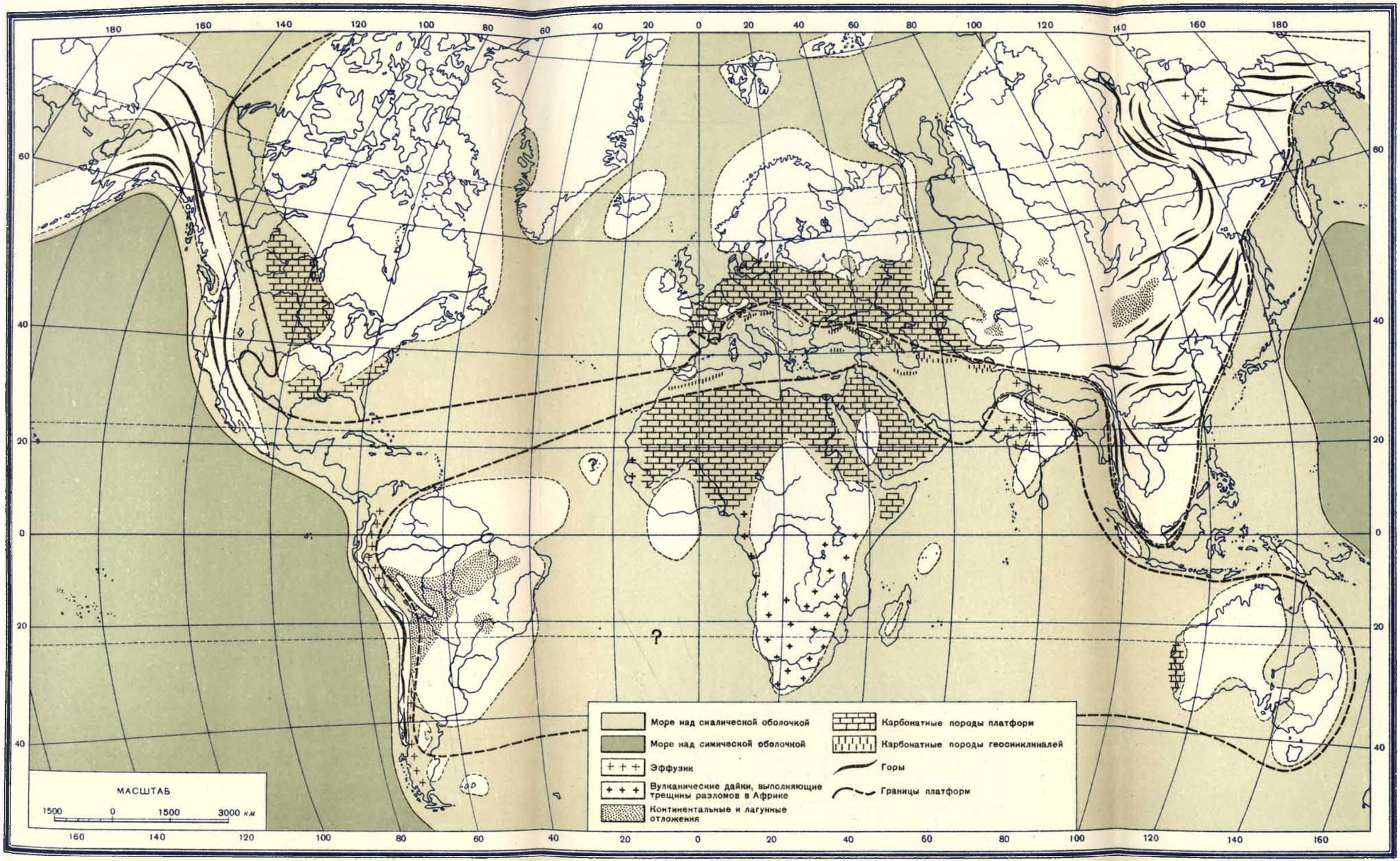


Рис. 157

ПАЛЕОГЕОГРАФИЯ ПАЛЕОГЕНОВОЙ ЭПОХИ (В ЭОЦЕНЕ) И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД



Рис. 158

Цена 30 руб.