

УДК 550.4 : 551.46.062.4 : 553.32 (97 : 267)

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦОВЫХ КОНКРЕЦИЙ ИНДИЙСКОГО ОКЕАНА

А. Б. ИСАЕВА

Исаева

Исаева

Открытие железо-марганцовых конкреций в глубоководных осадках во время известного рейса «Челленджера» в 1873—1876 гг. положило начало серии исследований, посвященных химическому составу, генезису и закономерностям распределения этих своеобразных образований. За последние годы интерес к изучению железо-марганцовых конкреций сильно возрос не только в связи с тем, что процессы формирования конкреций помогают изучению диагенетических преобразований, происходящих в морских отложениях, но и потому, что в конкрециях накапливается большое количество рассеянных элементов, промышленную добычу и разработку которых можно считать вопросом не очень далекого будущего.

Работами ряда исследователей (Скорнякова, Андрущенко, Фомина, 1962; Arrhenius, Mero, Korkisch, 1964; Mero, 1960, 2, Willis, Ahrens, 1962, и др.) установлено, что химический состав железо-марганцовых конкреций не только во многом различен для разных водоемов, но также существенно меняется в пределах одного океана. Поэтому особенно важны новые данные, касающиеся химического состава конкреций из неизученных районов. Сейчас в литературе имеется довольно много сведений о составе конкреций Тихого океана, есть данные о конкрециях Атлантического океана и наименее всего изучены конкреции Индийского океана.

### 1. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ

В настоящей работе приводятся данные о химическом составе железо-марганцовых конкреций и вмещающих их илов, собранных во время 35-го рейса э/с «Витязь» в 1962 г. и любезно предоставленных в распоряжение автора проф. П. Л. Безруковым. Сведения о распределении конкреции на дне Индийского океана приведены в работах П. Л. Безрукова (1962, 1963). Всего было проанализировано 11 проб конкреций с семи станций и четыре пробы вмещающих осадков. В основном анализировали наружный слой конкреций: в двух случаях наряду с наружным слоем химическому анализу подвергались ядра и в двух случаях анализировали среднюю пробу конкреций. Ниже приводится описание проанализированного материала.

Станция 5186 в области распространения красных глин 26°48' ю. ш., 108°19' в. д., гл. 5258 м. Орудие сбора — трал. Большое количество крупных шаровидных конкреций.

Пробы № 1 и 2. Большая трехслойная конкреция диаметром 85—90 мм. Наружный слой темно-коричневый, хрупкий, легко крошится, толщина около 5—8 мм. Вес наружного слоя 221 г.

Промежуточный слой светло-бурый, мягкий, легко крошится, толщина ~5 мм. Ядро того же цвета, что и промежуточный слой, но более плотное, твердое диаметром 55—60 мм. Вес ядра 206 г.

На анализ были взяты наружный слой (проба № 1) и ядро (проба № 2).

Станция 5193 в области распространения красных глин 32°48' ю. ш., 103°55' в. д., глубина 5300 м. Орудие сбора — трал. Большое количество «мозговидных» округлых конкреций.

Проба № 3. «Мозговидная» округлая двухслойная конкреция. Наружный слой черный, довольно твердый, толщина 10—17 мм. Ядро замещенное, темно-коричневое, твердое. Химическому анализу подвергнут наружный слой.

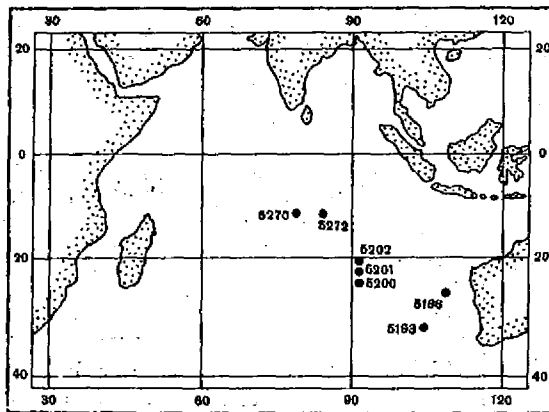
Результаты химического анализа железомарганцовых конкреций

Лаб. пор. номер пробы	Станция	Характеристика пробы	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	O <sub>2</sub> активн.
1	5186	Конкреция, наружный слой	14,54	0,10	22,90	1,10	3,39	2,72	1,72	21,59	4,88
2	5186	Конкреция, ядро	39,79	0,04	16,82	0,79	5,20	1,92	1,48	12,38	2,73
3	5193	Конкреция, наружный слой	19,17	0,14	17,69	0,85	2,22	2,24	2,09	22,16	5,00
4	5200	Конкреция, средняя проба	16,71	0,18	17,02	1,45	3,10	2,84	1,91	22,58	5,03
12	5200	Конкреция, наружный слой	11,63	0,12	17,74	1,15	3,70	2,72	1,99	25,12	5,66
14	5200	Коричневый известковый ил	25,02	0,16	4,87	0,28	8,12	22,74	1,87	0,98	—
5	5201	Конкреция, наружный слой	13,21	0,14	17,42	1,04	3,14	2,74	2,02	24,88	5,61
6	5201	Плита, наружный слой	12,59	0,14	18,80	1,03	4,15	2,84	1,68	24,14	5,55
7	5202	Конкреция, наружный слой	9,32	0,13	16,91	1,06	3,44	2,78	2,20	28,52	6,33
10	5202	Коричневый карбонатный ил	29,37	0,16	4,86	0,43	8,87	18,48	1,86	1,15	—
13	5270	Конкреция, средняя проба	12,85	0,20	6,44	0,23	3,21	2,10	2,85	37,92	8,16
15	5270	Темно-коричневый глинистый радиоляриевый ил	54,54	0,29	3,50	0,42	7,82	0,59	2,08	0,50	—
8	5272	Конкреция, наружный слой	10,91	0,15	18,58	0,85	3,51	2,69	1,97	16,82	5,96
9	5272	Конкреция, ядро	17,85	0,16	17,20	0,84	4,49	2,78	1,77	22,27	5,00
11	5272	Светло-коричневый радиоляриевый ил	50,98	0,30	3,76	0,32	8,63	2,26	1,89	0,72	—

Станция 5200. 23°55' ю. ш., 91°40' в. д., гл. 4560 м. Дночерпатель принес конкреции размером от 2 до 7,5 см в коричневом известковом иле. В связи с тем, что конкреции на этой станции заметно отличались одна от другой по внешнему виду, было проанализировано две конкреции.

Проба № 4. Двухслойная конкреция неправильной формы. Наружный слой темно-коричневый с бурым оттенком, с серыми прослоями, не очень твердый, легко крошится, толщина 15—17 мм. Ядро маленькое, диаметром 15—18 мм. На анализ взята средняя проба марганцового слоя.

