

712 108

Travaux du Musée Géologique et Minéralogique Empereur Pierre le Grand près
l'Académie des Sciences de Petrograd. Tome II. 1917—1918.

ТРУДЫ
ГЕОЛОГИЧЕСКАГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАГО МУЗЕЯ
ИМЕНИ
ПЕТРА ВЕЛИКАГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМІИ НАУКЪ.

ТОМЪ III.

1917—1918.

Выпускъ 2.

Самойловъ Я. В. и Титовъ А. Г. Желѣзо-марганцовые желваки со дна
Чернаго, Балтійскаго и Баренцова морей.

—♦♦♦—

ПЕТРОГРАДЪ.

1922.

8/3

ГАС 108

4.3.

Travaux du Musée Géologique et Minéralogique Empereur Pierre le Grand près
l'Académie des Sciences de Petrograd. Tome III. 1917—1918.

ТРУДЫ

Прозерено 1974г.

ГЕОЛОГИЧЕСКАГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАГО МУЗЕЯ

ИМЕНИ ИМПЕРАТОРА

ПЕТРА ВЕЛИКАГО

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУКЪ.

ТОМЪ III.

1917—1918.

Выпускъ 2.

Самойловъ Я. В. и Титовъ А. Г. Желѣзо-марганцовые желваки со дна
Чернаго, Балтійскаго и Баренцова морей.

ПЕТРОГРАДЪ.

1922.

1952

БИБЛИОТЕКА
ГЕОЛОГИЧЕСКАГО МУЗЕЯ
Академия Наук СССР.

Напечатано по распоряженію Россійской Академіи Наукъ.
Мартъ 1922 года.

Непремѣнный Секретарь, Академикъ С. Ольденбургъ.

Инв. № 4770.

Россійская Государственная Академическая Типографія.

Р. Ц. № 1436. — 600 экз.

Желъзо-марганцовые желваки со дна Чернаго,
Балтійскаго и Баренцова морей.

Я. В. Самойлова и А. Г. Титова.

(Представлено въ засѣданіи Отдѣленія Физико-Математическихъ Наукъ 24 мая 1917 года).

Результаты изслѣдованій современныхъ осадковъ морского дна имѣютъ существенное значеніе для минералогіи осадочныхъ породъ. Болѣе подробное знакомство съ современными морскими осадками принадлежитъ относительно недалекой порѣ, и въ настоящее время ведется работа надъ приложеніемъ данныхъ, полученныхъ путемъ всесторонняго изслѣдованія матеріала, добытаго со дна морского, къ разрѣшенію различныхъ вопросовъ минералогіи и петрографіи осадочныхъ породъ.

На днѣ морскомъ откладывается:

- 1) матеріаль, принесенный съ суши: а) водою, б) льдомъ или в) вѣтромъ,
- 2) космическій матеріаль,
- 3) матеріаль подводныхъ вулканическихъ изверженій,
- 4) остатки скелетныхъ частей животныхъ и растительныхъ организмовъ, обитающихъ въ морѣ, и
- 5) минеральный матеріаль, образовавшийся или переработан-

ный путем химических или химико-биологических процессов въ самомъ морѣ.

Этотъ послѣдній матеріалъ представленъ или сложными минеральными продуктами, или болѣе или менѣе оформленными минеральными образованиями. Количество таковыхъ очень незначительно. Сюда относятся глауконитъ, цеолиты, кальцитъ, гипсъ, марганцово-железистые желваки, желваки фосфоритовые, баритовые¹.

Интереснѣйшая глава минералогіи — *минералогія морского дна* — требуетъ еще расширенія и накопленія чисто описательнаго матеріала. Много работы должно быть еще удѣлено выясненію генезиса минераловъ дна морского. Въ настоящее время образованіе большинства этихъ минераловъ вызываетъ много споровъ и толкуется весьма неодинаково: какъ много неяснаго даже въ самой природѣ и тѣмъ болѣе въ генезисѣ такого характернаго минерала морского дна, какъ глауконитъ (представляющій результатъ особеннаго превращенія алюмосиликатовъ съ сохраненіемъ щелочей (калія) и одновременнаго отложенія окисловъ желѣза), сколько вопросовъ вызываетъ еще генезисъ цеолитовъ морского дна, представленныхъ однимъ излюбленнымъ цеолитомъ-филипситомъ и т. д.

Но во всякомъ случаѣ свѣдѣнія наши о современныхъ осадкахъ морского дна расширяются, и всѣ проблемы дальнѣйшаго ихъ изученія дѣлаются конкретнѣе и опредѣленнѣе.

Съ другой стороны, мы располагаемъ результатами изученія того минеральнаго матеріала, въ какой превратились осадки морского дна, т. е. осадочныхъ породъ².

¹ Объ образованіи на днѣ морскомъ полевыхъ шпатовъ (ортотлаза, альбита) сводка имѣется у R. A. Daly. Low temperature formation in limestone. *Proceed. of the Nation. Academy of Sciences of the Unit. St. of America.* 1917. III, p. 659.

² Въ послѣднее время не разъ высказывались сѣтованія на то, что изслѣдованію осадочныхъ породъ удѣляется гораздо менѣе вниманія, нежели изученію породъ изверженныхъ, и эти сѣтованія надо признать вполне справедливыми. Правда, осадочныя породы составляютъ только весьма незначитель-

Но мы чрезвычайно мало осведомлены о той пограничной зонѣ, которая отдѣляетъ свѣжіе, сейчасъ отлагающіеся осадки отъ уже оформленныхъ осадочныхъ породъ. Отъ нашего наблюденія ускользаетъ та лабораторія, въ которой происходитъ превращеніе первыхъ во вторые, т. е. сложный и своеобразный процессъ *діагенезиса*, употребляя этотъ терминъ въ томъ смыслѣ, какъ это указывалось нами ранѣе ¹. И для углубленнаго знанія природы осадочныхъ породъ и генезиса заключенныхъ въ нихъ минераловъ представляется необходимымъ возможно ближе осветить процессы, протекающіе въ зонѣ діагенезиса. Зона діагенезиса представляется теперь областью, куда направляется цѣлый рядъ химико-минералогическихъ запросовъ, остающихся пока совсѣмъ безъ отвѣта. Знакомый намъ матеріалъ, складывающій дно морское, уходитъ изъ поля нашего наблюденія и изученія, чтобы потомъ предстать предъ нами въ видѣ готовой законченной породы, а цѣлая полоса въ біографіи этой породы, и какъ разъ полоса наиболѣе дѣятельныхъ и энергичныхъ химико-минералогическихъ и биологическихъ процессовъ, составляющихъ сущность діагенетическихъ превращеній, остается для насъ пока покрытой тайной.

Справедливо намѣтить совокупность тѣхъ загадокъ, которыя заключены въ зонѣ діагенезиса. Болѣе детальное выясненіе тѣхъ запросовъ, какіе ставятся зонѣ діагенезиса, дастъ болѣе порывъ для настойчивыхъ шаговъ въ дѣлѣ устремленія къ фактическому ознакомленію съ этой зоной.

На ряду съ работой по дальнѣйшему расширенію нашихъ знаній объ осадкахъ дна морского, каковая работа уже продвинута впередъ и методологически испытана, необходимо добыть

ную часть всей массы земной коры—около 50% (ср. F. W. Clarke. The data of geochemistry. W. 1906 p. 31). Однако, въ иномъ свѣтѣ представится роль осадочныхъ породъ, если учесть ихъ содержаніе только въ верхней, поверхностной части земной коры и принять во вниманіе значительно большую въ общемъ химическую подвижность осадочныхъ породъ по сравненію съ породами изверженными.

¹ Ср. Я. В. Самойловъ. Мѣсторожденія тяжелаго шпата восточной части Костромской губ. ИАН. Петр. 1910, IV, стр. 878.

матеріаль изъ зоны діагенезиса и приступить къ его всестороннему изслѣдованію. Нужно сконструировать инструменты, которые доставляли бы на бортъ судна матеріаль изъ достаточной глубины ниже дна морского, вообще изъ всей зоны діагенезиса (естественно думать, что толщина зоны діагенезиса неодинакова въ различныхъ областяхъ, но данными о мощности ея мы не располагаемъ; неодинакова и интенсивность процессовъ въ различныхъ горизонтахъ зоны діагенезиса).

Необходимо осуществить условія для самаго разнообразнаго изслѣдованія этого матеріала, какъ химико-минералогическаго, такъ и бактериологическаго¹. Такое устройство потребуетъ значительныхъ усилій, но, несомнѣнно, они будутъ преодолены, если только будетъ достаточно интенсивенъ интересъ къ поднятому вопросу.

Далѣе, можетъ быть, мыслимы и какія-либо экспериментальныя работы въ этой области, хотя осуществленіе ихъ, несомнѣнно, весьма трудно. Осадки морского дна должны были бы подвергаться изслѣдованію въ условіяхъ, аналогичныхъ діагенезису, т. е. обрабатываться морской водой плоть, содержащей соотвѣтственные газы и зараженной соотвѣтственной микрофлорой. Необходимо было бы учесть и то давленіе, при которомъ идутъ процессы діагенетическіе.

Какъ извѣстно, совершенно исключительное значеніе въ дѣлѣ изученія осадковъ морского дна имѣла знаменитая экспедиція «Челленджера», происходившая въ 1873—76 годахъ. Работами этой экспедиціи подробно выясненъ и вопросъ о желѣзо-марган-

¹ По вопросу о бактеріяхъ моря можно указать весьма интересное изслѣдованіе Б. Л. Исаченко. «Изслѣдованія надъ бактеріями Сѣвернаго Ледовитаго Океана».—Труды Мурманской Научно-Промысловой Экспедиціи 1908 г. Петр. 1914. Первая глава этой работы посвящена литературно-критическому очерку изслѣдованій бактерій моря. Тамъ отмѣчаются совершенно противоположныя указанія различныхъ авторовъ о бактеріяхъ въ морскихъ осадкахъ; такъ, согласно Фишеру, грунтъ океана не содержитъ бактерій (Б. Л. Исаченко, I с., стр. 8), а Руссель устанавливаетъ, что число бактерій въ плу значительно больше, чѣмъ въ одинаковомъ объемѣ воды находящихся надъ нимъ слоевъ (I с., стр. 14).

цовыхъ желвакахъ на днѣ моря. Уже самыя раннія статьи, излагающія результаты обработки матеріаловъ, собранныхъ «Челленджеромъ», упоминаютъ о марганцовыхъ желвакахъ, которые привлекали вниманіе всѣхъ участниковъ экспедиціи.

Первое указаніе имѣется въ предварительномъ сообщеніи Томсона¹, посвященномъ природѣ морскихъ осадковъ, добытыхъ экспедиціей въ 1874 году во время плаванія въ южныхъ моряхъ. Авторъ отмѣчаетъ большое распространеніе желваковъ перекиси марганца (the peroxide of manganese) въ области глубоководной² глины (red clay). Нѣкоторыя органическія тѣла, какъ зубы акулъ, точно также неорганическія тѣла, какъ желваки или куски пемзы, бывають покрыты MnO_2 , въ видѣ тонкой черной скорлуповатой корки. Трудно опредѣлить, по мнѣнію Томсона, содержаніе Mn въ глубоководной глинѣ³, но оно должно быть значительно. «Несомнѣнно марганецъ, подобно желѣзу, освобождается при разрушеніи органическихъ тѣлъ и раковинъ» (I. c., p. 46); какъ извѣстно, содержаніе марганца въ нѣкоторыхъ водоросляхъ доходитъ до 4%.

¹ C. W. Thomson. Preliminary notes on the nature of sea-bottom by the soundings of H. M. S. «Challenger» during her cruise in the «Southern Sea» in the early part of the year 1874. — Proceed. of the R. Society of London. 1875. XXIII. p. 45.

² Названіе «red clay» представляется намъ наиболее удобнымъ перевести или вѣрнѣе замѣнить названіемъ «глубоководная» глина, а не дословнымъ переводомъ — «красная» глина, въ виду тѣхъ неясностей и смѣшеній, какія могло бы вызывать своей неопредѣленностью названіе «красная» глина. Доводы за удержаніе этого названія, какіе приводитъ Мэррей и Ренаръ (Deep-sea-deposits, p. 190) чрезвычайно ослабляются ихъ же собственнымъ дальнѣйшимъ изложеніемъ.

³ Для того, чтобы ориентироваться въ содержаніи марганца въ различныхъ морскихъ осадкахъ, можно привести слѣдующія числа. Въ глубоководной глинѣ (red clay) среднее содержаніе MnO_2 изъ 25 анализовъ образцовъ, собранныхъ экспедиціей Челленджера, — 1.62% (J. Murray a. A. Renard. Deep-sea deposits. L. 1891, p. 193, 425—435). Колебанія въ предѣлахъ отъ 0 до 14.53% (последнее число стоитъ совершенно особнякомъ, наблюдалось только въ одномъ случаѣ, гдѣ въ глубоководной глинѣ находились въ изобиліи марганцовыя зерна). Въ экспедиціи Gauss (J. Gebbing. Chemische Untersuch. v. Meeresboden, Meereswasser und Luftproben d. Deutschen Südpolar Expedition 1901—1903. Berl. 1909, p. 87—104) въ трехъ анализахъ глубоководной глины содер-

Докладъ Томсона¹ объ экспедиціи «Челлэнджера» въ засѣданіи Британской Ассоціаціи въ Глазго помѣщенъ въ Nature въ 1876 г.

Въ докладѣ указывается, что въ глубоководной глинѣ содержатся желваки различныхъ размѣровъ отъ саговаго зерна до размѣровъ апельсина и больше, состоящіе почти изъ чистой перекиси марганца. Количество желваковъ весьма велико (enormous quantity). Больше всего они похожи на образцы минерала—вада. О находкѣ на днѣ моря марганцовыхъ желваковъ авторъ говоритъ, какъ о чрезвычайно своеобразномъ и новомъ наблюденіи, которое пока не имѣетъ еще для себя объясненія.

жаніе $MnO : 0.04, 0.5$ и 1.3% . Въ экспедиціи Gazelle въ одномъ анализѣ— 0.5% MnO . Въ послѣднее время произведенъ весьма тщательный анализъ глубоководной глины Клэркомъ (F. W. Clarke. The composition of the red clay. Proceed. of the R. Society of Edinburgh. 1907. XXVII, p. 167). Онъ проанализировалъ смѣсь, приготовленную изъ 51 образца глубоководной глины изъ самыхъ различныхъ мѣстъ (8—со дна Атлантическаго океана, 2—Индійскаго и 41—Великаго). Содержаніе MnO_2 оказалось— 1.21% . Необыкновенно высокое содержаніе марганца наводитъ на мысль, говоритъ Клэркъ, о присутствіи разсѣянныхъ или зарождающихся марганцовыхъ желваковъ.

Въ радиоляріевомъ илѣ въ трехъ анализахъ экспедиціи Челлэнджеръ обнаружено: $0.57, 3.23\%$ MnO_2 и 1.74% MnO .

Въ глобигериновомъ илѣ изъ 24 анализовъ образцовъ Челлэнджера: въ 14 анализахъ марганца не обнаружено, въ 5 анализахъ обнаружены слѣды и въ 5 анализахъ— $0.85; 1.10; 1.69; 3.00$ и 4.80% MnO . Въ четырехъ анализахъ экспедиціи Gazelle найдено: сл.; сл.; 0.3 и 0.5 MnO_2 . Въ 11 анализахъ экспедиціи Gauss обнаружено: сл.; сл.; $0.004; 0.02; 0.02; 0.02; 0.03; 0.04; 0.06; 0.08; 0.1$. Между прочимъ, Gebbing (l. c., p. 107) утверждаетъ, что не нахождение Mn во многихъ анализахъ Челлэнджера обязано самому методу анализа, при примѣненіи котораго небольшія количества марганца могли ускользнуть.

Въ птероподовомъ илѣ марганецъ не обнаруженъ (3 анализа Челлэнджера).

Въ діатомовомъ илѣ въ анализахъ Челлэнджера Mn не обнаруженъ, а въ анализахъ экспедиціи Gauss найдено 0.08% MnO .

Въ голубомъ илѣ изъ трехъ анализовъ Челлэнджера: въ 2-хъ—не обнаружено, въ одномъ—слѣды Mn.

Изъ этихъ анализовъ можно заключить, что наибольшее количество марганца содержится въ глубоководной глинѣ и радиоляріевомъ илѣ; всѣ же остальные осадки—глобигериновый, птероподовый, діатомовый и голубой илѣ содержатъ меньше марганца.

¹ «The Challenger Expedition». Nature. 1876. Vol. 14, № 361, p. 492.

Этимъ же 1876 годомъ помѣчены также статьи Бьюкэнэна, Мэррея и Виллемусъ-Сума.

Въ небольшой статьѣ Бьюкэнэнъ¹ говоритъ о первоначальномъ изслѣдованіи весьма замѣчательнаго и неожиданнаго находенія минерала, очевидно, образующагося на днѣ моря, болѣе всего похожаго на пспломеланъ, и обѣщаетъ въ ближайшемъ болѣе подробное изслѣдованіе этого минерала. Дѣйствительно, въ томъ же году появляется другая работа Бьюкэнэна², въ которой детальнѣе описываются марганцовыя образованія, и выдѣляются четыре типа такихъ образованій. Химическій анализъ обнаруживаетъ нерастворимый остатокъ и находеніе Al, Mn, Fe, Ni и Co. На расколѣ желваковъ наблюдаются неправильныя концентрическіе слои MnO_2 , чередующіеся съ тонкими полосами другого землистаго вещества.

Объ этомъ же минеральномъ тѣлѣ говоритъ и Мэррей³, указывая, что въ формѣ желваковъ или конкрецій, натековъ (инкрустаціи) или зеренъ перекиси марганца, какъ называетъ это минеральное тѣло Мэррей, находится въ большемъ или меньшемъ количествѣ почти во всѣхъ морскихъ осадкахъ и на всѣхъ глубинахъ. Размѣры образцовъ перекиси марганца колеблются въ значительныхъ предѣлахъ—отъ величины горошины до большихъ желваковъ вѣсомъ въ нѣсколько фунтовъ. Подробно описываются марганцовыя желваки изъ нѣкоторыхъ отдѣльныхъ станцій, напр., со станціи 318. Выдѣляются двѣ группы желваковъ: 1) желваки черно-бурые, состоящіе цѣлкомъ изъ скорлуповатыхъ концентрическихъ слоевъ и 2) желваки, заключающіе въ себѣ постороннее ядро, окруженное концентрическими слоями. Такимъ ядромъ весьма часто являются куски немзы, нерѣдко

¹ J. Y. Buchanan. Chemical and geological work done on board H. M. S. «Challenger». Proceedings of the R. Society of London. 1876. XXIV, 606—609.

² J. Y. Buchanan. On chemical work done on board H. M. S. «Challenger». Proceedings of the R. Society of London. 1876. XXIV, 593 (эта же работа перепечатана въ Scientific Papers by J. Y. Buchanan. Vol. I. Cambr. 1913).

³ J. Murray. On oceanic deposits examined on board H. M. S. «Challenger». Proceed. of the R. Society of London. 1876. XXIV, 471.

импрегнированные развѣтвляющимися марганцовыми прожилками или даже въ большей своей части уже замѣщенные марганцовыми отложеніями. Часто ядромъ служатъ кости, особенно слуховыя, китообразныхъ, повидному, довольно устойчивыя, а также зубы акуль, окруженные марганцовой концентрически-скорлуповатой коркой, достигающей иногда до дюйма толщины. Центръ желвака могутъ иногда занимать и включенія самой глубоководной глины.

Описываются пленки и отдѣльные пятна перекиси марганца, покрывающія различные остатки организмовъ—раковины глобигеринъ и радіолярій, кораллы.

Виллемусъ - Сумъ¹, зоологъ экспедиціи «Челленджеръ», упоминаетъ о марганцовыхъ конкреціяхъ, встрѣченныхъ въ большомъ количествѣ на пути изъ Японіи на Сандвичевы острова, на глубинѣ 2740—3125 фатомовъ². Тамъ, гдѣ находились эти марганцовыя конкреціи, всегда также обнаруживалось большое количество животныхъ, а именно мелкихъ плеченогихъ (*Orbicula*), мшанокъ и раковинъ изъ рода *Arca*, которыя были прикрѣплены къ желвакамъ.

Въ 1877 году появилась статья Чърча³, въ которой авторъ даетъ количественный химическій анализъ желвака со дна Тихаго

¹ R. v. Willemoes-Suhm. Von der Challenger Expedition. Zeitschr. für wissenschaftl. Zoologie. 1876. XXVII, p. CIV.

² Фатомъ или морская сажень равняется 6 футамъ. По поводу такой, представляющей несомнѣнные неудобства, пестроты въ линейныхъ мѣрахъ можно напомнить слѣдующее. На морскихъ картахъ за основную линейную единицу принимается длина 1 минуты дуги большого круга земного шара, которая называется морской милей. Морская миля дѣлится на 10 кабельтовыхъ, послѣдній дѣлится на 100 фатомовъ или морскихъ сажень; слѣдовательно морская миля содержитъ 1000 фатомовъ или морскихъ сажень; такая морская сажень равняется 6 футамъ. слѣдовательно, эта система представляетъ всѣ преимущества десятичной системы мѣръ и вмѣстѣ съ тѣмъ имѣетъ естественную основную единицу, просто связанную съ географической градусной сѣткой. Съ такой точки зрѣнія пользующіея морскими картами находятъ, что метръ и километръ представляютъ для нихъ мѣры неудобныя и громоздкія.

³ A. H. Church. Manganese in the sea. — Mineralogical Magazine. 1877. I, 50—53.

океана между Японіей и Сандвичевыми островами съ глубины 2740 фатомовъ. Хотя авторъ считаетъ это нѣсколько преждевременнымъ, но тѣмъ не менѣе въ расчетѣ, что позднѣйшіе анализы подтверждать это, онъ предлагаетъ выдѣлить отдѣльный минералъ состава $2\text{MnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и аq., которому онъ даетъ названіе *pelagite* (Pelagite). Конечно, если бы здѣсь вообще могла быть рѣчь о какомъ-нибудь опредѣленномъ минералѣ¹, то, согласно анализу Чэрча, во всякомъ случаѣ не такого состава.

По справедливости Чэрчъ отмѣчаетъ, что его анализъ устанавливаетъ, что разсматриваемые желваки не представляютъ собою «перекиси марганца», между тѣмъ «широко распространенныя замѣтки въ газетахъ и различнаго рода періодическихъ изданіяхъ, англійскихъ и иностранныхъ», утверждаютъ, «что всѣ эти темно-окрашенныя океанскія конкреціи состоятъ почти исключительно изъ чистой черной окиси марганца». Это замѣчаніе Чэрча подчеркиваетъ, между прочимъ, что обнаруженные на днѣ морскомъ желваки вызывали въ то время къ себѣ интересъ не только въ кругу специалистовъ.

Указывалось органическое происхожденіе этихъ желваковъ, но, согласно Чэрчу, найти непосредственный источникъ такого большого количества марганца—трудно, такъ какъ этотъ элементъ нисколько не представляетъ собою распространенной составной части животныхъ или растительныхъ организмовъ.

Въ томъ же году въ статьѣ «Deep sea muds»² и въ слѣдующемъ году въ работѣ³, посвященной распространенію вулканическихъ остатковъ на днѣ океана, Мэррей останавливается на генезисѣ марганцовыхъ желваковъ. Источникъ марганца—вулканическіе минералы. Послѣдніе разрушаются подъ вліяніемъ

¹ Совершенно справедливо говоритъ Dana (Descriptive Mineralogy. I. 1894, p. 260): these nodules obviously do not represent a mineral species.

² J. Murray. Deep sea muds. Nature. 1877. XV, p. 340.

³ J. Murray. On the distribution of volcanic debris over the floor of the Ocean, its character, source and some of the products of its desintegration and decomposition. — Proceedings of the R. Society of Edinburgh (1875—1878). 1878. IX, 247.

углекислоты и кислорода океанической воды, марганецъ растворяется, получается карбонатъ марганца, который затѣмъ окисляется и отлагается въ видѣ перекиси. Выдѣленіе CO_2 со дна океана близъ вулканическихъ острововъ весьма ускоряетъ процессъ, приводящій къ отложенію перекиси марганца. Въ нерастворимомъ остаткѣ-скелетѣ желваковъ находятся кристаллы оливина, кварца, авгита, магнетита и другихъ минераловъ, заключающихся въ глинь. Въ зависимости отъ мѣстонахожденія желваковъ различны, какъ ядра желваковъ, такъ и части желваковъ, образованныя концентрическими слоями. Описываются желваки, въ которыхъ можно было прослѣдить отдѣльные періоды роста: медленно растущій плотный желвакъ съ акульнымъ зубомъ въ ядрѣ попалъ подъ дѣйствіе вышавшаго вулканическаго пепла, и дальнѣйшее отложеніе марганца шло уже съ захватомъ этого пепла.

Естественно, что въ связи со всѣмъ этимъ въ марганцовыхъ желвакахъ наблюдаются значительныя колебанія въ содержаніи Al_2O_3 , SiO_2 и проч.

По мнѣнію автора, отложенія перекиси марганца на глубинѣ океана отличны по своей структурѣ и составу отъ извѣстныхъ марганцовыхъ рудъ.

Въ томъ же томѣ изданій Эдинбургскаго Общества имѣется небольшая статья Бьюкэнэна¹, въ которой указывается на повсемѣстность марганцовыхъ желваковъ, особенно въ Тихомъ океанѣ. Отмѣчается различіе въ размѣрахъ желваковъ и ихъ концентрическое сложеніе. Въ желвакахъ содержатся тѣ же минеральныя части, какія заключены въ илѣ, откуда желвакъ взятъ. Сверхъ того, въ желвакахъ обнаружены Cu , Co и Ni . Гигроскопическая вода желваковъ имѣетъ щелочную реакцію. Исполнены частичные химическіе анализы шести образцовъ, въ которыхъ обнаружено: MnO_2 въ количествѣ отъ 24,4% до 41,1%

¹ J. Y. Buchanan. Note on the manganese nodules found on the bed of the Ocean. Proceedings of the R. Society of Edinburgh. 1878. IX, 287—9.

и Fe_2O_3 въ количествѣ отъ 18,0% до 24,8% въ различныхъ образцахъ. Весь марганецъ находится въ видѣ MnO_2 .

Свѣже вынутые желваки—мягки; они легко рѣжутся ножомъ. Постепенно на воздухѣ они затвердѣваютъ.

1878 годомъ помѣчена также статья Бьюкэнэна¹, посвященная описанію марганцовыхъ желваковъ въ прибрежной области. Осенью этого года Бьюкэнэнъ встрѣтилъ въ устьѣ Loch Fyne, на глубинѣ 104 фатомовъ, т. е. въ самой глубокой части Firth of Clyde, большое количество желваковъ, которые, будучи освобожденными отъ окружающей глины, обнаружили тонко скорлуповатую черную поверхность; легко рѣзались ножомъ, давая черно-бурый порошокъ. При испытаніи эти желваки оказались содержащими MnO_2 .

Они сходны съ марганцовыми желваками, собранными экспедиціей Челлэнджера, но отличаются своими меньшими размѣрами (83 желвака вѣсили 142,7 гр., средній вѣсъ—1,7 гр.; объемъ всѣхъ желваковъ 58 куб. см., средній объемъ—0,7 куб. см.; уд. вѣсъ—2,46). Форма желваковъ въ общемъ сферическая. Самый большой желвакъ, нѣсколько удлиненный, имѣетъ размѣры $13 \times 9 \times 6$ мм. Вторымъ отличіемъ отъ челлэнджеровскихъ желваковъ является большое количество минеральныхъ включеній, остающихся отъ обработки крѣпкою HCl . Это находитъ себѣ объясненіе въ различіи дна. И въ желвакахъ изъ глубоководной глины встрѣчаются, послѣ обработки HCl , минеральныя включенія, но въ относительно ничтожномъ количествѣ. Въ Loch Fyne главная масса ила состоитъ изъ кварцеваго песка, придающаго желвакамъ видъ песчаника, сцементированнаго главнымъ образомъ MnO_2 .

Въ желвакахъ съ твердымъ ядромъ эти послѣднія представляютъ куски породъ изъ сосѣднихъ береговъ, но гораздо чаще желваки содержатъ мягкое ядро, богатое марганцомъ, окружен-

¹ J. Y. Buchanan. Manganese nodules in Loch Fyne.—Nature. 1878. Vol. 18, № 467, p. 628.

ное черной песчаной оболочкою, и все это заключено въ характерную скорлуповатую черную корку.

Въ желвакахъ обнаружено присутствіе Со. Имѣющая щелочную реакцію гигроскопическая вода издаетъ битуминозный запахъ.

Положеніе желваковъ въ илу, связь ихъ съ раковинами, должны, по мнѣнію автора, при тщательномъ изученіи пролить свѣтъ на способъ образованія желваковъ.

Имѣвшіеся въ распоряженіи Виллемусъ-Сума (ср. выше) марганцовые желваки¹ были переданы имъ для изслѣдованія Гюмбелю². Послѣдній останавливается на генезисѣ марганцовыхъ желваковъ. Первое впечатлѣніе автора было таково, что въ выдѣленіи желваковъ принимаютъ участіе организмы; поэтому, желваки были подвергнуты микроскопическому изслѣдованію въ шлифахъ и пороцкѣ. Никакихъ слѣдовъ организмовъ не было обнаружено, и потому авторъ приходитъ къ заключенію, что въ образованіи желваковъ организмы не принимали существеннаго участія (мы не останавливаемся сейчасъ на тѣхъ возраженіяхъ, какія могутъ быть здѣсь сдѣланы). Непосредственное выдѣленіе изъ морской воды исключается вслѣдствіе ничтожнаго содержанія марганца въ водѣ. Желваки связаны генетически съ подводными вулканическими явленіями (пемза внутри желваковъ). Они образовались или 1) вслѣдствіе разложенія вулканическихъ минераловъ—силикатовъ, содержащихъ марганецъ, или 2) представляютъ собою выдѣленія минеральныхъ источниковъ. Большое скопленіе марганцовыхъ желваковъ, а главнымъ образомъ ихъ структура—оолитовое сложеніе, склоняютъ Гюмбеля ко второму предположенію: онъ считаетъ наиболѣе вѣроятнымъ, что марган-

¹ Въ своемъ основномъ трудѣ (Report on the Deep-sea deposits. L. 1891, p. 341) Мэррей и Ренаръ указываютъ, что, когда со два доставались значительныя количества марганцовыхъ желваковъ, участникамъ экспедиціи разрѣшалось иногда брать образцы для собственнаго употребленія.

² W. Gümbel, Ueber die im Stillen Ocean auf dem Meeresgrunde vorkommenden Manganknollen. — Sitzungsberichte d. math.-physik. Classe d. Akad. d. Wissensch. zu München. 1878. VIII, 289.

новые желваки Тихаго океана заимствовали свой марганецъ изъ подводныхъ источниковъ (untermeerischen Quellen), и оолитообразная форма желваковъ обязана тому движенію, которое должно было сопровождать выходъ источниковъ на днѣ моря.

Въ статьѣ Гюмбеля приводится подробный химическій анализъ марганцоваго желвака, исполненный А. Швагеромъ. Последнимъ произведенъ анализъ матеріала, высушеннаго при 110° , а также—анализъ нерастворимаго остатка, полученнаго послѣ обработки матеріала азотной кислотою.

Въ 1881 г. Бьюкэнэнъ¹ прочелъ докладъ въ засѣданіи Бриганской Ассоціаціи: On manganese nodules and their occurrence on the sea-bottom, гдѣ демонстрировалъ марганцовые желваки изъ южной части Тихаго океана и изъ Loch Fyne. Кромѣ послѣдняго мѣста, докладчикъ отмѣтилъ еще находженіе марганцовыхъ корокъ на раковинахъ и трубкахъ червей между Garvelloch Island и Island of Scarba и въ Loch Sumart. Почти по всемъ своимъ признакамъ желваки изъ Loch Fyne сходны съ океаническими, но степень окисленія Mn въ первыхъ колеблется въ предѣлахъ $MnO_{1.5}$ — $Mn_{1.6}$, при чемъ мягкое ядро желваковъ отвѣчаетъ $MnO_{1.75}$, а наружная корка — $MnO_{1.5}$, а въ океаническихъ желвакахъ въ предѣлахъ $MnO_{1.90}$ — $MnO_{1.95}$. Количество нерастворимаго въ HCl остатка въ океаническихъ желвакахъ 16—30%, въ желвакахъ изъ Loch Fyne: 28—33%. Океаническіе желваки содержатъ больше Ni и Co, чѣмъ желваки изъ Loch Fyne, но въ послѣднихъ заключаются явственныя слѣды Si, между тѣмъ какъ для океаническихъ желваковъ Si—менѣе обычна.