Проба № 12. Округлая «мозговидная» двухслойная конкреция размером 40×45 мм, общий вес 61 г. Наружный слой черный, твердый, легко отделяется от ядра. Толщина слоя около 10 мм, вес 44 г. Ядро полностью замещенное, черное, очень плотное, с трудом раскалывается. Диаметр ядра около 20 мм, вес 17 г. В центре ядра светло-желтое образование диаметром 1—2 мм. На границе наружного слоя и ядра желтовато-бурый прослой окислов железа. Проанализирован наружный слой.



Фиг. 1. Карта станций, на которых были получены конкреции

Проба № 5. Двухслойная округлая конкреция. Наружный слой буро-черный, мягкий, крошится, легко отслаивается от ядра, толщина 5—10 мм. Ядро замещенное, очень твердое, тяжелое, коричневого цвета. Проанализирован наружный слой.

Проба № 6. Двухслойная плита. Наружный слой буро-черный, толщиной 8—10 мм, легко отслаивается, крошится. На границе с внутренним слоем плиты оранжевая пленка окислов железа, очень легко отслаивается от внутреннего слоя. Внутренний слой желтовато-коричневый, более мягкий, крошится, толщина 10—15 мм. На анализ взята наружная проба.

Станция 5202. 20°54' ю. ш., 91°25' в. д., гл. 4565 м. Дночерпатель принес небольшие конкреции и обломки пород в коричневом карбонатном иле.

Проба № 7. Двухслойные конкреции. Наружный слой черно-бурый, хрупкий, легко крошится, толщина 3—4 мм. Ядро светло-серое, с буроватым оттенком и бурыми про-

и вмещаю

NiO	С
0,39	0.
0,28	0.
0,65	0.
0,56	0.
0,75	0.
0,07	0.
0,61	0.
0,57	0.
0,89	0.
0,050	0.
1,80	0.
0,00	0.
0,75	0.
0,47	0.
0,04	0.

растания  
из двух к  
Проб  
Ста  
тые конк  
Проб  
ром 30х  
чередова  
лизирова  
Проб  
Ста  
тель, мис  
Проб  
80х40х  
дается, н  
объему  
слой (пр  
Проб  
Карт  
Для  
химическ  
исследуе  
алюмини  
ванадия,  
нического  
водили  
Fe, Ti, A

II  
Рез  
дены в  
читель  
та, мел  
концен  
от кон  
ведень  
из тре  
на ба:  
Дж. Л  
ских э  
пени I

Таблица 1

и вмещающих илов Индийского океана, вес. %

NiO	CoO	CuO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>орг</sub>	П.п.п.
0,39	0,41	0,16	0,070	0,0016	0,043	0,016	0,060	0,67	0,6	0,61	0,07	27,90
0,28	0,13	0,15	0,038	0,0003	0,029	0,009	0,06	0,53	0,27	0,28	0,08	17,63
0,65	0,18	0,34	0,073	0,0034	0,048	0,009	0,16	0,58	0,38	0,34	0,06	26,16
0,56	0,28	0,22	0,069	0,0016	0,010	0,013	0,055	0,55	0,44	0,44	0,06	26,87
0,73	0,36	0,27	0,077	0,0002	0,018	0,010	0,035	0,65	0,49	0,63	0,04	29,38
0,037	0,016	0,028	0,012	0,0056	0,0001	0,0001	0,013	0,39	0,74	17,79	0,34	30,85
0,63	0,30	0,26	0,078	0,0002	0,018	0,013	0,057	0,57	0,47	0,49	0,06	28,14
0,57	0,35	0,23	0,080	0,0001	0,037	0,015	0,070	0,61	0,48	0,53	0,06	28,72
0,89	0,43	0,36	0,084	<0,0002	0,010	0,015	0,055	0,53	0,51	0,55	0,07	30,36
0,050	0,014	0,033	0,014	0,0055	0,0012	0,0016	0,013	0,37	0,55	14,16	0,24	28,22
1,80	0,06	1,71	0,061	0,0014	0,016	0,0033	0,018	0,27	0,17	0,32	0,06	23,45
0,010	0,008	0,024	0,008	0,0031	0,0004	0,0007	0,013	0,20	1,29	0,18	0,39	17,75
0,75	0,30	0,46	0,068	<0,0002	0,037	0,0079	0,062	0,46	0,39	0,54	0,06	29,58
0,47	0,35	0,31	0,019	0,0001	0,037	0,011	0,063	0,45	0,16	0,47	0,05	26,00
0,034	0,009	0,018	0,014	0,0040	0,0005	0,0012	0,013	0,27	0,94	0,97	0,35	17,08

растаниями, размером 20×25×30 мм. Анализировали наружный слой (средняя проба из двух конкреций).

Проба № 10. Коричневый карбонатный вмещающий ил.

Станция 5270. 12°00' ю. ш., 79°08' в. д., гл. 5495 м. Дночерпатель принес округлые конкреции в радиоляриевом иле.

Проба № 13. Округлая многослойная конкреция с губчатой поверхностью размером 30×35 мм, общий вес 22 г. Конкреция очень хрупкая, при расколе наблюдается чередование марганцовых и тонких глинистых слоев. Ядро замещенное. Была проанализирована средняя проба (наружный слой и ядро).

Проба № 15. Темно-коричневый глинистый радиоляриевый вмещающий ил.

Станция 5272. 11°55' ю. ш., 84°10' в. д., гл. 5253 м. Орудие сбора — дночерпатель, много конкреций в радиоляриевом иле.

Пробы № 8, 9. Продолговатая двухслойная конкреция овальной формы размером 80×40×45 мм. Наружный слой черно-бурый с металлическим блеском, легко отслаивается, крошится, толщина 4—6 мм. Вес 45 г. Ядро желто-оранжевое, твердое, по объему значительно больше наружного слоя, вес 60 г. На анализ взяты наружный слой (проба № 8) и ядро (проба № 9).

Проба № 11. Светло-коричневый радиоляриевый вмещающий ил.

Карта станций, на которых были получены конкреции, приведена на фиг. 1.

Для изучения состава конкреций и вмещающих илов были применены обычные химические методы, весовые, объемные и колориметрические, с помощью которых в исследуемых пробах определяли содержание кремниевой кислоты, бария, железа, титана, алюминия, кальция, магния, марганца, активного кислорода, меди, никеля, кобальта, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, серы, фосфора, циркония, карбонатов и органического углерода. Кроме того устанавливали потерю при прокаливании. Анализ проводили по следующей схеме: из так называемой главной навески определяли Si, Ba, Fe, Ti, Al, Ca и Mg. Все остальные определения проводили из отдельных навесок.