Всѣ безъ исключенія желваки содержатъ остатки органическаго вещества; гдѣ окислы марганца не концентрируются въ

¹ J. Y. Buchanan. The Chemical News. 1881. XLIV, p. 253 (read before the British Associat., York Meeting). Этимъ же годомъ помѣчена работа Норденшельда, указывающая на вахожденіе желваковъ въ Карскомъ морѣ, но какъ эта работа, такъ и всѣ, описывающія находженіе желваковъ въ Баренцовомъ, Балтійскомъ и Черномъ моряхъ, разсматриваются ниже, въ соответственныхъ главахъ.

желваки, они инкрустируютъ остатки животныхъ—раковины, трубки червей и друг. Въ желвакахъ наблюдается MnO_2 и Fe_2O_3 , при чемъ соотношеніе между ними колеблется отъ почти полного исчезновенія Fe_2O_3 до почти полного исчезновенія MnO_2 .

Бьюкэнэнъ полагаетъ, что для образованія желваковъ необходимо участіе организмовъ. Разрушеніе животнаго вещества въ присутствіи сульфатовъ морской воды редуцируетъ послѣдніе въ сульфиды, которые въ свою очередь, реагируя на Fe и Mn минераловъ (преимущественно) силикатовъ, заключающихся въ илу, образуютъ сульфиды этихъ металловъ. Когда органическое вещество исчерпано, эти сульфиды дѣйствіемъ кислорода воды переводятся въ окислы, образующіе желваки или корки охристыхъ окисловъ, естественно заключающихъ въ себѣ различныя составныя части ила.

Буссэ́нго¹ въ своей статьѣ: «Sur l'apparition du manganèse à la surface des roches» останавливается на указаніяхъ о присутствіи марганцовыхъ пленокъ на поверхности различныхъ породъ. Далѣе, онъ описываетъ (согласно ранѣе цитированнымъ нами авторамъ) желѣзномарганцовые желваки на днѣ моря. По вопросу объ ихъ генезисѣ онъ склоняется къ гипотезѣ объ образованіи желваковъ изъ карбонатовъ. Находящаяся въ морской водѣ углекислота благопріятствуетъ растворенію карбонатовъ. При удаленіи CO_2 , карбонаты осаждаются и углекислое желѣзо окисляется въ Fe_2O_3 , а углекислый марганецъ въ MnO_2 или Mn_2O_3 . Такой же процессъ, по мнѣнію Буссэ́нго, приводитъ и къ образованію черныхъ марганцовыхъ пленокъ на поверхности различныхъ породъ.

Образцы морской воды, взятые между Нью-Йоркомъ и Марселемъ, были переданы для изслѣдованія Dieulafait². По истеченіи мѣсяца въ бутылкахъ, гдѣ сохранялись эти образцы, отложился желѣзистый осадокъ, весьма богатый марганцемъ.

¹ Boussingault, Annales de Chimie et de Physique. 1882. XXVII, p. 259.

² Dieulafait, Le manganèse dans les eaux des mers actuelles et dans certains de leurs dépôts etc. Compt. Rend. 1883. XCVI, p. 718.

Такой же результат получился при изслѣдованіи морской воды изъ Индійскаго океана, Краснаго и Средиземнаго морей. Dieulafait полагаетъ, что желѣзо, какъ и марганецъ, находятся въ морской водѣ¹ въ видѣ карбонатовъ; на поверхности моря происходитъ окисленіе и затѣмъ осажденіе марганца. Такъ, по мнѣнію автора, образуются марганцовыя отложенія на днѣ морей. Dieulafait отвергаетъ другія гипотезы: связь марганцовыхъ образованій съ минеральными источниками на днѣ морей (Гюмбель) и съ переработкой вулканическаго матеріала (Мэррей).

Согласно Verril'у², среди отложеній на днѣ моря въ области Гольфъ-стрѣма въ разныхъ мѣстахъ, на глубинѣ 1000—1600 фатомовъ, находятся въ большомъ количествѣ твердыя, очень неправильныя скорлуповатыя плоскія конкреціи изъ глины, окиси желѣза и большаго или меньшаго количества окиси марганца. Вѣсъ различныхъ конкрецій колеблется отъ немногихъ унцій (унція—около 28 граммъ) до 20 фунтовъ и болѣе; толщина отъ 1 до 6 дюймовъ.

Въ I томѣ отчета Томсона и Мэррея³ по научнымъ изслѣдованіямъ экспедиціи Челлэнджера во многихъ мѣстахъ имѣются указанія на нахожденіе марганцовыхъ желваковъ. Приводятся нѣкоторые рисунки и таблицы, изображающіе желваки, указываются полныя химическіе анализы марганцовыхъ желваковъ Дитмара (стр. 1043) и Ренара (стр. 1048) и въ нѣсколькихъ строкахъ (стр. 1042) излагается взглядъ Мэррея на генезисъ этихъ желваковъ. Все это въ полной связи и гораздо подробнѣе приводится въ основнѣй работѣ: Deep-sea deposits (см. ниже).

Въ своихъ замѣткахъ о метеоритахъ Локайръ⁴ излагаетъ

¹ Ср. ниже весьма существенныя замѣчанія по этому вопросу Мэррея и Ренара.

² A. E. Verril. Notice of the remarkable marine fauna occupying the outer banks of the Southern Coast of New England. Americ. Journal of Science. 1884. XXVIII, p. 378.

³ C. W. Thomson a. J. Murray. Report on the scientific results of the voyage of H. M. S. Challenger during the years 1873—76. L. 1885. I.

⁴ J. N. Lockyer. Notes on meteorites. Nature. 1888. XXXVIII, p. 532.

изслѣдованія Мэррея и Ренара о космической пыли на днѣ морскомъ и въ связи съ этимъ ставитъ вопросъ, не имѣютъ ли желѣзисто-марганцовые желваки отчасти, хотя бы и въ малой степени, метеоритное происхожденіе (содержаніе Ni и Co въ марганцовыхъ желвакахъ).

Въ работѣ, посвященной описанію осадковъ, собранныхъ экспедиціей *Gazelle*, Гюмбель¹ указываетъ на нахожденіе марганцовыхъ конкрецій на глубинѣ 5084 метр. къ югу отъ острововъ Кука, $25^{\circ}50'$ ю. ш. и $161^{\circ}42'$ з. д., совершенно схожихъ съ тѣми конкреціями, какія были добыты экспедиціей Челленджера.

Гризноватобурые желваки, имѣющіе форму картофелинъ, состоятъ изъ многочисленныхъ тонкихъ, прикрывающихъ другъ друга пластинокъ и скорлупокъ, которыя очень часто прерываются слоями красноватаго ила. Внутри желваковъ очень часто находятся кусочки немзы и обломки костей, вокругъ которыхъ шло образованіе желваковъ. Самая масса желваковъ не содержитъ никакого слѣда органической структуры, и происхожденіе ихъ не связано съ органическими процессами. Гюмбель останавливается на вопросѣ о происхожденіи этихъ желваковъ и высказываетъ прежнюю свою гипотезу (см. выше).

Указанія на марганцовыя и желѣзомарганцовыя конкреціи на днѣ морскомъ имѣются въ обзорной статьѣ Н. И. Андрусова², представляющей по совершенно справедливому замѣчанію автора: «почти первое болѣе полное сопоставленіе въ сжатомъ видѣ главнѣйшихъ результатовъ глубоководныхъ изслѣдованій» на русскомъ языкѣ.

¹ Gumbel. Die mineralogisch-geologische Beschaffenheit der auf der Forschungsreise S. M. S. «Gazelle» gesammelten Meeresgrund-Ablagerungen. Die Forschungsreise S. M. S. «Gazelle» in den Jahren 1874 bis 1876. Berl. 1888. II. Th., p. 101.

² Н. И. Андрусовъ. Современное состояніе нашихъ знаній о распредѣленіи осадковъ и организмовъ въ глубинахъ океановъ. Горн. Журн. 1889. III, 318.

Въ своей статьѣ: «On the occurrence of sulphur in marine muds and nodules, and its bearing on their mode of formation» Бьюкэнентъ¹ указываетъ, что его вниманіе привлекла тѣсная зависимость между отложеніями окисловъ марганца на днѣ морскомъ и работою аннелидъ. Вдумываясь глубже въ эти соображенія, онъ пришелъ къ убѣжденію, что образованіе марганцевыхъ отложеній на днѣ моря находится въ зависимости отъ имѣющей тамъ органической жизни (ср. стр. 38).

Вещества, образующія морское дно, многократно проходятъ чрезъ тѣло населяющихъ дно многочисленныхъ животныхъ, живущихъ за счетъ той пищи, какая имѣется въ илу.

Подобныя животныя въ поискахъ пищи пропускаютъ чрезъ свое тѣло илъ; они растираютъ его, для чего эти животныя снабжены различными аппаратами жеванія и растиранія и приводятъ его въ тѣсный контактъ съ морской водой и пищеварительными секретіями животнаго.

Дѣйствіе этихъ секретій на сульфаты, содержащіяся въ морской водѣ, вызываетъ образованіе сульфидовъ, которые, воздѣйствуя на охристыя вещества пла, образуютъ сульфиды желѣза и марганца. Вообще извѣстно, въ какой мѣрѣ облегчается химическое воздѣйствіе на минеральныя тѣла, если они приведены въ состояніе сильнаго измельченія. Даже такія минеральныя вещества, какъ полевые шпаты или авгиты, уже нѣсколько частично измѣненные, поддаются дѣйствію этихъ сульфидовъ. Тѣмъ значительнѣе дѣйствіе ихъ на вулканическій матеріалъ, лаву, пыль, пемзу, которыя образуютъ существенную массу минеральнаго матеріала на днѣ морскомъ.

Извлеки питательныя вещества, заключающіяся въ илу, животныя выбрасываютъ минеральныя части, которыя содержатъ уже нѣкоторое количество сульфидовъ желѣза и марганца. Эти сульфиды, какъ извѣстно, весьма непостоянны въ присутствіи

¹ J. Y. Buchanan. Proceedings of the R. Society of Edinburgh. 1890—1891. XVIII. Edinb. 1892, p. 17.

воды и кислорода, и на поверхности ила, гдѣ они подвержены дѣйствию морской воды, содержащей растворенный кислородъ, они должны быстро переходить въ окислы.

Авторъ дѣлаетъ интересныя сопоставленія тѣхъ случаевъ, когда такое окисленіе задерживается, не доходить до конца. Онъ останавливается также на томъ, что при окисленіи сульфида желѣза должно происходить выдѣленіе свободной сѣры, которая въ главной массѣ позднѣе окисляется, но, вѣроятно, нѣкоторая часть сохраняется (Бьюкэнэномъ указывается нахождение сѣры въ марганцовыхъ желвакахъ).

Бьюкэнэнъ добавляетъ, что въ своей теоріи онъ руководился между прочимъ и сочиненіемъ Дарвина: *Vegetable mould and earthworms*. Бьюкэнэнъ вспоминаетъ слова Дарвина по поводу образованія крайне тонкаго известковаго ила, наблюдающагося въ лагунахъ нѣкоторыхъ атоловъ, и вычисленія Дарвина, иллюстрирующія размѣры дѣятельности червей (ежегодно черви, находящіеся въ одномъ акрѣ (0,37 десятины), пропускаютъ чрезъ свое тѣло болѣе 10 тоннъ земли).

Приблизительно мѣсяцъ спустя послѣ сообщенія Бьюкэнэна въ Единбургскомъ обществѣ доложено было изслѣдованіе Ирвина и Джибсона¹: *Manganese deposits in marine muds*. По мнѣнію авторовъ, для разрѣшенія вопроса о томъ, какая изъ двухъ гипотезъ объ образованіи марганцовыхъ желваковъ на днѣ моря правильнѣе — Мэррея или Бьюкэнэна, необходимы, какъ химическія изслѣдованія, такъ равно и изслѣдованія количества и распредѣленія животной жизни на днѣ моря и физической структуры отложеній. Только на химической сторонѣ вопроса останавливаются Ирвинъ и Джибсонъ.

Они обследовали свойства гидрата MnO , $MnCO_3$ и MnS въ морской водѣ въ различныхъ условіяхъ.

Какъ извѣстно, MnS въ влажной средѣ въ присутствіи воздуха или кислорода—очень нестойкъ, онъ быстро бурѣетъ вслѣд-

¹ R. Irvine a. J. Gibson. Proceedings of the R. Society of Edinburgh. 1890—91. XVIII, p. 54. Edinb. 1892.

ствие окисленія. Иначе идетъ процессъ въ присутствіи CO_2 . Тогда MnS быстро и нацѣло разлагается, выдѣляется H_2S , и образуется MnCO_3 . Такъ идетъ процессъ и въ томъ случаѣ, если имѣется слабо связанная CO_2 , напр., если въ растворѣ присутствуетъ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Далѣе, въ морской водѣ, содержащей кислородъ, въ присутствіи CaCO_3 , MnS не переходитъ въ окисель, а образуется MnCO_3 и CaSO_4 . Эти утвержденія подкрѣпляются соответственными опытами. Мы остановимся на главнѣйшихъ изъ нихъ.

Если въ морскую воду помѣстить MnS въ количествѣ, не превышающемъ такого, какое можетъ соединиться въ MnCO_3 съ имѣющейся въ морской водѣ CO_2 , то MnS разложится нацѣло, выдѣлится H_2S , и марганецъ перейдетъ въ растворъ.

Быль выполненъ еще слѣдующій опытъ. Въ сосудъ съ морской водой была помѣщена смѣсь FeCO_3 и MnCO_3 и нѣкоторое количество разлагающагося мяса безъ доступа воздуха. По истеченіи 4—5 дней содержимое почернѣло, и началъ свободно выдѣляться H_2S . Черезъ одну порцію смѣси въ теченіе 12 часовъ пропускался воздухъ, затѣмъ произведено было фильтрованіе и тщательная промывка. Въ осадкѣ на фильтрѣ было констатировано полное отсутствіе Mn . Другая порція смѣси была испытана на FeS . Оказалось, что все желѣзо, введенное въ видѣ карбоната, перешло въ сѣрнистое.

На основаніи изложеннаго, авторы приходятъ къ заключенію, что MnS не можетъ образоваться въ результатѣ жизни животныхъ или разрушенія животнаго вещества на днѣ морскомъ, какъ предполагаетъ Бьюкэнэнъ, такъ какъ въ морской водѣ постоянно присутствуетъ избытокъ CO_2 . Бьюкэнэнъ не приводитъ доказательствъ, почему онъ предполагаетъ образованіе MnS , но, повидимому, онъ принимаетъ аналогію между Fe и Mn въ этомъ отношеніи, что не соответствуетъ дѣйствительности. Въ несоответствіи съ тѣмъ, что происходитъ съ MnS , сѣрнистое желѣзо, въ подобныхъ условіяхъ, дѣйствительно, образуется въ морской водѣ независимо отъ того, содержится ли въ ней CaCO_3

или нѣтъ; этому образованію не препятствуетъ ни нахождение CO_2 , ни $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Такимъ образомъ, во всѣхъ случаяхъ, гдѣ вслѣдствіе жизненныхъ процессовъ животныхъ образуется FeS , какъ результатъ возстановленія сульфатовъ, присутствующій избытокъ CO_2 необходимо долженъ препятствовать образованію MnS .

То же должно имѣть мѣсто и въ случаѣ разрушенія мертвыхъ тѣлъ животныхъ на днѣ моря.

Сравнительно обширная работа посвящена изученію химическаго состава океаническихъ и особенно береговыхъ марганцовыхъ желваковъ Бьюкэнэномъ¹: «On the composition of oceanic and littoral manganese nodules». Матеріаломъ для изученія береговыхъ желваковъ послужили желваки, собранные на глубинѣ 104 фатомовъ въ Loch Fyne (ср. стр. 35 и 37). На приложенной къ работѣ таблицѣ изображены эти желваки, обычно приросшіе къ раковинамъ *Pecten*. По своему сростанію съ раковинами двустворокъ они напоминаютъ наши черноморскіе желваки (у описанныхъ Бьюкэнэномъ нѣтъ той рѣзкой приуроченности къ краевой части раковинъ, которая такъ часто наблюдается у черноморскихъ желваковъ).