## II. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ОТНОШЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНКРЕЦИЯХ

Результаты химических анализов конкреций и вмещающих илов сведены в табл. 1. Уже при беглом ознакомлении с таблицей заметно значительное накопление, помимо железа и марганца, еще никеля, кобальта, меди, ванадия, молибдена, вольфрама, циркония. Однако по степени концентрирования элементов конкреции Индийского океана отличаются от конкреций как Тихого, так и Атлантического океана. В табл. 2 приведены сравнительные данные среднего химического состава конкреций из трех океанов, причем данные по составу конкреций Индийского океана базируются на наших определениях и цифрах, опубликованных Дж. Меро (Меро, 1965). Как видно из табл. 2, по накоплению химических элементов конкреции Индийского океана занимают в известной степени промежуточное положение между конкрециями Тихого и Атлан-

тического океанов. Это становится особенно заметным при сравнении марганцовых модулей (отношения Mn : Fe) конкреций из разных океанов. В Атлантическом океане марганцовый модуль меньше единицы (0,93), а для конкреций Индийского и Тихого океанов равен соответственно 1,38 и 1,76, т. е. процесс накопления марганца по сравнению с накоплением железа, достигающий наибольшей интенсивности в осадках Тихого океана (Страхов, 1965), значительно развит и в Индийском

Таблица 2

Средний химический состав железо-марганцевых конкреций из Индийского, Тихого и Атлантического океанов, вес. %

Элемент	Индийский океан *				Тихий океан ** среднее	Атлантический океан *** среднее
	количество проб	максимальное	минимальное	среднее		
Mg	11	1,72	0,89	1,19	1,76	1,7
Al	16	5,60	1,17	2,43	3,27	3,1
Si	17	18,56	4,35	8,93	8,27	11,0
Ca	15	2,03	1,04	1,73	1,98	2,7
Ti	17	0,87	0,14	0,52	0,66	0,8
V	11	0,047	0,032	0,041	0,054	0,07
Mn	16	29,36	9,50	17,50	21,06	16,3
Fe	17	20,90	4,50	12,67	11,97	17,5
Co	17	0,32	0,05	0,22	0,31	0,31
Ni	17	1,41	0,13	0,58	0,67	0,42
Cu	17	1,81	0,11	0,40	0,43	0,20
Zr	11	0,052	0,013	0,041	0,063	0,054
Mo	16	0,054	0,008	0,029	0,04	0,032
Ba	15	0,50	0,04	0,19	0,32	0,17
Mn:Fe	—	—	—	1,38	1,76	0,93

\* — по данным автора и J. Мего (1965, табл. 36).

\*\* — по данным Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1964, табл. 1).

\*\*\* — по данным J. Мего (1965, табл. 28).

океане. Такое промежуточное положение Индийского океана проявляется не только в составе конкреций, его можно в еще большей степени проследить и при сравнении илов (табл. 3); в Индийском океане концентрации большинства малых элементов в илах выше, чем в илах Атлантического и ниже, чем в осадках Тихого океана. Марганцовые модули в осадках Индийского и Тихого океанов практически равны (0,13 и 0,12).

Обращает на себя внимание низкая концентрация железа в осадках Индийского океана (см. табл. 3). Для сравнения химического состава осадков Индийского океана с осадками Тихого и Атлантического океанов нами была использована табл. 10 из работы Н. М. Страхова (1965), в которой приведены данные по содержанию железа и марганца в красных глинах Тихого океана, пересчитанные на бескремнево-бескарбонатное вещество (Скорнякова, 1964), исследованные же нами четыре пробы осадков Индийского океана и четыре пробы, взятые из работы S. K. El Wakeel и J. Y. Riley, (1961) среднее значение из которых и дано в табл. 3 настоящей работы, состояли в основном из известковых и радиолярных илов. Если содержание железа и марганца в этих восьми пробах пересчитать на бескарбонатный материал, то средние значения будут равны 4,77% Fe и 0,65% Mn, а марганцовый модуль составит 0,136.

В работе Виллиса и Аренса (Willis, Ahrens, 1962) приведена таблица, иллюстрирующая связи между отдельными элементами в конкрециях. Среди 19 исследованных авторами образцов имелись две конкреции с низким содержанием железа (0,38 и 1,8%), и в этих двух образцах концентрации ряда металлов были также очень низкими. Анализируя эту таблицу, авторы выделили три группы элементов в соответствии



с различиями между их средними концентрациями в обычных конкрециях и в конкрециях с низким содержанием железа.

В табл. 4, составленной по методу Виллиса и Аренса, сравниваются средние концентрации элементов во всех 11 пробах с содержаниями элементов в пробе № 13 с низким количеством железа. В исследованных Виллисом и Аренсом конкрециях вместе с понижением содержания железа (в 14 раз) уменьшаются концентрации кобальта (в 39 раз) меди, никеля и титана (в 8—11 раз), а концентрации ванадия и молибдена почти не меняются. В пробе № 13, анализированной нами, наблюдается иная картина. Одновременно с уменьшением количества железа (в 2,6 раза) падают концентрации кобальта, титана, вольфрама и циркония (в 3—4,5 раза), фосфора (в 2 раза), но при этом возрастает содержание никеля, меди (в 2,5—4 раза), марганца, молибдена и бария (в 1,5 раза). Концентрация ванадия меняется мало.

Таким образом, в изученной нами конкреции можно выделить три группы элементов: группа, в которой концентрации элементов убывают вместе с железом — Co, Ti, W, Zr и P; группа, в которой концентрации элементов возрастают, сюда относятся Ni, Cu, Mn, Mo и Ba, и группа, представленная только V, количество которого почти не меняется.

Разумеется, на основании одной пробы нельзя сделать однозначных выводов относительно того, какие из малых элементов сопутствуют при

образовании конкреций железу и какие — марганцу. Однако в литературе приводятся такого рода данные. Так, Виллис и Аренс (1962) считают, что кобальт сопутствует железу, а магний и никель марганцу и подчеркивают очень тесную корреляцию, существующую между никелем и медью. Титан, по их мнению, не ассоциирует ни с марганцем, ни с железом. Е. Гольдберг (Goldberg, 1954) нашел, что железу сопутствуют титан, кобальт и цирконий, а марганцу — медь и никель в то время как алюминий и фосфор не зависят ни от Fe ни от Mn. Дж. Райли и П. Синхасени (Riley, Sinhaseni, 1958) обнаружили зависимость между железом и титаном — кобальтом и отрицают связь между железом и цирконием или марганцем и медью.