Главной задачей автора было опредѣленіе степени окисленія марганца въ океаническихъ и береговыхъ желвакахъ. Авторъ приходитъ къ заключенію, что въ береговыхъ желвакахъ Mn менѣе окисленъ, нежели въ океаническихъ: въ береговыхъ онъ содержится въ видѣ Mn_2O_3 , а въ океаническихъ — ближе всего къ MnO_2 . Какъ въ тѣхъ, такъ и въ другихъ ядро марганцоваго желвака относительно болѣе окислено, чѣмъ корка. По поводу содержанія тяжелыхъ металловъ (Ni , Co и Cu) и нерастворимаго въ HCl остатка въ желвакахъ Бьюкэнэнъ высказываетъ тѣ же взгляды, что и въ предшествовавшихъ своихъ работахъ. Ni , Co и Cu содержатся, вѣроятно, во всѣхъ желвакахъ, но ихъ относительное

¹ J. Y. Buchanan. Transact. of the R. Society of Edinburgh. 1891. XXXVI, part. II, p. 459.

количество въ береговыхъ и океаническихъ—неодинаково. Слѣды Ni настолько незначительны въ береговыхъ желвакахъ, что его присутствіе осталось подъ сомнѣніемъ. Th обнаруженъ спектроскопически въ океаническихъ; въ береговыхъ его не удалось обнаружить.

Количество нерастворимаго въ HCl остатка въ различныхъ желвакахъ значительно колеблется, но въ общемъ въ береговыхъ желвакахъ оно больше, чѣмъ въ океаническихъ. SiO₂ нерастворимаго остатка въ береговыхъ желвакахъ представленъ въ значительной мѣрѣ кварцемъ, что не имѣетъ мѣста въ океаническихъ.

Наконецъ, въ 1891 году появилась наиболѣе полная, выдающаяся по своему значенію работа Мэррея и Ренара: *Deep-sea deposits*¹.

Въ этомъ трудѣ исключительно большое вниманіе удѣляется марганцовымъ желвакамъ. Имъ посвящена большая специальная глава (р. 341—378), къ нимъ же возвращаются многократно Мэррей и Ренаръ въ различныхъ другихъ частяхъ своей работы по поводу генезиса марганцовыхъ желваковъ, совмѣстнаго находенія ихъ съ другими минеральными тѣлами и остатками организмовъ.

Детально по отдѣльнымъ станціямъ описываются условія ихъ находенія, количество, размѣры, особенности.

Что касается общей характеристики марганцовыхъ желваковъ, то, естественно, въ значительной мѣрѣ здѣсь повторяется описаніе, въ болѣе отрывочномъ видѣ изложенное въ различныхъ предшествующихъ работахъ, реферированныхъ нами выше.

Рядъ приложенныхъ къ труду Мэррея и Ренара превосходно исполненныхъ таблицъ, представляющихъ наружный видъ марганцовыхъ желваковъ, расколъ ихъ, микроскопическіе препараты, даютъ почти исчерпывающую картину.

¹ J. Murray a. A. Renard. Report on deep-sea deposits, based on the specimens collected during the voyage of H. M. S. Challenger in the years 1872 to 1876. L. 1891.

Марганцовыя отложенія въ современныхъ глубоководныхъ¹ отложеніяхъ—очень различны. Иногда они представляютъ марганцовыя корки, покрывающія куски туфа, обломки породъ, участки самыхъ осадковъ, вѣтки коралловъ или остатки другихъ известковыхъ организмовъ. Порою драга приноситъ обломки марганцовыхъ желваковъ, преимущественно въ мелкихъ водахъ вблизи вулканическихъ острововъ. Главную же массу представляютъ конкреціи, болѣе или менѣе округленныя, отъ 1 до 10—15 см. въ діаметрѣ, совершенно аналогичныя всякимъ конкреціямъ, образовавшимся въ пластической или жидкой средѣ. Желваки различныхъ станцій—весьма разнообразны, но, какъ правило, желваки одной и той же станціи имѣютъ семейное сходство, и авторы, равно какъ и ихъ помощники, умѣли распознавать по желвакамъ, изъ какой они станціи.

Въ большинствѣ случаевъ наружная форма желваковъ зависитъ отъ формы ядра, но имѣются и различныя отступленія, особенно частыя, когда ядро желвака сложное, т. е. когда желвакъ представляетъ собою результатъ срастанія нѣсколькихъ мелкихъ желваковъ въ одинъ крупный.

Поверхность желваковъ покрыта различнаго рода неровностями, буграми и натеками, обычно сильнѣе выраженными на нижней поверхности, которою желвакъ былъ погруженъ въ морской осадокъ.

Иногда желваки не обнаруживаютъ явственнаго ядра, тогда они обычно содержатъ больше марганца. Однако, и въ этомъ случаѣ почти всегда можно выдѣлить участочекъ, являющійся ядромъ, вокругъ котораго шелъ конкреціонный ростъ.

Слѣдуетъ отмѣтить, что химическаго соотношенія между марганцовой конкреціей и ядромъ не имѣется; безразлично послѣднимъ бываютъ карбонаты, фосфаты, силикаты, кварцъ. Чаще всего роль ядеръ выполняютъ немза, лапилли, почти всегда сильно измененныя, затѣмъ зубы акулъ и другихъ рыбъ, отолиты.

¹ Глубоководными отложеніями (deep-sea deposits) Мэррей называетъ отложенія глубже 100 фатомовъ.

кости китовыхъ, кремневья и известковыя губки и даже обособившіеся участки самыхъ осадковъ.

Расколы желваковъ также обнаруживаютъ ихъ конкреціонную природу; наблюдается рядъ послѣдовательныхъ концентрическихъ зонъ различной толщины. Нѣкоторыя зоны темнѣе другихъ, и въ нихъ содержится больше марганца, промежуточныя же богаче землистымъ и глинистымъ матеріаломъ.

Въ нѣкоторыхъ изъ наиболѣе плотныхъ и чистыхъ желваковъ наблюдается явственное радіально-лучистое сложеніе, напоминающее структуру пиролюзита.

По своему составу желваки представляютъ водный окисель марганца, смѣшанный съ различными количествами лимонита, глины и другихъ веществъ; слѣдуетъ еще отмѣтить находеніе Cu , Co , Ni etc. Въ желвакахъ встрѣчены были черныя магнитныя шарики (космическіе); послѣдніе отсутствуютъ въ марганцовыхъ желвакахъ съ небольшою глубиной. Авторы отмѣчаютъ (1. с., р. 329), что желваки, въ которыхъ встрѣчаются подобные шарики, почти во всѣхъ случаяхъ содержатъ Ni и Co .

Общая масса желваковъ темная, грязнобурая, землистая, пачкающая пальцы, легко соскабливающаяся ножомъ. Черта красноватобурая или каштановобурая, подобная манганиту. Твердость различная, большая у чистыхъ образцовъ, способныхъ принимать красную полировку съ голубовато-чернымъ отблескомъ, подобно псиломелану. Иногда наблюдаются кристаллическія волокна, похожія на пиролюзитъ. Свѣжіе, только что поднятыя со дна желваки — мягки и легко обрабатываются ножомъ; высушенные — они дѣлаются тверже, свѣтлѣе и болѣе хрупкими.

Въ работѣ приводится рядъ химическихъ анализовъ марганцовыхъ желваковъ, произведенныхъ Brazier (41 анализъ); сверхъ того, спеціальныя анализы произведены Андерсономъ (2 анал.), Диттмаромъ (1 анал.) и Ренаромъ (1 анал.). Наконецъ, приводится особенно детальнѣе анализъ Джибсона, имѣвшаго задачей выяснить находеніе или отсутствіе рѣдкихъ элементовъ въ марганцовыхъ желвакахъ.

Изъ изложеннаго выше достаточно ясно, какъ значительны могутъ быть колебанія въ химическомъ составѣ марганцовыхъ желваковъ.

Въ самомъ дѣлѣ, сопоставляя, напр., количества растворимой въ HCl и нерастворимой части различныхъ марганцовыхъ желваковъ (анализы всей массы желвака), находимъ слѣдующія колебанія:

Часть растворимая въ HCl 58,5% — 83,9% (средн. изъ всѣхъ анализовъ — 74,74%).

Часть нерастворимая въ HCl 3,3% — 23,9% (средн. изъ всѣхъ анализовъ — 12,45%).

Потеря отъ прокаливанія въ различныхъ желвакахъ колеблется въ предѣлахъ 4,7%—24,8% (среднее—13,14%).

Весьма значительны колебанія и различныхъ другихъ составныхъ частей.

Въ части, растворимой въ HCl.

MnO ₂	6,51—55,67%	(средн. изъ всѣхъ анализ. — 29,88%)
Fe ₂ O ₃	5,86—40,71%	» » » » — 21,52%
Al ₂ O ₃	0,30— 9,50%	» » » » — 3,30%
CaCO ₃	0,97—11,56%	» » » » — 3,63%
MgCO ₃	0,14— 4,92%	
CaSO ₄	сл. — 1,27%	» » » » — 0,74%
Ca ₃ (PO ₄) ₂	сл. — 7,15% ¹	» » » » — 0,40%
SiO ₂	3,24—30,40%	» » » » — 12,88%

Чтобы яснѣе было, каково наиболѣе обычное содержаніе нѣкоторыхъ важныхъ составныхъ частей марганцовыхъ желваковъ, представлена средняя величина изъ всѣхъ анализовъ и, сверхъ того, на графикѣ (рис. 1) нами отмѣчены точками количества MnO₂, Fe₂O₃ и количество вещества, растворимаго въ HCl, въ анализахъ общей массы марганцовыхъ желваковъ.

Далѣе, имѣются анализы наружной и внутренней части жел-

¹ Въ одномъ анализѣ содержаніе фосфата кальція достигаетъ — 53,12%, но въ этомъ желвакѣ ядро представляетъ собою кость.

ваковъ одной и той же станціи. Сопоставленія результатовъ этихъ анализовъ, однако, никакихъ правильностей не обнаруживаютъ.

Спеціальныя испытанія, выполненныя Диттмаромъ и Ренаромъ для опредѣленія степени окисленія марганца, приводятъ къ принятію въ марганцовыхъ желвакахъ двуокиси марганца— MnO_2 . Таковы же результаты изслѣдованія и Джибсона.

Мэрреемъ и Ренаромъ принимается, что марганцовое вещество представлено гидратомъ двуокиси марганца состава приблизительно $MnO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, каковое вещество находится въ тѣсномъ смѣшеніи съ лимонитомъ. На основаніи всего этого они приходятъ къ заключенію, что желѣзисто-марганцовые желваки ближе всего стоятъ къ ваду.

Въ виду особенной полноты и интереса, какой представляетъ анализъ Джибсона (l. c., p. 422), ниже приводятся результаты этого анализа:

H_2O	29,65%	BaO	0,12%	CuO	0,37%	V_2O_5	0,07%
Li_2O	сл.	MnO	21,46	PbO	0,05	CO_2	0,29
Na_2O	1,81	CoO	0,28	MoO_3	0,10	SiO_2	13,38
K_2O	0,25	NiO	0,98	SO_3	0,83	TiO_2	0,13
$(NH_4)_2O$	0,02	ZnO	0,10	Te	сл.	O	4,71
MgO	2,34	Tl_2O	0,03	Cl	0,74		99,99
CaO	2,31	Fe_2O_3	14,33	F	сл.		
SrO	0,02	Al_2O_3	5,49	P_2O_5	0,13		

Переходя къ вопросу объ образованіи марганцовыхъ желваковъ, авторы высказываются по поводу гипотезъ нѣкоторыхъ предшествовавшихъ изслѣдователей.

Образованіе желваковъ, описанныхъ Бьюкэнэномъ, изъ Loch Fyne и другихъ частей залива р. Клайда обязано (l. c., p. 365) не разрушенію минераловъ и породъ на днѣ моря, а имѣющимся въ этой области химическимъ заводамъ. Такъ, одна только фирма Tennant и Co спустила въ р. Клайдъ за періодъ съ 1818 по 1846 гг. больше 56 тысячъ тоннъ $MnCl_2$, какъ отбросъ производства. Правильность этого утвержденія, по мнѣнію авто-

ровъ, подкрѣпляется еще тѣмъ, что драгировки Мэррея на западномъ берегу Шотландіи обнаружили марганцовые желваки и корки во многихъ мѣстахъ залива р. Клайда, напр. Skelmorlie Bank, Loch Strivan, Loch Goil, Loch Long, между тѣмъ какъ въ болѣе сѣверныхъ ложахъ обнаружены только ничтожные слѣды MnO_2 , тогда какъ породы и минералы на днѣ одинаковы въ обѣихъ областяхъ.

При обсужденіи гипотезы Бьюкэнэна авторы приводятъ результаты опытовъ Мэррея и Ирвина на Шотландской морской станціи. Измельченные марганцовые желваки были помещены въ морскую воду съ разлагающимся мясомъ; чрезъ нѣсколько дней сульфаты морской воды превратились въ сульфиды, которые первоначально перевели перекись Mn въ закись, перешедшую подъ дѣйствіемъ CO_2 (продуктъ окисленія органическаго вещества) въ растворъ съ образованіемъ бикарбоната Mn ; между тѣмъ какъ содержавшаяся въ желвакахъ Fe_2O_3 осталась, какъ нерастворимый сульфидъ желѣза.

По поводу утвержденія Dieulafait (ср. стр. 39) о нахожденіи карбоната Mn въ морской водѣ указывается, что Мэррей и Ирвинъ, несмотря на всѣ свои старанія, не могли даже приблизительно опредѣлить содержаніе Mn въ поверхностныхъ водахъ Атлантическаго и Индійскаго океановъ, Средиземнаго и Краснаго морей. Точно такъ же они не могли открыть Mn въ накнпн котловъ различныхъ океаническихъ пароходовъ.

Мэррей держится своего прежняго взгляда на генезисъ марганцовыхъ желваковъ и въ настоящей работѣ дополняетъ и подкрѣпляетъ свои утвержденія.

Мэррей допускаетъ, что часть марганцовыхъ отложеній обязана Mn , находящемуся въ растворѣ въ морской водѣ, но это только малая часть, главная же масса имѣетъ другое происхожденіе. Слѣдуетъ отмѣтить, что сотрудникъ Мэррея, Ренаръ держится противоположнаго взгляда (р. 373, прим.): согласно послѣднему, часть марганцовыхъ отложеній и могла образоваться соотвѣтственно гипотезѣ Мэррея, но наибольшая масса

обязана своимъ образованіемъ Mn, растворенному въ морской водѣ.

По Мэррею, марганцовые желваки преимущественно произошли за счетъ вулканическихъ породъ и минераловъ, съ которыми желваки почти постоянно находятся вмѣстѣ. Съ особенной подробностью и внимательностью останавливается (I. с., р. 295, 300, 301, 311) онъ на связи между вулканическимъ стекломъ и налагонитомъ и марганцовыми отложеніями, какъ въ видѣ желваковъ, такъ и въ видѣ корокъ, пленокъ, включеній, дендритовъ. Соотвѣтственными анализами подтверждается содержаніе Mn въ вулканическихъ породахъ.

Какъ извѣстно, морская вода содержитъ свободную или слабо связанную CO_2 , образовавшуюся вслѣдствіе разложенія органическаго вещества или же въ извѣстныхъ случаяхъ вслѣдствіе газовой эманации подводныхъ вулканическихъ центровъ. Переработка обломковъ вулканическихъ породъ и минераловъ въ такихъ условіяхъ ведетъ къ образованію карбонатовъ щелочей, щелочныхъ земель, желѣза и марганца, переходящихъ въ растворъ. Поглощая кислородъ изъ морской воды, карбонаты Fe и Mn переходятъ въ окись желѣза и перекись марганца, дающія конкреціонныя формы съ захватомъ различныхъ постороннихъ тѣлъ.

Колебанія въ содержаніи CO_2 въ морской водѣ, равно какъ колебанія въ притокѣ новаго вулканическаго матеріала обуславливаютъ и различіе въ количествѣ отлагающихся марганцовыхъ желваковъ. Имѣется рядъ указаній на крайне медленный ростъ конкрецій, въ теченіе какового можетъ происходить измѣненіе въ окружающей обстановкѣ.

Гипотеза Мэррея, по его мнѣнію, объясняетъ географическое распространеніе марганцовыхъ желваковъ въ извѣстныхъ областяхъ океана, между тѣмъ какъ предположеніе, что растворенные карбонаты Mn при удаленіи CO_2 на поверхности воды переходятъ въ окислы и осаждаются на днѣ моря, не освѣщаетъ ни географическаго распространенія, ни минеральной ассоціаціи.

Эти конкреции — характерны для больших океанических глубин и особенно для области глубоководной глины.

Своеобразная форма марганцовых желваков, их ядра, минералогическая и органическая ассоциация отличают их от подобных водных минералов марганца и железа, встрѣченных въ мелких водах и на сушѣ, от каковых они отличаются также малымъ содержаніемъ барія. Содержащіе барій марганцовые минералы должны были произойти отъ превращенія древнихъ породъ, между тѣмъ какъ рассматриваемые марганцовые желваки произошли отъ молодыхъ вулканическихъ породъ, заключающихъ мало или совсѣмъ не заключающихъ барія. Мэррей допускаетъ и другое предположеніе, что барій дѣйствіемъ морской воды переходитъ въ сульфатъ, не отлагающійся вмѣстѣ съ марганцемъ.

Въ работѣ, посвященной химическимъ изслѣдованіямъ восточной части Средиземнаго моря, Наттереръ¹ отмѣчаетъ отложенія окиси железа въ каменистой коркѣ (Steinkruste) дна морского преимущественно въ отверстіяхъ и ходахъ, продѣланныхъ аннелидами. Нерѣдко самые производители этихъ ходовъ имѣются еще на лицо.

Наттереръ² указываетъ также тонкія марганцовыя примазки на верхней поверхности и въ трещинахъ минеральной корки. При раствореніи послѣдней различныя составныя части ея оказываютъ неодинаковое сопротивленіе. Сохраненіе марганцовыхъ примазокъ и даже сгуженіе ихъ вплоть до образованія марганцовыхъ желваковъ осуществляется только при свободномъ доступѣ морской воды, содержащей кислородъ. Находимые на днѣ океановъ марганцовые желваки Наттереръ склоненъ рассматривать, какъ остатки прежней каменистой корки. Что же касается области его изслѣдованій, то Наттереръ говоритъ,

¹ K. Natterer. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer (Reise S. M. Schiffes «Pola» im Jahre 1892). Denkschr. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 1893. LX, p. 60 (II R.).

² K. Natterer, ibid. 1894. LXI, p. 38 (II R.).

что на днѣ восточной части Средиземнаго моря никакихъ марганцовыхъ желваковъ не было встрѣчено.

Въ 1894 г. появилась статья Джэdda¹: «The chemical action of marine organisms», въ которой авторъ излагаетъ вкратцѣ результаты работъ экспедиціи Челленджера. Особенно онъ останавливается на желѣзистомарганцовыхъ желвакахъ на днѣ моря. Онъ отвергаетъ гипотезу Мэррея объ образованіи этихъ желваковъ и всецѣло присоединяется къ теоріи Бьюкэнэна, такъ какъ онъ вообще склоненъ приписывать въ такого рода образованіяхъ наибольшее значеніе дѣятельности живыхъ организмовъ.

Въ томъ же году вышла работа Мэррея и Ирвина²: «On the manganese oxides and manganese nodules in marine deposits», въ которой авторы пытаются всесторонне разсмотрѣть поставленную задачу. Они вновь останавливаются на вопросѣ о нахожденіи Mn въ морской водѣ.

Профильтровывая большія количества рѣчной воды (изъ рѣкъ, впадающихъ въ заливъ Клайда) и морской — изъ залива Клайда и открытаго Атлантическаго океана, авторы обнаружили въ остаткѣ на фильтрѣ, въ суспензіи, Mn въ видѣ перекиси, которая, повидимому, заключена среди тонкаго илистаго матеріала, находящагося, какъ извѣстно, въ суспензіи въ морской водѣ даже на большомъ разстояніи отъ суши.

Въ тщательно профильтрованной водѣ р. Клайда въ растворѣ обнаруженъ Mn, связанный съ угольной и гуминовыми кислотами (въ большемъ количествѣ у истоковъ рѣки, особенно вблизи отложеній торфа, въ меньшемъ — у устья). Напротивъ, въ профильтрованной водѣ открытаго океана Mn въ растворѣ не обнаруженъ. Повидимому, находящійся въ растворѣ въ рѣчной водѣ бикарбонатъ Mn весь отлагается, какъ MnO_2 , при встрѣчѣ рѣчной воды съ щелочной, содержащей кислородъ, морской водой.

¹ J. W. Judd. The Fortnightly Review. 1894. № CCCXXV (N. S.), p. 65.

² J. Murray a. R. Irvine. Transact. of the R. Society of Edinburgh. 1894. XXXVII, part. IV, p. 721.

Авторы подчеркивают, что во всѣхъ изслѣдованныхъ образцахъ нормальной морской воды, какъ это указывалось и въ Deep-sea deposits (р. 373), не содержалось ни слѣда Mn. Такимъ образомъ, Mn отсутствуетъ въ растворѣ въ нормальной океанической водѣ.

Какъ выяснено, морская вода, заключенная въ отложеніяхъ дна морского, имѣетъ составъ, отличный отъ всей остальной вышележащей воды. Въ такой, отфильтрованной отъ ила, водѣ обнаружено нахождение $MnCO_3$ въ образцахъ съ различной глубины (2—29 фатомовъ). Въ одномъ пунктѣ была изслѣдована вода: 1) изъ самого ила, 2) непосредственно надъ иломъ и 3) на высотѣ 18 дюймовъ надъ иломъ; въ первомъ случаѣ обнаружена 1 часть $MnCO_3$ на 31,700 частей воды, во второмъ — на 300,000 частей воды и въ третьемъ — слѣды.

Далѣе, приводятся опыты, доказывающіе, что бикарбонатъ Mn, растворенный въ морской водѣ, переходитъ въ перекись Mn, естественно, тѣмъ быстрее, чѣмъ относительно больше кислорода въ водѣ.

На основаніи нѣкоторыхъ лабораторныхъ экспериментовъ авторы заключаютъ, что MnO_2 не можетъ сохраняться въ илу, если въ немъ находится значительное количество разрушающагося органическаго вещества, какъ это почти всегда имѣетъ мѣсто въ голубомъ илу. Эти заключенія въ точности соотвѣтствуютъ даннымъ о распредѣленіи окисловъ Mn, полученнымъ путемъ драгировки въ заливѣ р. Клайда. Послѣдній состоитъ изъ серіи подводныхъ бассейновъ (30—106 фатомовъ глубиной), раздѣленныхъ подводными барьерами (3—5 фатомовъ глубиной). Во всѣхъ болѣе глубокихъ частяхъ находится голубоватый илъ, среди котораго, какъ правило, марганцовые желваки отсутствуютъ; въ примыкающей полосѣ ила красноватаго или свѣтло-сѣраго цвѣта встрѣчаются марганцовые желваки. Находящіеся здѣсь камни обычно бываютъ окружены кольцомъ MnO_2 , опредѣляющимъ границу, до которой камни были погружены въ илъ. Вся верхняя часть камня бываетъ покрыта тонкой коркой MnO_2

въ то время, какъ нижняя, погруженная въ илъ, часть—свободна отъ отложеній Mn.

Приложенные къ работѣ рисунки иллюстрируютъ видъ такихъ образований.

Единственнымъ исключеніемъ указаннаго распредѣленія марганцовыхъ желваковъ на днѣ является находеніе ихъ на глубинѣ 106 фатомовъ въ Lower Loch Fyne (именно эти желваки были описаны Бьюкэнэномъ). Мэррей и Ирвинъ приводятъ гипотезу, объясняющую скопленіе марганцовыхъ желваковъ въ Loch Fyne.

Всѣ имѣющіяся данныя приводятъ авторовъ къ слѣдующимъ взглядамъ.

Бикарбонатъ марганца, констатированный въ растворѣ въ водѣ, заключенной въ голубомъ илу, образовался или 1) раскисленіемъ MnO_2 , занесенной въ море рѣками вмѣстѣ съ другимъ детритовымъ матеріаломъ, путемъ разложенія органическаго вещества въ присутствіи сульфатовъ морской воды или 2) непосредственно разрушеніемъ въ илу Mn-содержащихъ силикатовъ, находящихся среди минеральныхъ частицъ ила. Вѣроятно, образованіе шло обоими путями.

Бикарбонатъ Mn, выдавливаясь изъ ила въ слой воды, лежащій надъ иломъ, окисляется и тогда откладывается въ высшей степени окисленія на какихъ-либо объектахъ, расположенныхъ на илѣ и выдѣляющихся надъ поверхностью ила (на камняхъ, раковинахъ моллюсковъ).

MnO_2 представляетъ собою достаточно стойкое и нерастворимое тѣло. Однако, если это марганцовое образованіе вслѣдствіе дальнѣйшаго нарастанія осадковъ, окажется включеннымъ снова въ илъ, то вновь получатся условія для раскисленія MnO_2 и перехода въ сѣрнистый марганецъ и бикарбонатъ Mn, съ дальнѣйшимъ отложеніемъ на поверхности ила вновь образовавшагося MnO_2 . Такимъ образомъ, марганцовыя образованія перемѣщаютъ свое положеніе. Они имѣютъ тенденцію скопляться въ видѣ MnO_2 постоянно въ поверхностномъ слое отложеній, естественно, если

нѣтъ какихъ-либо особыхъ условій, затрудняющихъ этотъ процессъ¹.

Съ такой точки зрѣнія количество Mn, по отношенію ко всей массѣ отложеній на днѣ моря, совсѣмъ не такъ велико, какъ это можно было бы думать на основаніи непосредственныхъ результатовъ драгировокъ.

Мэррей и Ирвинъ даютъ краткій обзоръ другихъ теорій образованія марганцовыхъ желваковъ. По поводу взглядовъ Бьюкэнэна авторы, помимо прежнихъ возраженій, указываютъ, что участіе въ образованіи живыхъ организмовъ требовало бы извѣстнаго распредѣленія марганцовыхъ желваковъ: большаго ихъ количества тамъ, гдѣ болѣе многочисленны морскіе организмы, а между тѣмъ наблюдается обратное. У коралловыхъ рифовъ, въ голубомъ илѣ, въ глобигериновомъ илѣ марганцовые желваки—рѣдки или совершенно отсутствуютъ. Напротивъ, тамъ, гдѣ живые организмы—относительно малочисленны, напр., вокругъ пѣкоторыхъ вулканическихъ острововъ и въ самыхъ глубокихъ частяхъ океана, отложения MnO₂ наиболѣе значительны.

Отмѣчается, что Мэррей еще въ 1877 г. высказалъ свою точку зрѣнія на образованія MnO₂. Всѣ дальнѣйшія изслѣдованія подтвердили и укрѣпили этотъ взглядъ, который, по мнѣнію Мэррея, may now be regarded as firmly established.

Въ своей работѣ: «Марганцовыя руды третичныхъ отложеній Екатеринославской губ. и окрестностей Кривого Рога» Н. А. Соколовъ сравниваетъ² никопольскую руду съ марганцовыми стяженіями Локъ-Файна, описанными Бьюкэнэномъ. Отъ болѣе

¹ Если принять все это построеніе, то мнѣ представляется справедливымъ отмѣтить весьма интересный фактъ: марганецъ является поставщикомъ кислорода для отложеній ила. До извѣстной степени онъ играетъ роль Fe въ гемоглобинѣ крови отдѣльнаго организма. Изъ ила Mn выдавливается, чтобы захватить кислородъ изъ морской воды и, вновь вернувшись въ илъ, отдать этотъ кислородъ. Марганецъ является поставщикомъ кислорода для діагенетическихъ процессовъ.

² Н. А. Соколовъ. Труды Геологическаго Комитета. 1901. XVIII, № 2, р. 44.

детальнаго сопоставленія ихъ удерживаетъ его: «крайне недостаточная изученность подобныхъ прибрежныхъ марганцовыхъ осадковъ вообще и почти полное незнаніе условій и причинъ ихъ образованія въ частности».

Авторъ устанавливаетъ интереснѣйшій фактъ приуроченности марганцовыхъ рудъ Южной Россіи, кавказскихъ — чіатурскихъ рудъ, марганцовыхъ рудъ восточнаго склона Урала и Киргизскихъ степей къ одному и тому же олигоценовому возрасту. Н. А. Соколову представляется наиболѣе естественнымъ предположить, что образованіе этихъ рудъ находится въ связи съ особенностями органическаго міра, населявшаго олигоценовое море, что образованіе рудъ обязано жизнедѣятельности организмовъ.

Во время экспедиціи у Мальдивскихъ острововъ (къ ЮЗ. отъ южной оконечности Индостана) Агассизъ¹ въ двухъ пунктахъ канала между атоллами обнаружилъ мелкіе марганцовые желваки въ такихъ же условіяхъ, въ какихъ желваки были встрѣчены «Blake» въ Флоридскомъ проливѣ.

Глубина пунктовъ, гдѣ встрѣчены Агассизомъ марганцовые желваки, не указывается имъ; для различныхъ пунктовъ этихъ каналовъ у Агассиза имѣются отмѣтки глубины отъ 100 до 769 фатомовъ.

Въ описаніи экспедиціи Siboga на глубинѣ 1633 м., станц. 177, 2°24,5' ю. ш. и 129°38,5' в. д., между островами Мисоолъ и Серамъ (Молуккскіе острова) указываются² различной величины, до размѣра кулака, истертые обломки мертвыхъ коралловъ прибрежныхъ видовъ и зубы Squalides, покрытые болѣе или менѣе толстой коркой переокси марганца.

Между островами Летти и Тиморомъ (Малые Зондскіе острова), станц. 280, 8°17' ю. ш. и 127°30,7' в. д., на глубинѣ 1224 м., встрѣчены многочисленные черные и блестящіе марганцовые

¹ A. Agassiz. An expedition to the Maldives.—American Journal of Sciences. 1902, XIII, p. 301.

² M. Weber. Introduction et description de l'expédition. Siboga-Expedit. I. Leiden. 1902, p. 81, 137.

желваки, разбромъ съ орѣхъ. Это—единственная станція, гдѣ были встрѣчены подобныя образования.

Въ заключеніи своей статьи: «Eisenerze veranlasst durch die Tätigkeit der Organismen» Потонье¹, вспоминая, что имѣются организмы, способные выдѣлять марганцовыя соединенія, высказываетъ предположеніе, что толчокъ для образованія марганцовыхъ конкрецій на днѣ моря даетъ органическая жизнь.

Микроскопически мелкіе марганцовые желваки были встрѣчены во всѣхъ глубоководныхъ глинахъ экспедиціи «Вальдивин»², но въ значительномъ количествѣ крупныя желваки были обнаружены только на станц. 87 въ глобигерриновомъ илу (5,108 метровъ глубины).

Характеръ марганцовыхъ желваковъ въ общемъ таковъ же, какъ и описанныхъ экспедиціей Челлэнджера. Отмѣчается только рѣзко выраженная пористость желваковъ. Химическій анализъ, произведенный Грейнеромъ, даетъ въ общемъ тѣ же результаты, какіе получены для Челлэнджеровскихъ желваковъ. Различіе желваковъ экспедиціи «Вальдивин» имѣется только въ высокомъ содержаніи TiO_2 — 1,05% въ части, растворимой въ HCl (можетъ быть, въ связи съ примѣненіемъ лучшихъ методовъ анализа), и въ отсутствіи даже слѣдовъ Cu, Ni и Co, которые тщательно искались.

Что касается генезиса марганцовыхъ желваковъ, то Мэррей и Филиппи излагаютъ гипотезу Мэррея, но отмѣчаютъ, что ея не все объясняется. Непонятно массовое появленіе марганцовыхъ конкрецій на станціи 87, вовсе не содержащей особенно большого количества вулканическаго матеріала, и отсутствіе конкрецій на другихъ станціяхъ, которыя, казалось бы, представляютъ болѣе благопріятныя условія. При малой устойчивости растворовъ кар-

¹ H. Potonié. Eisenerze veranlasst durch die Tätigkeit v. Organismen. — Naturwiss. Wochenschr. 1906. XXI, p. 168.