Таблица 3

Среднее содержание железа, марганца и малых элементов в осадках Тихого, Индийского и Атлантического океанов, вес. %

Элемент	Илы Атлантического океана *	Илы Индийского океана **	Илы Тихого океана *
Fe	5,74	3,54	5,65
Mn	0,40	0,45	0,67
Ti	0,51	0,27	0,46
V	0,014	0,016	0,013
Cr	0,0086	0,0036	0,0078
Co	0,0038	0,0100	0,0110
Ni	0,014	0,026	0,030
Cu	0,013	0,036	0,040
Mo	0,0009	0,0016	0,0046
Ba	0,07	0,19	0,40
Zr	0,013	0,012	0,016
Mn:Fe	0,07	0,13	0,12

\* — по данным Н. М. Страхова (1965, табл. 10).

\*\* — по данным автора и S. El Wakeel и J. Riley (1961), среднее из 8 проб.

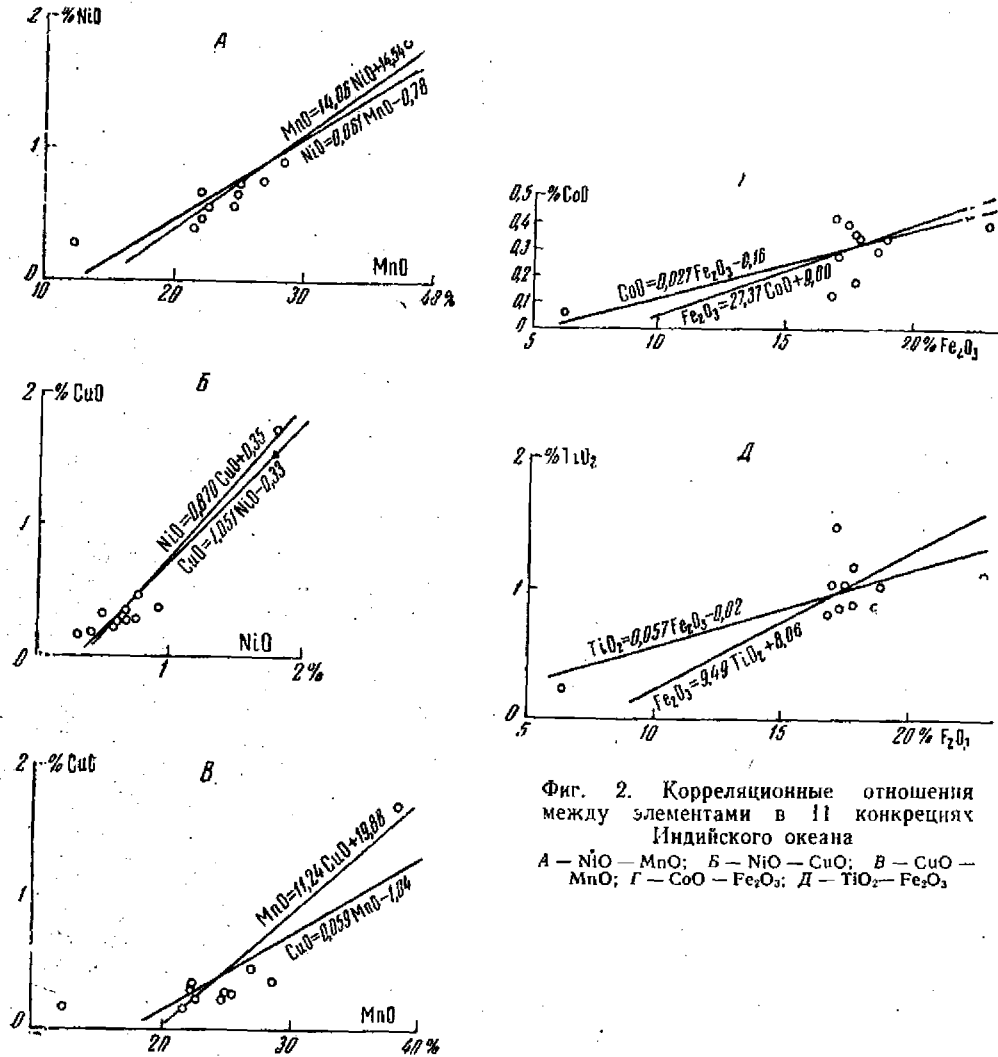
Таблица 4

Сравнение концентраций элементов в конкреции с низким содержанием железа со средними значениями для всех проб, %

Элемент	Средняя концентрация в 11 конкрециях (А)	Концентрация в 10 конкрециях с обычным содержанием железа		Концентрация в конкреции с низким содержанием железа (В)	А : В
		максимальное	минимальное		
Fe	11,92	—	11,76	4,50	2,6
Co	0,23	—	0,10	0,05	4,6
Ti	0,57	—	0,47	0,14	4,1
W	0,009	—	0,006	0,003	3,0
Zr	0,041	—	0,041	0,013	3,2
P	0,23	—	0,20	0,12	1,9
Mn	18,93	22,08	—	29,36	0,64
Ni	0,55	0,70	—	1,41	0,39
Cu	0,33	0,37	—	1,37	0,24
Mo	0,032	0,045	—	0,051	0,63
Ba	0,12	0,16	—	0,18	0,67
V	0,041	—	0,032	0,034	1,2

1958) обнаружили зависимость между железом и титаном — кобальтом и отрицают связь между железом и цирконием или марганцем и медью.

Е. Гольдберг и Г. Аррениус (Goldberg, Arrhenius, 1958) нашли отчетливую связь Mn с Ni, Co и Mo. О связи кобальта и никеля с марганцем говорит также Р. Дитц (Dietz, 1955). Н. С. Скорнякова и П. Ф. Андрущенко (1964) обнаружили, что распределение никеля, меди, молибдена и цинка в конкрециях по площади дна Тихого океана сходно с распределением марганца, а кобальта, свинца и титана — с железом.



Фиг. 2. Корреляционные отношения между элементами в 11 конкрециях Индийского океана  
 А — NiO — MnO; Б — NiO — CuO; В — CuO — MnO; Г — CoO — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Д — TiO<sub>2</sub> — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Ввиду таких разноречивых сведений было интересно проследить имеющиеся в конкрециях корреляционные связи между элементами на примере изученных нами 11 проб из Индийского океана. Для этого полученные данные были подвергнуты статистической обработке: для них были вычислены коэффициенты корреляции по методу, применяемому для малого числа наблюдений, а также составлены линейные корреляционные уравнения (Леонтьев, 1952), причем расчеты были сделаны как для всей пробы, так и в пересчете на осадок, из которого были исключены карбонаты и основные компоненты глинистых минералов (кремнекислоты, алюминий, карбонаты кальция и магния).