² J. Murray u. E. Philippi. Die Grundproben der «Deutschen Tiefsee-Expedition» Wissensch. Ergebnisse der Deutschen Tiefsee-Expedition auf dem Dampfer «Valdivia» 1898—1899. Jena. 1903. X, 4 Lief., p. 187.

облатовъ Fe и Mn едва ли можно предполагать перемѣщенія тяжелыхъ металловъ въ растворенномъ состоянїи для концентраціи ихъ въ особенно благоприятныхъ пунктахъ. Можетъ быть, слѣдуетъ принять, что марганцовые желваки, подобно болотной рудѣ, образовались при помощи бактерій и что они скопились въ большихъ количествахъ тамъ, гдѣ были особенно благоприятныя условія для ихъ жизни. Въ другихъ пунктахъ, гдѣ условія были неблагоприятны для жизни бактерій, образованіе марганцовыхъ желваковъ не происходило.

Клэркъ¹, въ своей извѣстной работѣ, посвященной геохиміи, отмѣчаетъ, что генезисъ марганцовыхъ желваковъ дна морского остается до сихъ поръ еще не выясненнымъ; наиболѣе доказательной представляется Клэрку гипотеза, предложенная Мэрреемъ.

Согласно Мэррею, воды рѣкъ содержатъ 5,703 тонны Mn_2O_3 въ куб. милѣ воды. Объемъ всѣхъ океановъ и морей исчисляется въ 324 милл. куб. милъ. Ежегодно рѣки вливаютъ въ океанъ около 6,500 куб. милъ воды, слѣдовательно въ 50 тысячъ лѣтъ рѣками приносится количество воды, равное всей водяной массѣ океановъ. Ферморъ² въ своемъ обширномъ трудѣ, опираясь на данныя Мэррея, дѣлаетъ слѣдующій подсчетъ. Онъ принимаетъ, что существованіе океановъ, согласно Joly, можетъ быть оцѣнено въ 10 милл. лѣтъ; за это время вода океановъ обернулась 200 разъ ($\frac{10,000,000}{50,000}$); слѣдовательно въ настоящее время въ 1 куб. милѣ морской воды должно было бы содержаться $5,703 \times 200 = 1.140,600$ тоннъ Mn_2O_3 . а такъ какъ, по Мэррею, въ куб. милѣ морской воды содержится всего 151.025,000 тоннъ растворенныхъ веществъ, то слѣдовательно въ морской водѣ, если бы весь марганецъ оставался въ растворѣ, должно

¹ F. W. Clarke. The data of geochemistry. W. 1908, p. 122 (Bull. № 330 of Unit. St. Geolog. Survey).

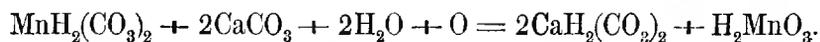
² L. L. Fermor. The manganese-ore deposits of India.—Memoirs of the Geological Survey of India. 1909. XXXVII, p. 398—403.

было бы его содержаться около 0,7% всѣхъ солей, чего въ дѣйствительности нѣтъ, и Ферморъ объясняетъ это выдѣленіемъ марганцовыхъ образований на днѣ морскомъ.

Ферморъ приводитъ слѣдующія положенія.

1. Нѣкоторая часть марганца, можетъ быть, и обязана космической пыли и вулканическимъ остаткамъ; главная же масса осаждена изъ раствора морской воды, куда марганецъ принесенъ рѣками (если бы принять положеніе Фермора, то, на нашъ взглядъ, надо было бы ожидать совсѣмъ иного распредѣленія марганцовыхъ желваковъ на днѣ морскомъ).

2. Можно допустить, что часть окисловъ марганца выдѣлилась въ результатѣ жизнедѣятельности организмовъ, растительныхъ и животныхъ, но главная масса, согласно Penrose, осаждена карбонатомъ кальція путемъ замѣщенія CaCO_3 , переходящимъ въ растворъ, соответственнымъ количествомъ Mn_2O_3 по уравненію:



Въ недавней работѣ Мэррея и Горта¹ приводится описаніе желѣзо-марганцовыхъ желваковъ, главнымъ образомъ, на основаніи прежнихъ работъ Мэррея.

Авторы указываютъ, что не-марганцовыя желѣзные конкреціи относительно рѣдки; онѣ отмѣчаются только для Сѣвернаго Атлантическаго и Полярнаго океана (Шмелькъ, Бэггпльдь).

Генезисъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ изъ вулканическихъ минераловъ признается освѣщеннымъ работой Мэррея и Ирвина исчерпывающимъ образомъ.

Такъ какъ основныя вулканическія породы обычны въ Тихомъ океанѣ, менѣе обычны — въ Индійскомъ и рѣдки — въ Атлантическомъ, то наибольшее количество желѣзо-марганцовыхъ образований въ формѣ тонкихъ зеренъ или желваковъ встрѣчается въ средней части Тихаго океана.

¹ J. Murray a. J. Hjort. The depths of the Ocean. L. 1912, p. 191.

Упоминаніе о марганцовыхъ желвакахъ, не содержащее какихъ-либо новыхъ данныхъ, имѣется въ небольшой статьѣ Мэррея: «The Sea Flour», помѣщенной въ интересномъ сборникѣ: Science of the Sea¹.

Въ полномъ согласіи съ утверженіемъ Наттерера (ср. выше) и въ работѣ Бэггильда², посвященной изученію морскихъ осадковъ Средиземнаго моря, собранныхъ экспедиціей Thor, никакихъ указаній на присутствіе желѣзисто-марганцовыхъ стяженій не приводится. Образцы, обработанные Бэггильдомъ, принадлежатъ къ самымъ различнымъ глубинамъ.

Въ работѣ Моленграафа³, посвященной находенію марганцовыхъ желваковъ въ мезозойскихъ отложеніяхъ, указывается, что во время обсужденія его доклада Wichmann высказалъ мнѣніе о томъ, что марганцовые желваки въ глубоководныхъ отложеніяхъ образовались не путемъ неорганическаго процесса, а біохимическаго, дѣйствіемъ бактерій, при чемъ Wichmann опирался на изслѣдованія Бейеринка, доказавшаго существованіе бактерій, обладающихъ способностью осаждать перекись марганца изъ растворовъ карбоната марганца.

Желѣзо-марганцовые желваки со дна Чернаго моря.

Первое указаніе на находеніе на днѣ Чернаго моря желѣзистыхъ желваковъ принадлежитъ акад. Н. И. Андрусову⁴. Онъ отмѣчаетъ, что противъ мыса Тарханкута на глубинѣ 22 саж.

¹ Science of the Sea, prepared by the Challenger Society and edited by G. H. Fowler. L. 1912, p. 217.

² O. B. Bøggild. The deposits of the Sea-bottom. Report on the Danish oceanographical expeditions 1908—1910 to the Mediterranean and adjacent seas. Copenhagen. 1912.

³ G. A. Molengraaff. On the occurrence of nodules of manganese in mesozoic deepsea deposits etc. Koninkl. Akadem. van Wetenschappen te Amsterdam. 1915. XXIV, p. 428.

⁴ Н. И. Андрусовъ. Предварительный отчетъ объ участіи въ Черноморской глубоководной экспедиціи. Извѣст. Русск. Географ. Общ. 1890. XXVI, стр. 398.

имѣется синевато-сѣрый чрезвычайно вязкій плъ. Здѣсь «весьма любопытны небольшіе бурые желвачки продолговатой формы, выщуклые съ одной стороны и съ впадиной на другой сторонѣ. Эти желвачки представляютъ стяженія, повидимому, желѣзистаго характера вокругъ створокъ *Modiola*»¹.

Въ своемъ предварительномъ отчетѣ проф. А. Остроумовъ² указываетъ, что количество окиси желѣза въ различныхъ мѣстахъ Чернаго моря столь значительно, что окись желѣза «осаждается на створкахъ раковинъ: *Modiola*, *Syndosmya*, *Cardium* и на илистыхъ трубкахъ щетинконогихъ червей (*Melinna*). Въ иныхъ мѣстахъ она толстымъ кольцомъ прикрываетъ раковину, въ другихъ же появляется лишь замѣтнымъ ободкомъ вокругъ створки».

Н. И. Андрусовъ въ слѣдующей своей статьѣ³ останавливается на процессѣ образованія желѣзистыхъ желваковъ. «На небольшихъ глубинахъ должно также совершаться и выдѣленіе H_2S и образованіе FeS , но въ то время, какъ первый окисляется въ сѣрную кислоту и идетъ на образованіе сульфатовъ, сѣрнистое желѣзо обращается здѣсь въ окись желѣза вокругъ *Modiola phaseolina* и корокъ на *Mytilus edulis*. При гніеніи моллюска или органическаго вещества раковины (конхиолина) образуются сульфиды RS , соединенія Fe возстанавляются въ закисныя, переводятся въ удобоподвижное состояніе и обращаются въ FeS , выдѣляющееся вокругъ раковины (въ области активнаго дѣйствія процессовъ).

¹ Въ этой же работѣ Н. И. Андрусова (l. c., стр. 408) упоминается, что на востокѣ отъ Синопа на глубинѣ 387 саж. «въ остаткѣ отъ промыванія ила оказалось много палочковидныхъ желѣзистыхъ конкрецій и раковины *Dreissena rostriformis* и очень много *Micromelania*». Мы не останавливаемся на этихъ конкреціяхъ, такъ какъ это—образованія иного характера, получившіяся въ результатѣ превращенія палочковидныхъ колчедановъ (псевдоморфозы по колчедану).

² А. Остроумовъ. Предварительный отчетъ объ участіи въ Черноморской глубоководной экспедиціи 1891 года.—Зап. Новороссійск. Общ. Естествоиспытат. 1891. XVI, стр. 138.

³ Н. И. Андрусовъ. Нѣкоторые результаты экспедиціи «Черноморца». Къ вопросу о происхожденіи сѣроводорода въ водахъ Чернаго моря. Извѣст. Русск. Географ. Общ. 1892. XXVIII, стр. 395.

Соприкосновение съ кислородомъ, содержащимся въ морской водѣ верхнихъ слоевъ, обращаетъ скоро это сѣрнистое желѣзо въ водную окись желѣза.

Упомянутое о желвакахъ имѣется и въ работѣ Н. И. Андрусова: «La mer Noire», въ которой авторъ, описывая распространение модіоловаго пла на глубинѣ 35—100 фатомовъ, говоритъ¹, что въ модіоловомъ илу «il n'est pas rare d'y trouver des concrétions ferro-manganèse entourant les coquilles».

При изложеніи своихъ интересныхъ бактериологическихъ опытовъ, М. Егуновъ² касается также вопроса о водной окиси желѣза на днѣ Чернаго моря.

На основаніи матеріала, переданнаго Н. И. Андрусовымъ, была составлена статья Мэррея: On the deposits of the Blake Sea³. — Мэррей указываетъ, что марганецъ не наблюдался нигдѣ на образцахъ изъ болѣе глубокихъ частей моря, но и въ мелкихъ водахъ въ большомъ количествѣ только на одной станціи (глубина—53 фатома) встрѣчены конкреціи желѣза и марганца вокругъ мелкихъ раковинъ *Modiola*; эти конкреціи имѣютъ форму отдѣльныхъ створокъ, удлиненныхъ, выпуклыхъ съ одной стороны и вогнутыхъ съ другой. Иногда содержаніе марганца въ конкреціяхъ—велико, иногда оно опускается, а болѣе значительно—содержаніе желѣза. На другой станціи (глубина—58 фатомовъ) края поломанныхъ раковинъ покрыты наростомъ окиси желѣза, содержащимъ малое количество марганца или совсемъ его не содержащимъ. Въ другихъ мѣстахъ на небольшой глубинѣ (25—67 фатомовъ) обнаружены раковины и ихъ обломки измѣненнаго цвѣта, повидимому, подъ вліяніемъ марганца, количество котораго, однако, мало.

¹ Н. И. Андрусовъ. La mer Noire. Guide des excursions du VII Congrès Géolog. Internat. St.-Pét. 1897, p. 13.

² М. Егуновъ. Сѣрнистое желѣзо и водная окись желѣза въ почвахъ лимановъ и Чернаго моря.—Ежег. по геол. и минер. Россіи. 1897—98. II, стр. 157.

³ J. Murray. On the deposits of the Black Sea. The Scottish Geographical Magazine. 1900. XVI, p. 673.

Въ систематическомъ описаніи осадковъ дна Чернаго моря, собранныхъ экспедиціей «Черноморца», въ матеріалѣ съ шести станцій указывается нахожденіе окисловъ марганца и желѣза (глубина — 25, 45, 47, 50, 53, 65—67 фатомовъ), и въ матеріалѣ одной станціи (58 фатомовъ)—только окиси желѣза.

Крайніе пункты географическаго расположенія этихъ станцій по широтѣ $41^{\circ}21'$ — $45^{\circ}45'$ и по долготѣ (отъ Петрограда) $0^{\circ}1'$ — $2^{\circ}59'$.

Всѣ эти семь станцій находятся въ области модіоловаго ила. Въ списокѣ, приводимомъ Мэрреемъ, имѣется еще 4 станціи изъ этой же зоны, для которыхъ нѣтъ указаній на нахожденіе окисловъ марганца или желѣза.

Въ «Спискѣ видовъ морскихъ моллюсковъ, собранныхъ во время командировки С. А. Зернова» на пароходѣ «Меотида» осенью 1909 года, К. О. Милашевичъ¹ указываетъ, что на станціи 4, противъ мыса Лукуль, на глубинѣ 45 саж. «большинство створокъ *Modiola phaseolina* покрыто толстымъ слоемъ окиси желѣза, которая одѣваетъ только наружную сторону раковины, не распространяясь на внутреннюю ея поверхность и образуя на границѣ между обѣими, т. е. по краямъ створокъ, толстый округленный валикъ; такъ какъ на раковинахъ подобное же положеніе занимаетъ роговая эпидерма, одѣвающая наружную поверхность створокъ и на краяхъ ихъ слегка загибающаяся внутрь, то невольно приходитъ на мысль, что роговое вещество эпидермы должно было играть значительную роль въ дѣлѣ осажденія сказаннаго минеральнаго осадка». «На станціи 6, глуб. 50 саж., на западъ отъ Херсонесскаго маяка; здѣсь створки *Syndesmya alba* и *Modiola phaseolina* также обросли желѣзистымъ осадкомъ и имѣютъ видъ лепешекъ, какъ на ст. 4».

Хотя это и не имѣетъ непосредственнаго отношенія, можно

¹ К. О. Милашевичъ. Ежегодникъ Зоологич. Музея Акад. Наукъ. Петр. 1911. XVI, 513.

упомянуть, что въ работѣ Бэггильда¹ есть описаніе осадковъ одной станціи Чернаго моря, близъ Босфора, $41^{\circ}32'$ сѣв. широты и $29^{\circ}24'$ вост. долготы, съ глубины 1090 м., гдѣ имъ встрѣчены желвачки нирита.

Въ обширномъ трудѣ проф. С. А. Зернова²: «Къ вопросу объ изученіи жизни Чернаго моря» въ приводимомъ имъ списокѣ станцій отмѣчается пять станцій въ сѣверной части Чернаго моря въ области фазеолиноваго ила (30° — 39° вост. долготы и 43° — 45° сѣв. широты), содержащихъ значительныя количества желѣзисто-марганцевыхъ конкрецій. Глубины этихъ станцій: 43; 45,5; 55; 58 и 68,5 морскихъ сажень. Приводя общую характеристику биоценоза фазеолиноваго ила, С. А. Зерновъ говоритъ (I. с., стр. 119): «вездѣ массы желѣзисто-марганцевыхъ конкрецій».

Въ очеркѣ Н. И. Андрусова и С. А. Зернова³: «Черное море» указывается: «Въ илу малыхъ глубинъ нерѣдко попадаются маленькія конкреціи, образованныя окислами желѣза и марганца и обрастающія раковинки. Особенно много такихъ конкрецій въ фазеолиновомъ илу между Севастополемъ и Евпаторіей».

Благодаря дружеской любезности акад. Н. И. Андрусова и проф. С. А. Зернова, въ нашемъ распоряженіи оказался матеріалъ со дна Чернаго моря изъ нѣсколькихъ станцій.

Особенно подробному обследованію былъ подвергнутъ матеріалъ, собранный С. А. Зерновымъ на пароходѣ «Меотида»: 1) съ глубины $68\frac{1}{2}$ фатомовъ, $44^{\circ}35'20''$ сѣв. широты и 33° вост. долготы, непосредственно къ западу отъ Севастополя, 2) съ глубины $45\frac{1}{2}$ фатомовъ, $44^{\circ}50'20''$ сѣв. широты и $33^{\circ}17'40''$ вост. долготы, въ районѣ между Севастополемъ и

¹ O. B. Bøggild. The deposits of the Sea-bottom. Report on the Danish oceanographical expeditions 1908—1910 to the Mediterranean and adjacent seas. Copenhagen. 1912, p. 257.

² С. А. Зерновъ. Записки Императ. Академ. Наукъ. 1913, т. XXXII, № 1.

³ Н. И. Андрусовъ и С. А. Зерновъ. Оттискъ изъ путеводителя: «Крымъ». Симфер., 1914, стр. 12.

Евпаторіей, и 3) собранный на пароходѣ «Эдинька», къ СЗ. отъ Севастополя, съ глубины 30—40 фатомовъ (собранный подп. Налбандовымъ).

Наиболѣе обычный характеръ этихъ желѣзисто-марганцовыхъ образованій—таковъ. Эти образованія приурочены къ раковинамъ двустворокъ, главнымъ образомъ, *Modiola phaseolina*. Въ связи съ раковинами двустворокъ такихъ образованій не наблюдалось. Обыкновенно желѣзисто-марганцовое отложение расположено въ формѣ валика вдоль всего края раковины *Modiola* толщиной въ 2—3 мм. и меньшей толщины въ малыхъ створкахъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ все образованіе только и ограничивается краевымъ валикомъ, въ другихъ же—это обростаніе раковинъ идетъ гораздо дальше. Изъ подробно обследованныхъ станцій въ матеріалѣ «Меотида» ($68\frac{1}{2}$ фатомовъ) обростаніе раковинъ желѣзисто-марганцовой массой осуществлено въ меньшей мѣрѣ, нежели въ матеріалѣ «Меотида» ($45\frac{1}{2}$ фатомовъ) и «Эдинька» (30—40 фатомовъ).

На фот. 1, Табл. I, представлены фотографіи этихъ валиковъ вдоль края одиночныхъ створокъ раковинъ двустворокъ снаружи. Для фотографіи отобраны нѣсколько створокъ различной величины. Эти же пять образцовъ сфотографированы (фот. 2, Табл. I) изнутри раковинъ.

Съ полной отчетливостью видна рѣзкая приуроченность желѣзисто-марганцоваго матеріала именно къ краевой полосѣ створокъ. На поперечныхъ расколахъ видно, что желѣзисто-марганцовый валикъ расположенъ по обѣ стороны тонкой створки, которая какъ бы входитъ въ середину валика, какъ это показано на прилагаемомъ схематическомъ чертежѣ (рис. 2).

Гораздо менѣе выражена эта приуроченность къ краевой зонѣ, напр., въ матеріалѣ, собранномъ на пароходѣ «Альбатросъ», съ глубины 40—42 фатомовъ, у Севастополя. Тутъ наблюдаются самыя разнообразныя комбинаціи вплоть до наростанія желѣзисто-марганцоваго матеріала на наружной створкѣ *Modiola* только въ

области замочнаго края, между тѣмъ какъ вся остальная наружная часть и вся внутренняя поверхность остаются свободными.

Въ матеріалѣ съ этой же станціи наблюдаются сложенные створки *Modiola*, сплошь обросшія тонкимъ слоемъ желѣзисто-марганцовой массы, наружная поверхность которой—желтоватобураго цвѣта, а внутренняя — совершенно чернаго.

Какъ указывалось, въ матеріалѣ, собранномъ на «Меотидѣ» (45½ фатомовъ), обростаніе идетъ дальше отъ краевой полосы раковины. На фот. 3, Табл. I, представленъ рядъ такихъ желваковъ съ внутренней стороны раковинъ. На нѣкоторыхъ изъ нихъ самая раковина еще хорошо видна, и наружная ее сторона еще совершенно свободна отъ желѣзисто-марганцоваго матеріала; чаще, однако, раковины снаружи уже не видно: она цѣликомъ покрыта слоемъ желѣзисто-марганцовистаго матеріала, относительно болѣе тонкимъ, при чемъ внутренняя полость раковины еще свободна.

Здѣсь можно упомянуть объ имѣющихся у насъ превосходныхъ образцахъ со станціи 2 «Черноморца» (описанной у Мэррея, I. с., стр. 693), 45°4' сѣв. широты и 2°14' вост. долготы, съ глубины 53 фатомовъ. Раковины съ этой станціи покрыты относительно толстымъ слоемъ желѣзисто-марганцоваго матеріала по всей наружной сторонѣ раковины съ валикомъ, даже нависающимъ надъ внутренней ее стороной, которая, однако, остается совершенно свободной отъ отложенія минеральнаго матеріала.

Въ матеріалѣ изъ всѣхъ трехъ станцій встрѣчаются образцы, въ которыхъ обростаніе идетъ вокругъ сложенныхъ створокъ раковинъ, какъ это видно на фот. 4 и 5, Табл. I, гдѣ подобные желваки сняты сбоку.

Возвращаясь къ матеріалу «Меотиды» (45½ фатомовъ), отмѣтимъ такіе образцы, внутренняя поверхность которыхъ уже также покрыта желѣзисто-марганцовымъ матеріаломъ; полу-чаются желваки, имѣющіе форму грибной шляпки. Если бы не видѣть всѣхъ послѣдовательныхъ стадій обростанія, то, пожалуй, нельзя было бы догадаться, въ какой мѣрѣ форма желвака обу-

словлена формой раковины, которую желвакъ обрастаетъ цѣликомъ.

Такіе силошныя желѣзисто-марганцовыя желваки округленно-вытянутой формы, имѣющіе, какъ и всѣ другіе образцы, шероховатую, мелко-бугристую поверхность, представлены на фот. 6, Табл. I.

Желѣзисто-марганцовый матеріалъ «Меотиды», 68 $\frac{1}{2}$ фатомовъ и 45 $\frac{1}{2}$ фатомовъ, «Альбатроса» (42—40 фат.) и «Эдиньки» (40—30 фатомовъ) былъ тщательно отобранъ. Цвѣтъ тонкоизмельченнаго порошка нѣсколько отличенъ: «Меотида», 68 $\frac{1}{2}$ фатомовъ—красноватобурый, «Меотида», 45 $\frac{1}{2}$ фатомовъ—темнобурый, «Альбатрость» — свѣтлокирпичный и «Эдинька»—коричневатобурый.

По химическому составу они представляютъ также извѣстные различія.

Химическій анализъ производился обычнымъ путемъ.

Для полнаго анализа бралось нѣсколько навѣсокъ: одна навѣска служила для опредѣленія гигроскопической воды, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 (общаго количества), CaO и MgO ; отдѣльныя навѣски брались для опредѣленія P_2O_5 , щелочей, потери отъ прокаливанія, CO_2 , углерода органическаго вещества и MnO_2 .

Не останавливаясь на тѣхъ приѣмахъ анализа, которые являются наиболее обычными лабораторными приѣмами, отмѣтимъ только слѣдующее.

Марганецъ опредѣлялся вѣсовымъ путемъ и объемнымъ по Wolhardy. Опредѣленіе содержанія MnO_2 производилось при помощи щавелевой кислоты.

Углеродъ органическаго вещества опредѣлялся обычнымъ путемъ сжигенія при температурѣ около 500° въ токѣ кислорода (эти опредѣленія выполнены Н. И. Червяковымъ).

Въ отдѣльныхъ навѣскахъ относительно крупныхъ размѣровъ испытывалось содержаніе Cl, SO_3 , Cu, Ni, Co. Сверхъ того, надъ многими образцами производился еще раздѣльно анализъ части желѣзмарганцовыхъ желваковъ, растворимой въ HCl и нерастворимой.

Матеріалъ «Меотиды», 68 $\frac{1}{2}$ фатомовъ, имѣетъ слѣдующій составъ. Гигроскопической воды — 10,22% (въ двухъ пробахъ — 10,22 и 10,23%).

	I	II	Средн.
MnO ₂	1,41	1,24	1,33
Mn ₂ O ₃	11,21	11,59	11,40
Fe ₂ O ₃	44,27	44,60	44,44
Al ₂ O ₃	3,28	3,71	3,50
SiO ₂	10,17	10,22	10,20
CaO	6,73	6,84	6,79
MgO	3,11	2,83	2,97
K ₂ O	0,10	0,07	0,08
Na ₂ O	0,17	0,12	0,15
P ₂ O ₅	4,20	4,40	4,30
CO ₂	2,64	2,41	2,52
Пот. при прок.	12,70	12,38	12,54
			<hr/> 100,22

Обнаружены слѣды хлора, мѣди и никкеля. Отсутствуютъ—SO₃, Ba, Co и закись Fe.

Составъ матеріала «Меотиды», 45¹/₂ фатомовъ—таковъ. Гигроскопической воды—10,17% (въ двухъ пробахъ—10,17 и 10,18%).

	I	II	Средн.
MnO ₂	2,63	2,90	2,77
Mn ₂ O ₃	12,92	12,74	12,83
Fe ₂ O ₃	36,84	36,32	36,58
Al ₂ O ₃	0,83	1,15	0,99
SiO ₂	18,18	18,42	18,30
CaO	4,71	4,57	4,64
MgO	1,51	1,55	1,53
K ₂ O	0,07	0,08	0,08
Na ₂ O	0,10	0,12	0,11
P ₂ O ₅	2,10	2,40	2,25
CO ₂	4,23	4,31	4,27
Пот. при прок.	16,19	15,88	16,04
			<hr/> 100,39

Обнаружены слѣды хлора и мѣди. Отсутствуютъ — SO_3 , Ва, Ni, Со и закись Fe.

Опредѣленіе органическаго вещества обнаружило содержаніе углерода органическаго вещества въ размѣрѣ 2,75% (два опредѣленія — 2,76 и 2,74%).

Матеріаль «Меотиды», 45½ фатомовъ, былъ подвергнутъ обработкѣ соляной кислотою, и отдѣльно была проанализирована часть нерастворимая и растворимая въ HCl.

	Нераств. часть.	Раствор. часть.
Mn_2O_3	0,11	15,14
Fe_2O_3	1,40	35,80
Al_2O_3	0,53	
SiO_2	18,43	—
CaO	0,27	4,30
MgO	—	1,55

Небольшое количество глинозема и окиси желѣза въ нерастворимой части и относительно значительное содержаніе кремнезема говоритъ о томъ, что нерастворимый остатокъ весьма бѣденъ алюмо (Ферри) — силикатами и состоитъ преимущественно изъ зеренъ кварца.

Если пересчитать числа, полученные при анализѣ нерастворимаго остатка, то его составъ представится въ такомъ видѣ:

SiO_2	88,86
Fe_2O_3	6,75
Al_2O_3	2,56
Mn_2O_3	0,53
CaO	1,30

Въ матеріалѣ «Альбатросъ», 42—40 фатомовъ, содержится 9,18% гигроскопической воды (въ двухъ пробахъ — 9,14 и 9,22%).

	I	II	Средн.
MnO ₂	2,13	2,01	2,07
Mn ₂ O ₃	12,26	12,36	12,31
Fe ₂ O ₃	44,24	44,46	44,35
Al ₂ O ₃	2,10	2,05	2,08
SiO ₂	13,52	13,43	13,48
CaO	2,34	2,52	2,43
MgO	1,80	1,65	1,73
K ₂ O	0,11	0,09	0,10
Na ₂ O	0,14	0,12	0,13
P ₂ O ₅	2,30	2,26	2,28
CO ₂	5,09	5,00	5,05
Пот. при прок.	13,91	14,18	14,05
			<hr/> 100,06

Обнаружены слѣды SO₃ и содержание Cl в количестве 0,12%. Отсутствуют Ba, Cu, Ni, и Co.

Отдѣльные анализы части нерастворимой в HCl и растворимой дали слѣдующіе результаты:

	Нераств. часть.	Раствор. часть.
Mn ₂ O ₃	0,12	14,17
Fe ₂ O ₃	1,13	43,33
Al ₂ O ₃	0,25	1,80
SiO ₂	13,32	0,09
CaO	0,64	1,88
MgO	—	1,65

Анализъ матеріала «Эдиньки», 40—30 фатомовъ, далъ слѣдующіе результаты. Гигроскопической воды 9,26% (въ двухъ пробахъ 9,24 и 9,29%).

	I	II	
MnO ₂	3,37	3,02	3,19
Mn ₂ O ₃	15,22	15,54	15,38
Fe ₂ O ₃	32,78	32,41	32,59
Al ₂ O ₃	2,01	1,92	1,97
SiO ₂	15,70	15,94	15,82
CaO	3,82	3,94	3,88
MgO	3,58	3,46	3,52
K ₂ O	0,05	0,03	0,04
Na ₂ O	0,21	0,15	0,18
P ₂ O ₅	6,83	6,74	6,78
CO ₂	3,88	4,11	3,98
Пот. при прок.	12,83	12,96	12,89
			100,22

Обнаружены только слѣды хлора и мѣди. Отсутствуютъ SO₃, Ba, Ni, Co и закись Fe.

При обработкѣ соляною кислотою матеріала «Эдиньки» количество нерастворимаго остатка оказалось равнымъ 15,67%. Оно нацѣло состоитъ изъ SiO₂, и только качественно обнаружены слѣды желѣза и марганца. Анализъ части, растворимой въ HCl обнаружилъ:

Mn ₂ O ₃	18,38
Fe ₂ O ₃	34,60
Al ₂ O ₃	0,06
SiO ₂	3,82
CaO	3,82
MgO	3,58
P ₂ O ₅	6,78

Въ соотвѣтствіи съ приведенными выше числами, разсмотрѣніе нерастворимаго остатка подъ микроскопомъ обнаруживаетъ также преимущественно зерна кварца. Глауконитовыхъ

зеренъ ни при разсмотрѣнн нерастворимаго остатка, ни при разсмотрѣнн порошка желѣзо-марганцовыхъ стяженн не наблюдалось.

Въ желвакахъ «Меотиды», $45\frac{1}{2}$ фатомовъ, было опредѣлено содержанн углерода органическаго вещества. Оно оказалось очень высокимъ: С— $2,76\%$ и $2,74\%$.

Въ общей своей химической характеристикѣ составъ черно-морскихъ желѣзо-марганцовыхъ образованн согласуется съ составомъ другихъ подобныхъ желваковъ. Останавливаетъ на себѣ особенное вниманн высокое содержанн органическаго вещества и фосфорной кислоты. Въ глубоководныхъ марганцовыхъ желвакахъ, согласно анализамъ, приводимымъ у Мэррея, среднее содержанн $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$ равняется $0,53\%$.

Весьма интересно сопоставленн приведенныхъ данныхъ съ залежами желѣзной руды Керченскаго полуострова, подчиненныхъ верхнимъ слоямъ понтическаго яруса. Мѣстороженн характеризуется слѣдующимъ образомъ¹. «Рудой служитъ рыхлый бурый желѣзнякъ крупнаго оолитоваго сложения, отличающнйся почти постояннымъ присутствнемъ марганца (до $5—7\%$ и болѣе), содержанн котораго замѣтно возрастаетъ къ окраинамъ мульдъ и въ верхнихъ горизонтахъ рудной толщи, гдѣ появляются иногда части настоящей марганцовой руды. Повидимому, окислы желѣза испытали значительное вторичное перемѣщенн, какъ видно по распространенн желѣзистаго цемента среди грубо обломочныхъ частей рудной толщи, но первичное образованн оолитовыхъ желѣзниковъ одновременно съ отложеннемъ всей толщи очень ясно; окаменѣлости представлены буро-желѣзниковыми ядрами иногда съ сохранившимися ядрами раковинъ. Среднее содержанн желѣза довольно непостоянно даже въ отдѣльныхъ пластахъ ($34—42\%$), при значительномъ содержанн фосфора ($\frac{1}{2}\%$ — 2%)».

Въ статьѣ Байяра² приводится 21 анализъ различныхъ

¹ К. И. Богдановичъ. Желѣзные руды Россн. Спб. 1911, стр. 210.

² Bayard. Gisements de mineraux de fer des presqu'iles de Kertch et de Taman. Annales des mines. 1899. XV, p. 518.

образцовъ керченскихъ рудъ. Содержаніе перекиси марганца колеблется въ предѣлахъ 0,5—22,4%, среднее содержаніе равняется 5,1%; содержаніе P_2O_5 колеблется въ предѣлахъ 1,38—7,50%, среднее количество равняется 2,6%.