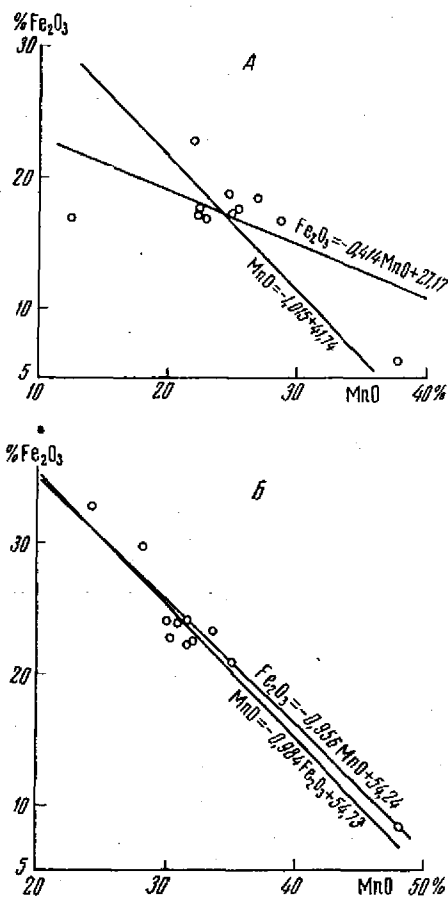
Судя по полученным коэффициентам корреляции (табл. 5), в изученных пробах существует явная связь между марганцем и медью, никелем, магнием (коэффициент корреляции  $r=0,8-0,9$ ) и до известной степени молибденом ( $r=0,7$ ), с одной стороны, и между железом и ко-

бальтом, цирконием, вольфрамом, фосфором ( $r=0,8-0,9$ ) и отчасти титаном ( $r=0,7$ ) — с другой. Между никелем и медью также наблюдается высокая степень корреляции ( $r=0,956$ ). Между марганцем и кобальтом корреляция полностью отсутствует ( $r=-0,08$ ).

Однако при пересчете на бескремнево-бескарбонатный материал коэффициент корреляции между кобальтом и марганцем увеличивается до 0,444 и становится равным коэффициенту корреляции между кобальтом и железом, который при пересчете на бескремнево-бескарбонатный материал снижается почти вдвое: с 0,853 до 0,440. Таким образом, помимо связи кобальта с железом существует некоторая зависимость и между кобальтом и марганцем. Будучи связанным в основном с железом, кобальт тем не менее проявляет и существенные различия в своем геохимическом поведении, в частности способность накапливаться в конкрециях с относительно низким содержанием железа (Мого, 1960<sub>2</sub>). Н. С. Скорнякова и П. Ф. Андрущенко (1964), Дж. Виллис и Л. Аренс (1962) также отмечали такого рода аномалии в поведении кобальта. Можно полагать, что эти отклонения объясняются способностью кобальта соосаждаться как с гидроокислами железа, так и с гидроокислами марганца.

На фиг. 2 графически показаны некоторые отношения между элементами в конкрециях. Пересекающиеся прямые построены на основании линейных корреляционных уравнений, приведенных в табл. 5. Угол между ними характеризует величину коэффициента корреляции, а точки дают разброс фактических данных. Графики показывают тесную связь, существующую между никелем и марганцем и никелем и медью (см. фиг. 2, А и Б). Несколько боль-

ший разброс точек наблюдается для отношения  $\text{CuO}:\text{MnO}$  (см. фиг. 2, В), а для отношения  $\text{CoO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  этот разброс довольно велик (см. фиг. 2, Г), хотя малый угол между прямыми свидетельствует о высокой степени корреляции, что подтверждает сказанное выше о специфическом поведении кобальта. То же самое можно отнести к титану (см. фиг. 2, Д), особое положение которого отмечали Виллис и Аренс (Willis, Ahrens, 1962). Большой интерес для выявления взаимосвязи между элементами представляют три конкреции: № 13 (ст. 5270, см. табл. 1) — с низким содержанием железа и высоким содержанием марганца; № 1 (ст. 5186) — с повышенной концентрацией железа и № 2 (ст. 5186) — с малым количеством марганца. Именно благодаря наличию таких экстремальных точек наиболее ясно проявляются корреляционные связи между элементами (фиг. 2 и 3), когда речь идет о сравнительно малом числе проб.



Фиг. 3. Корреляционные отношения между железом и марганцем в 11 конкрециях Индийского океана  
А — в расчете на всю пробу; Б — в расчете на бескремнево-бескарбонатный материал

Таблица 5

Коэффициенты корреляции и линейные корреляционные уравнения, рассчитанные для 11 проб конкреций Индийского океана

Отношение окислов элементов	Коэффициент корреляции	Достоверность коэффициента корреляции	В пересчете на бескремнево-бескарбонатный материал		Линейные корреляционные уравнения	
			$r$	$S$	в расчете на весь материал	в пересчете на бескремнево-бескарбонатный материал
NiO:MnO	0,924	21,0	0,966	48,3	NiO=0,061MnO-0,78 MnO=14,06NiO+14,54	NiO=0,079MnO-2,54 MnO=11,86NiO+21,30
MgO:MnO	0,895	14,9	—	—	MgO=0,055MnO+0,62 MnO=14,49MgO-4,10	
CuO:MnO	0,812	7,6	0,920	20,0	CuO=0,059MnO-1,04 MnO=11,24CuO+19,88	CuO=0,085MnO-2,21 MnO=9,97CuO+26,94
MoO <sub>3</sub> :MnO	0,731	5,2	0,651	3,6	MoO <sub>3</sub> =0,007MnO+0,006 MnO=317,94MoO <sub>3</sub> +9,34	
CoO:MnO	-0,075	—	0,444	—	ZrO <sub>2</sub> =0,0030Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,003	ZrO <sub>2</sub> =0,0031Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,64
ZrO <sub>2</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,893	14,2	0,913	18,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =263,79ZrO <sub>2</sub> +2,28	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =266,98ZrO <sub>2</sub> +2,78
WO <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,857	10,7	0,769	6,2	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =0,025Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =0,028Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,841	9,5	0,929	22,6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =28,46P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +1,83	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =31,09P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +0,65
CoO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,853	10,4	0,440	1,8	CoO=0,027Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,16 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =27,37CoO+9,00	
TiO <sub>2</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,731	5,3	0,728	5,1	TiO <sub>2</sub> =0,057Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0,02 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =9,487TiO <sub>2</sub> +8,06	TiO <sub>2</sub> =0,050Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,11 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10,54TiO <sub>2</sub> +9,66
NiO:CuO	0,956	36,8	0,959	40,0	NiO=0,870CuO+0,35 CuO=1,051NiO-0,33	NiO=0,862CuO+0,47 CuO=1,087NiO-0,47
MnO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,648	3,7	-0,970	54,5	MnO=-1,015Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +41,74 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =-0,414MnO+27,17	MnO=-0,984Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +54,73 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =-0,956MnO+54,24



Известно, что для железо-марганцовых конкреций характерна обратная зависимость между концентрациями главных компонентов — железа и марганца. Для 11 образцов из Индийского океана эта зависимость тоже ярко выражена, особенно в расчете на бескремнево-бескарбонатное вещество (см. фиг. 3, А и Б). Н. С. Скорнякова и П. Ф. Андрущенко (1964) объясняют противоположную направленность процессов концентрации в конкрециях железа и марганца их различной геохимической подвижностью в процессе седиментации и диагенеза. Действительно, большая геохимическая подвижность марганца может способствовать образованию конкреций с высоким содержанием марганца особенно в центральных областях океана, но не объясняет формирования конкреций с низким марганцовым модулем. Объяснение этого процесса скорее следует искать в том, что, по Н. М. Страхову, в ходе рудогенеза происходит не дифференциация Fe и Mn, а их возрастающая интеграция, смешение при диагенетическом перераспределении рудных компонентов в тех соотношениях, в которых они находятся в осадке (Страхов, 1965, стр. 48).

### III. НАКОПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНКРЕЦИЯХ ОТНОСИТЕЛЬНО ИХ СОДЕРЖАНИЙ ВО ВМЕЩАЮЩИХ ИЛАХ

Как было упомянуто выше, конкреции Индийского океана занимают второе место после конкреций Тихого океана по степени накопления в них рассеянных элементов. Для более точной оценки было полезно сравнить, какова степень концентрации рассеянных элементов в конкрециях из Индийского и Тихого океанов. В табл. 6 приводятся коэффициенты концентрации (обогащения) некоторых элементов в конкрециях по отношению к их средним содержаниям в земной коре и в красных глинах.

Таблица 6

Коэффициенты концентрации (обогащения) некоторых элементов для конкреций Индийского и Тихого океанов

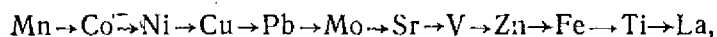
Элемент	Средний химический состав, %				Коэффициент концентрации				А:Б
	земной коры*	глубоководных глин**	конкреций Тихого океана***	конкреций Индийского океана****	Тихого океана (А) по сравнению		Индийского океана (Б) по сравнению		
					с земной корой	с глубоководными глинами	с земной корой	с глубоководными глинами	
Mn	0,10	0,67	21,06	17,05	210	31,4	175	26,1	1,2
Ce	0,002	0,0074	0,31	0,22	155	41,9	110	29,8	1,4
Cu	0,01	0,025	0,43	0,40	43,0	17,2	40,0	16,0	1,1
Mo	0,001	0,0027	0,04	0,029	40,0	14,8	29,0	10,1	1,4
Ni	0,02	0,022	0,67	0,58	33,5	30,4	29,0	26,4	1,2
Fe	4,20	6,5	11,97	12,67	2,8	1,8	3,0	2,0	0,9
V	0,02	0,012	0,054	0,041	2,7	4,5	2,0	3,4	1,3
Zr	0,025	0,015	0,063	0,041	2,5	4,2	1,6	2,7	1,6
P	0,12	0,15	0,17	0,24	1,4	1,1	2,0	1,6	0,7
Ti	0,61	0,46	0,66	0,52	1,1	1,4	0,8	1,1	1,4

\* — по данным F. M. Clarke (1924); \*\* — по данным K. K. Turekian и K. H. Wedepohl (1961); \*\*\* — по данным Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1964); \*\*\*\* — из табл. 2, настоящая работа.

Выделяются четыре группы элементов. К первой группе относятся марганец и кобальт, которые накапливаются в конкрециях в 100—200 раз по отношению к кларку в земной коре и в 30—40 раз по отношению к глубоководным глинам. Во вторую группу входят медь, молибден и никель, коэффициенты концентрации которых составляют 30—40 для земной коры и 10—30 для глубоководных глин. Третья группа объ-

единяет железо, ванадий и цирконий, которые концентрируются в 2—4 раза по сравнению с кларком земной коры и с глубоководными глинами. В четвертую группу можно выделить фосфор и титан с очень мало изменяющимися концентрациями. Все эти элементы накапливаются в конкрециях Тихого океана больше в 1,1—1,6 раза по сравнению с конкрециями Индийского океана (среднее 1,3), за исключением железа и фосфора, концентрации которых в конкрециях Индийского океана выше, чем Тихого.

Интенсивность накопления элементов в конкрециях Индийского океана в общих чертах соответствует ряду геохимических подвижностей элементов в процессе формирования конкреций, приведенному в работе Н. С. Скорняковой и П. Ф. Андрущенко (1964):



особенно при сопоставлении с красными глинами. В данном случае речь идет только о последовательности, в которой располагаются элементы по степени накопления их в конкрециях и о порядке величин коэффициентов концентрации. Дело в том, что в работах различных авторов приводятся иногда довольно значительно отличающиеся друг от друга данные по химическому составу природных объектов. Поэтому трудно сравнивать абсолютные величины коэффициентов концентрации, можно говорить лишь о порядках этих величин и, соответственно, о последовательности их расположения.

Однако все сказанное выше относится к средним содержаниям химических элементов в конкрециях и в осадках. Поскольку в настоящей работе для четырех проб конкреций были анализированы вмещающие осадки, представляло определенный интерес рассмотреть конкретные случаи перераспределения элементов в системе конкреция — осадок. В табл. 7 сопоставляется химический состав конкреций и вмещающих их илов, причем для станций 5200 и 5272, на которых было исследовано по две пробы, приводятся средние значения этих проб. Окислы элементов в таблице расположены в порядке убывания их коэффициентов концентрации.

При рассмотрении табл. 7 прежде всего бросаются в глаза очень высокие коэффициенты концентрации для молибдена. Если в приведенном выше ряду молибден стоит на шестом месте по степени его накопления, то в четырех пробах Индийского океана он занимает первое место, и коэффициенты его концентрации превышают коэффициенты концентрации марганца в 1,5—4,5 раза (максимальное значение 190,0; минимальное — 33,3). Далее порядок расположения элементов в точности соответствует ряду геохимических подвижностей элементов для Тихого океана. Коэффициенты концентрации марганца и кобальта составляют 20—35, никеля — 17, меди и вольфрама 8—11, ванадия, циркония, железа и титана 2,5—6, магния и фосфора 1—1,5; всеми остальными элементами (Ba, S, Al, Si, Ca, Cr) исследованные конкреции обеднены по сравнению с осадками.

Следует особо выделить конкрецию со станции 5270, о которой уже говорилось выше. Это конкреция с низким содержанием железа и большим количеством марганца. Ее марганцевый модуль равен 6,5, в то время как для остальных трех проб он составляет 1,5; 1,9 и 1,5. Помимо того что для нее характерны очень высокие коэффициенты концентрации молибдена, марганца, никеля и меди, абсолютные значения концентраций этих элементов также являются наибольшими из всех изученных проб (см. табл. 1) и этим максимальным содержанием Mo, Mn, Ni и Cu в конкрециях соответствуют минимальные количества их во вмещающих илах. Марганцевый модуль в осадке станции 5270 также ниже, чем в осадках остальных трех станций. Следовательно, при необычно

Перераспределение элементов между конкрециями и вмещающими их осадками  
(содержание, %)

Окислы элементов	Станция 5200			Станция 5202			Станция 5272			Станция 5270		
	конкреция	карбонатный ил	коэффициент концентрации	конкреция	карбонатный ил	коэффициент концентрации	конкреция	радиоляриевый ил	коэффициент концентрации	конкреция	радиоляриевый ил	коэффициент концентрации
MoO <sub>3</sub>	0,044	0,0004	110,0	0,040	0,0012	33,3	0,037	0,0005	74,0	0,076	0,0004	190,0
MnO	23,85	0,98	24,3	28,52	1,15	24,8	24,54	0,72	34,1	37,92	0,50	75,8
CoO	0,32	0,016	20,0	0,42	0,014	30,0	0,32	0,009	35,6	0,060	0,008	7,5
NiO	0,64	0,037	17,3	0,89	0,050	17,8	0,61	0,034	17,9	1,80	0,020	90,0
CuO	0,25	0,028	8,9	0,36	0,033	10,9	0,38	0,038	10,0	1,71	0,024	71,2
WO <sub>3</sub>	0,012	0,0004	30,0	0,015	0,0016	9,4	0,0095	0,0012	7,9	0,0033	0,0037	4,7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,073	0,012	6,1	0,084	0,014	6,0	0,068	0,014	4,8	0,061	0,008	7,6
ZrO <sub>2</sub>	0,060	0,013	4,6	0,055	0,013	4,2	0,061	0,013	4,7	0,018	0,013	1,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,39	4,87	3,6	16,91	4,86	3,5	17,90	3,76	4,8	6,44	3,50	1,8
TiO <sub>2</sub>	1,30	0,28	4,6	1,06	0,43	2,5	0,85	0,32	2,6	0,23	0,42	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,60	0,39	1,5	0,55	0,37	1,5	0,46	0,27	1,7	0,27	0,20	1,4
MgO	1,96	1,87	1,0	2,20	1,86	1,2	1,87	1,89	1,0	2,85	2,08	1,4
BaO	0,15	0,16	0,9	0,13	0,16	0,8	0,15	0,30	0,5	0,20	0,29	0,7
SO <sub>3</sub>	0,46	0,74	0,6	0,51	0,55	0,9	0,38	0,94	0,4	0,17	1,29	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	8,12	0,4	3,44	8,37	0,4	4,00	8,63	0,5	3,21	7,82	0,4
CaO	2,78	22,74	0,1	2,78	18,48	0,2	2,74	2,26	1,2	2,10	0,59	3,6
SiO <sub>2</sub>	14,20	25,02	0,6	9,32	29,37	0,3	14,38	50,98	0,3	12,85	54,54	0,2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0004	0,0056	0,07	<0,0002	0,0055	0,04	0,0003	0,0040	0,08	0,0004	0,0031	0,1
Mn:Fe	1,5	0,22	—	1,9	0,26	—	1,5	0,21	—	6,5	0,16	—

большом накоплении молибдена, марганца, никеля и меди в конкреции вмещающий осадок заметно обедняется этими элементами.

Такого рода зависимость для марганца уже отмечалась прежде. J. Murray A. F. Repard (1891) считают, что конкреции стягивают почти весь марганец из илов, так как во вмещающих конкреции осадках количество марганца значительно ниже, чем в осадках темно-шоколадного цвета, не содержащих конкреции. Этому же мнению придерживается H. Pettersson (1942). При изучении подвижных форм железа и марганца в осадках Индийского океана (Исаева, 1963) было отмечено, что в поверхностном слое осадка, в котором было найдено большое количество конкреций, концентрация четырехвалентного марганца была меньше, чем в подстилающем этот слой осадке.

В настоящем случае это явление обеднения осадка наблюдается только для марганца и связанных с ним молибдена, никеля и меди. Так например, в конкреции со станции 5200 сильно сконцентрирован вольфрам (коэффициент концентрации 30,0), но его абсолютное содержание на этой станции (0,012%  $WO_3$ ) не является максимальным для исследованных проб, наоборот, наибольшему его содержанию — 0,015%  $WO_3$  (ст. 5202) соответствует и максимальное количество его во вмещающем осадке. Правда, эта максимальная концентрация W в конкреции не является необычно высокой, как в случае Ni, Mo и Cu, она лишь слегка повышена, в то время как концентрации никеля и меди в конкреции со станции 5270 отличается на порядок от содержания этих элементов в остальных пробах, а концентрация молибдена — в два раза.

Известно, что в формировании железо-марганцевых конкреций принимают участие вмещающие конкреции осадки. В процессе своего роста конкреции находятся в постоянном контакте с осадком, и частицы осадка включаются в физическую структуру конкреций. Иногда можно проследить очень тонкие прослои осадка, заключенные между слоями конкреции. Наличие или отсутствие таких прослоев, а также толщина слоев окислов марганца и железа в конкрециях, по мнению Дж. Мери (Mero, 1965), является показателем изменения скорости образования конкреций и вмещающих осадков. Изменение коэффициентов корреляции некоторых элементов при пересчете на материал, из которого исключены карбонаты и основные компоненты глинистых минералов (см. табл. 5), условно можно считать показателями того, в какой мере накопление данного элемента в конкреции обязано непосредственно включенному в конкрецию осадку.

Решению проблемы количественного участия осадков в образовании конкреций могли бы, возможно, до некоторой степени помочь корреляционные уравнения. Например, S. El. Wakeel и J. Riley (1961) приводят для пелагических осадков следующую линейную зависимость между содержанием титана и общим содержанием железа:  $TiO_2 = 0,1046 Fe_2O_3 - 0,02$ . Из табл. 5 эта же зависимость для конкреций выражается уравнением:  $TiO_2 = 0,057 Fe_2O_3 - 0,02$ . Любое уравнение такого типа можно представить в общем виде, как  $y = ax + b$ . В данном случае свободные члены обоих уравнений  $b$  равны, а коэффициент  $a$  для конкреций вдвое больше, чем для илов. Если в оба уравнения подставить, допустим, 10%  $Fe_2O_3$ , то значение для титана в осадке будет составлять 1,026%, а в конкрециях 0,55%  $TiO_2$ , т. е. на каждую единицу железа при миграции осадок — конкреция будет приходиться почти вдвое меньшее количество титана, точнее, 1,9: иными словами, железо мигрирует вдвое быстрее титана. Эти выкладки можно проверить другим путем. Средние значения для четырех проб конкреций (см. табл. 7) составляют: 14,66%  $Fe_2O_3$  и 0,86%  $TiO_2$ . Их отношение, т. е. коэффициент концентрации железа относительно титана, равно 17,0. Для четырех проб вмещающих илов средние значения составляют 3,75%  $Fe_2O_3$  и 0,36  $TiO_2$  и коэффициент кон-



центрации железа относительно титана равен 10,4. Отношение коэффициента концентрации в конкрециях к коэффициенту концентрации в осадке равно  $17,0 : 10,4 = 1,7$ , т. е. число, довольно близкое к полученному из корреляционных уравнений значению 1,9. Отсутствие полного совпадения, возможно, обусловлено малым количеством проб вмещающих илов. По этой же причине не удалось вычислить коэффициенты корреляции и линейные корреляционные уравнения для осадков.

В заключение следует коротко остановиться на изменении концентраций химических элементов внутри конкреций. Виллис и Аренс (1962) анализировали четыре слоя одной конкреции Индийского океана и нашли, что количество марганца, магния, никеля и меди возрастает по направлению от ядра к наружному слою, содержание железа и кобальта убывает в том же направлении, а концентрации молибдена, ванадия и титана почти не меняются во всей толще конкреции.

Нами были исследованы в двух пробах конкреций (станции 5186 и 5272) ядро и наружный слой (см. табл. 1). Как видно из этой таблицы, в обеих конкрециях в наружном слое по сравнению с ядром возрастают количества марганца, никеля, меди, магния, железа и серы и убывают концентрации алюминия и кремния. Поведение остальных элементов неодинаково в двух конкрециях: содержание Mo, Ti, Co, W, P, Zr, Ca, V, Cr и Ba увеличивается в наружном слое конкреции со станции 5186 и остается неизменным или уменьшается в наружном слое конкреции со станции 5272.

Причину этого явления, по-видимому, следует искать в разнице концентраций марганца и железа в наружном слое и ядре конкреций. В конкреции со станции 5186 эта разница весьма значительна: 9,21% MnO и 6,08 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количества марганца и железа в наружном слое и ядре конкреции со станции 5272 отличаются гораздо меньше, разница составляет 4,55 MnO и 1,38% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому элементы, связанные корреляционными отношениями с марганцем и железом, накапливаются в большей степени в наружном слое конкреции со станции 5186, а в наружном слое конкреции со станции 5272 их накопление несколько отстает от накопления железа и марганца. Исключения представляют никель и медь, которые больше концентрируются в наружном слое конкреции со станции 5272. Возможно, это связано с составом вмещающих осадков, но, к сожалению, пробы конкреций на станции 5186 были получены при помощи трала, т. е. без вмещающих осадков.

Для получения более полных данных дальнейшее изучение конкреций должно включать исследование химического состава вмещающих конкреции осадков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Безруков П. Л. Распределение железо-марганцевых конкреций на дне Индийского океана.— Океанология, т. 2, вып. 6, 1962.
- Безруков П. Л. Исследования Индийского океана в 35 рейсе э/с «Витязь».— Океанология, т. 3, вып. 3, 1963.
- Исаева А. Б. Геохимические исследования осадков северной части Индийского океана.— Тр. Ин-та океанологии, т. 64, 1963.
- Леонтьев Н. Л. Статистическая обработка результатов наблюдений. Госгесбумиздат, 1952.
- Скорнякова Н. С. Рассеянные железо и марганец в осадках Тихого океана.— Литология и полезн. ископаемые, № 5, 1964.
- Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Фомина Л. С. Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана.— Океанология, т. 2, вып. 2, 1962.
- Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана.— Литология и полезн. ископаемые, № 5, 1964.
- Страхов Н. М. Типы накопления марганца в современных водоемах и их значение для познания марганцевородного процесса.— Литология и полезн. ископаемые, № 4, 1965.
- Arrhenius G., Mero J., Korkisch J. Origin of oceanic manganese minerals. Science, 144, N 3615, 1964.

- Clarke F. M. The data of geochemistry, 5th ed. U. S. Geol. Surv., Bull. N 770, 1924.
- Dietz R. S. Manganese deposits on the northeast Pacific Sea floor. *Calif. J. Mines Geol.* v. 51, N 3, 1955.
- El Wakeel S. K., Riley J. P. Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 25, N 2, 1961.
- Coldberg E. D. Marine geochemistry, 1. Chemical scavengers of the sea. *J. Geol.*, v. 62, N 3, 1954.
- Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 13, N 2/3, 1958.
- Mero J. L. Minerals on the ocean floor.— *Sci. Amer.*, 203, N 6, 1960.
- Mero J. L. Mineral resources on the ocean floor. *Mining Congr. J.*, v. 46, N 10, 1960.
- Mero J. L. The mineral resources of the sea. Elsevier publishing Company. Amsterdam—London—New-York, 1965.
- Murray J., Renard A. Report on deep-sea deposits. In: C. Wyville Thompson (Ed). *Report on the Scientific results of the voyage of H. M. S. «Challenger»*. Eyre and Spottiswoode, London, 5, 1891.
- Pettersson H. Manganese nodules and the chronology of the ocean floor. *Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-samhälles Handlingar*.— Sjätte följden. Ser. B., v. 2, N 8, 1942.
- Riley J. P., Sinhaseni Prapas. Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific ocean. *J. Marine Res.*, v. 17, 466—482, 1958.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— *Bull. Geol. Soc. America*, v. 72, N 2, 1961.
- Willis J. P., Ahrens L. H. Some investigations on the composition of manganese nodules, with particular reference to certain trace elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 26, 751—764, 1962.

Институт океанологии АН СССР  
Москва

Дата поступления  
8.VII.1966

С  
Н  
Н  
К  
Р  
Г  
И  
У  
Н  
С  
Р  
  
О  
М  
Н  
В  
М  
Р  
Ж  
Р  
В  
Л  
К

Т  
Г  
Т  
С  
Г