Согласно болѣе старымъ семи анализамъ Иванова¹ руды изъ Камышь-Буруна и изъ Катерлесса, среднее содержаніе P_2O_5 — 2,1%, а среднее содержаніе Mn_2O_3 —13,7%; послѣдняя цифра весьма близка къ тому, что обнаруживаютъ современные желѣзо-марганцовые желваки со дна Чернаго моря.

И вообще весь общій химическій характеръ керченской желѣзной руды довольно близокъ къ составу желѣзо-марганцовыхъ желваковъ, что интереснѣйшимъ образомъ связываетъ залежи руды съ сейчасъ протекающимъ процессомъ.

Въ анализахъ керченскихъ оолитовыхъ бурыхъ желѣзняковъ С. П. Попова² колебанія Mn_2O_3 наблюдались въ предѣлахъ 0,91—14,94% (среднее—3,35%). Количество органическаго вещества указывается въ предѣлахъ 0,11—1,04%. Естественно, оно ниже, нежели въ современныхъ желвакахъ, но относительно достаточно высоко.

Содержаніе P_2O_5 колеблется въ предѣлахъ 1,98—3,23% (среднее — 2,25%).

Въ современныхъ черноморскихъ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ обращаетъ на себя вниманіе высокое содержаніе P_2O_5 , доходящее до 6,78%. Такое большое количество P_2O_5 находитъ себѣ объясненіе въ весьма тѣсномъ соотношеніи желѣзо-марганцовыхъ образованийъ съ раковинами двустворокъ, какъ это подробно разсматривалось выше. Въ тѣлѣ животныхъ, какъ извѣстно³, происходитъ концентрированіе фосфора, и тѣла такъ тѣсно связанныхъ съ желваками моллюсковъ явились источникомъ фосфорной кислоты.

¹ Ивановъ. Горн. Журн. 1854, стр. 2.

² С. П. Поповъ. Труды Геологич. Музея Академіи Наукъ. 1910. IV, стр. 128.

³ Ср. J. Samojloff. Phosphorite. Handbuch d. Mineralchemie. 1914. В. III, p. 358.

По вопросу о томъ, въ видѣ какой соли заключена фосфорная кислота въ желвакахъ, особенно поучительнымъ является, напр., анализъ матеріала «Эдиньки». Если бы даже предположить, что весь кальцій связанъ съ фосфорной кислотой въ видѣ фосфата кальція (что во всякомъ случаѣ преувеличено), то и тогда еще остается значительное количество P_2O_5 свободной, поэтому едва ли подлежитъ сомнѣнію, что въ черноморскихъ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ присутствуетъ фосфатъ желѣза (можетъ быть, отчасти марганца). Но такъ какъ закиси желѣза въ нашихъ образцахъ не обнаружено, то слѣдовательно въ желвакахъ заключается фосфатъ окиси желѣза. И тогда стройныя сопоставленія С. П. Попова о вывѣтриваніи фосфатовъ закиси желѣза и переходѣ ихъ путемъ вывѣтриванія въ фосфаты окиси желѣза должны подлежать нѣкоторому переконструированію.

Какъ выше отмѣчено, желѣзо-марганцовые желваки Чернаго моря приурочены къ зонѣ *модіоловаго ила*. Такъ какъ анализовъ черноморскаго модіоловаго ила, насколько намъ извѣстно, не производилось, то мы, располагая хорошими образцами, подвергли химическому изслѣдованію модіоловый иль.

Анализъ ила, собраннаго «Меотидой», 45 $\frac{1}{2}$ фатомовъ, обнаружилъ слѣдующій его составъ.

	I	II	Средн.
SiO ₂	43,01	43,18	43,09
Fe ₂ O ₃	7,04	6,89	6,96
Al ₂ O ₃	25,20	25,22	25,21
CaO	10,23	10,17	10,20
MgO	0,67	0,84	0,75
K ₂ O	сл.	сл.	сл.
Na ₂ O	0,03	0,08	0,06
CO ₂	9,73	9,61	9,67
Пот. при прок.	4,27	4,22	4,25
			100,19

Обнаружены Cl, SO₃ и слѣды Mn и P₂O₅.

Анализъ растворимой въ HCl части и нерастворимой:

	Нераствор. въ HCl.		Раствор. часть.	
	I	II	I	II
SiO ₂	40,14	40,22	2,87	2,96
Fe ₂ O ₃	0,93	0,87	6,11	6,02
Al ₂ O ₃	15,47	15,32	9,73	9,90
CaO	—	—	10,23	10,17
MgO	—	—	0,67	0,84

Въ этомъ анализѣ модіоловаго ила обращаетъ на себя вниманіе высокое содержаніе глинозема въ растворимой части ила.

Просматривая анализы различныхъ морскихъ иловъ, въ которыхъ указывается составъ части растворимой въ HCl, мы находимъ обычно преобладаніе Fe₂O₃ надъ Al₂O₃; рѣже содержаніе глинозема больше окиси желѣза (таковы, приводимые въ работѣ Мэррея и Ренара, семь анализовъ глубоководной глины изъ общаго числа — 21 анализа, и семь анализовъ глобигериноваго ила изъ 17 анализовъ).

Сверхъ того, модіоловый илъ изъ другого пункта былъ подвергнутъ механическому анализу, какимъ обыкновенно изслѣдуются почвы. Такой механической анализъ былъ выполненъ проф. В. Р. Вильямсомъ, которому мы приносимъ здѣсь свою глубокую признательность.

Механическому анализу подвергнутъ былъ свѣжій матеріалъ со станціи «Альбатросъ».

Обнаруженные результаты могутъ быть сведены въ слѣдующую таблицу:

Матеріалъ	>0,25 мм.	9,9%
	0,25 — 0,01 »	6,7
	0,01 — 0,005 »	37,1
	0,005 — 0,001 »	10,6
	<0,001 »	35,7

Въ первую порцію (> 0,25 мм.) попадаютъ цѣльныя раковины и ихъ обломки, неизмѣненныя или обросшія желѣзо-марганцовымъ веществомъ (выдѣлено также нѣсколько кусочковъ угля, несомнѣнно, случайно попавшихъ съ пароходовъ). Слѣдуетъ отмѣтить, что при выполненіи механическаго анализа не были нисколько повреждены даже самыя тонкія, какъ бумага, створки раковинъ. Въ значительномъ количествѣ представлены обломки раковинъ во второй порціи (0,25 — 0,01 мм.).

Главную массу модіоловаго ила составляетъ матеріаль < 0,010 мм., такового имѣется 83,4%. У Мэррея (l. c., стр. 694) указывается для станціи № 2 (45°4' с. ш. и 2°14' в. д.) значительно меньшее содержаніе порціи—fine washings, именно 55,5%. Можетъ быть, отчасти это обусловливается и различными приемами самаго раздѣленія.

Представляющія наибольшую массу ила три порціи наиболѣе тонкаго матеріала (< 0,010 мм.) были подвергнуты химическому анализу.

Матеріаль 0,010 — 0,005 мм.

	I	II	Средн.
SiO ₂	53,59	53,65	53,62
Fe ₂ O ₃	11,61	11,23	11,42
Al ₂ O ₃	12,10	12,28	12,19
CaO	7,34	7,46	7,40
MgO	0,41	0,64	0,53
K ₂ O	0,07	0,09	0,08
Na ₂ O	0,14	0,18	0,16
CO ₂	6,05	6,19	6,12
Пот. при прок.	8,09	8,24	8,17
			99,69

Присутствуютъ Cl и SO₃.

Анализъ нерастворимой и растворимой въ HCl частей обнаружилъ:

	Нераствор. въ HCl.		Раствор. часть.	
SiO ₂	53,40	53,48	0,19	0,17
Fe ₂ O ₃	2,88	2,62	8,73	8,61
Al ₂ O ₃	9,66	9,52	2,44	2,73
CaO	—	—	7,34	7,46
MgO	—	—	0,41	0,64

Материаль 0,005 — 0,001 мм.

	I	II	Средн.
SiO ₂	44,08	43,98	44,03
Fe ₂ O ₃	11,10	10,73	10,92
Al ₂ O ₃	17,92	18,12	18,02
CaO	9,61	9,40	9,51
MgO	1,52	1,61	1,57
K ₂ O	0,06	0,04	0,05
Na ₂ O	0,13	0,16	0,15
CO ₂	8,85	8,91	8,88
Пот. при прок.	6,82	6,75	6,78
			99,91

Присутствуют Cl и SO₃, обнаружены слѣды — Mn и P₂O₅.
Анализъ нерастворимой и растворимой въ HCl частей обнаружилъ:

	Нераствор. въ HCl.		Раствор. часть.	
SiO ₂	41,76	41,64	2,32	2,34
Fe ₂ O ₃	1,74	1,63	9,36	9,10
Al ₂ O ₃	16,16	16,24	1,76	1,88
CaO	—	—	9,61	9,40
MgO	—	—	1,52	1,61

Материалъ < 0,001 мм.

	I	II	Средн.
SiO ₂	33,33	33,21	33,27
Fe ₂ O ₃	6,28	6,08	6,18
Al ₂ O ₃	29,19	29,32	29,26
CaO	11,17	11,12	11,15
MgO	2,13	2,09	2,11
K ₂ O	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—
CO ₂	10,87	10,73	10,80
Пот. при прок.	7,34	7,41	7,37
			100,14

Присутствуютъ Cl и SO₃, обнаружены слѣды — P₂O₅.

Анализъ нерастворимой и растворимой въ HCl частей обнаружилъ:

	Нераствор. въ HCl.		Раствор. часть.	
SiO ₂	28,21	28,13	5,12	5,08
Fe ₂ O ₃	сл.	сл.	6,28	6,08
Al ₂ O ₃	24,96	24,82	4,23	4,50
CaO	—	—	11,17	11,12
MgO	—	—	2,13	2,09

Во всѣхъ порціяхъ присутствуетъ Cl и SO₃, сверхъ того въ порціи < 0,001 мм. обнаружены слѣды P₂O₅, а въ порціи 0,005 — 0,001 мм. слѣды P₂O₅ и Mn.

Полученные аналитическіе результаты могутъ быть сведены въ слѣдующую таблицу:

	0,01 — 0,005 мм.	0,005 — 0,001 мм.	< 0,001
SiO ₂	53,62	44,03	33,27
Fe ₂ O ₃	11,42	10,92	6,18
Al ₂ O ₃	12,19	18,02	29,26
CaO	7,40	9,51	11,15
MgO	0,53	1,57	2,11
CO ₂	6,12	8,98	10,80
Пот. при прок.	8,17	6,78	7,37

Сопоставленіе этихъ данныхъ указываетъ, что составъ болѣе тонкаго матеріала характеризуется соответственнымъ пониженіемъ содержанія SiO_2 и Fe_2O_3 и, напротивъ, соответственнымъ повышеніемъ содержанія Al_2O_3 , CaO , MgO и CO_2 . Самая тонкая порція представлена алюмосиликатовымъ и карбонатовымъ матеріаломъ.

Желѣзо-марганцовые желваки со дна Балтійскаго моря.

Нѣсколько лѣтъ тому назадъ однимъ изъ слушателей Сельско-Хозяйственной Академіи, С. П. Нахимовымъ (бывшимъ морскимъ офицеромъ), было доставлено намъ довольно значительное количество весьма характерныхъ буровато-черныхъ желваковъ со дна Балтійскаго моря, а именно изъ Біоркэ-зундъ въ сѣверной части Финскаго залива. Образцы эти были собраны матросами водолазной школы на днѣ моря, на глубинѣ 3—5 саж.

Указанія на такія образования имѣются въ литературѣ.

Въ протоколахъ Академіи Наукъ за 1897 г. помѣщены двѣ замѣтки П. В. Еремѣева¹: «О стяженіяхъ бурога желѣзняка (лимонита)», собранныхъ морскими офицерами Ревельскаго торговаго транспорта «Секстанъ» при драгировкѣ со дна моря, на глубинѣ 11—15 саж., около Ревеля, въ двухъ пунктахъ: 1) $59^\circ 47' - 48'$ сѣв. шир. и $27^\circ 54' - 55'$ вост. долг. и 2) $58^\circ 59' - 59^\circ 56'$ сѣв. шир. и $28^\circ 47' - 57'$ вост. долготы. Изъ послѣдняго пункта доставлены особенно крупныя желваки (до 8 см. въ діаметрѣ при 7—8 мм. толщиною). П. В. Еремѣевъ указываетъ, что на морскихъ картахъ подобныя стяженія называются «изгаромъ». Эти желваки весьма напоминаютъ отличіе озерной желѣзной руды, извѣстной подъ названіемъ «конѣчной руды». Описаніе этихъ образцовъ вполне подходитъ къ тѣмъ желвакамъ, которые оказались въ нашемъ распоряженіи, благодаря любезному содѣйствію С. П. Нахимова.

¹ П. В. Еремѣевъ. Извѣстія Академіи Наукъ. СПб. 1897, т. VII, стр. XIX и стр. LV.

У П. В. Еремѣева приводится химическая характеристика «изгара»: качественное испытаніе обнаружило преимущественное содержаніе окиси желѣза и кремнезема, немного извести и магнезін, а также присутствіе хлора; количественно обнаружено 3,15% фосфорной кислоты, 1,21% углеродистыхъ веществъ и 23,79% воды (отъ прокаливанія). Среди образцовъ П. В. Еремѣева встрѣчены два особенныхъ образца, представлявшихъ довольно твердое и упругое смолистое вещество, облекающее кусочекъ гранита.

Что касается генезиса этихъ желваковъ, то П. В. Еремѣевъ говоритъ, что «появленіе — въ данномъ случаѣ — бураго желѣзняка легко объясняется присутствіемъ въ морской водѣ раствора двууглекислаго желѣза, отъ дальнѣйшаго окисленія котораго, какъ и всегда, образуется водная окись желѣза».

Далѣе онъ указываетъ, что весь матеріалъ, послужившій, вѣроятно, и нынѣ служащій для образованія рассматриваемыхъ конкрецій бураго желѣзняка («изгари») сосредоточивается въ кембріійскомъ песчаникѣ.

И. В. Мушкетовъ¹ приводитъ описаніе П. В. Еремѣева и добавляетъ, что въ кембріійскихъ песчаникахъ «находятся мѣстами включенія сѣрнаго колчедана и углистыхъ веществъ. Колчеданъ окисляется и переходитъ въ бурый желѣзнякъ, а послѣдній подъ влияніемъ продуктовъ гніенія растений и особенно креновой кислоты возстановляется въ растворимыя соли закиси, которыя уносятся ручьями и источниками въ море, гдѣ и осаждаются въ видѣ конкрецій бураго желѣзняка». Такого же мнѣнія держится и К. И. Богдановичъ².

Оказавшіеся въ нашемъ распоряженіи многочисленныя желваки имѣютъ довольно однообразную форму, соответствующую той характеристикѣ, какая приводится П. В. Еремѣевымъ.

Желваки представлены темно-бурыми плоскими образова-

¹ И. В. Мушкетовъ. Физическая геологія. СПб. 1903. II, 309.

² К. И. Богдановичъ. Рудныя мѣсторожденія. СПб. 1913. II, 269.

ніями — лепешками, имѣющими совершенно правильное округлое сѣченіе или нѣсколько эллиптическое. Средніе размѣры въ этой плоскости сѣченія 3—4 см. (колебанія въ предѣлахъ 2—5 см.). Въ направленіи перпендикулярномъ высота желваковъ въ среднемъ около 1 см. съ небольшими колебаніями въ одну и другую сторону.

Намъ не удалось получить указаній о томъ, какъ залегали желваки на днѣ моря, т. е. какая поверхность желваковъ отвѣчаетъ верхней сторонѣ и какая — нижней.

Разсматриваемыя желваки могутъ быть выдѣлены въ слѣдующія группы.

I. Желваки, съ обѣихъ поверхностей которыхъ ясно видно внутреннее ядро посторонняго минеральнаго тѣла, вокругъ котораго расположены кольцомъ концентрическія скорлупы желѣзисто-марганцовой массы (Табл. I, фот. 7), при чемъ 1) постороннее ядро и желѣзисто-марганцовое кольцо находятся въ одной плоскости на обѣихъ поверхностяхъ желваковъ (Табл. I, фот. 8), или 2) на одной сторонѣ ядро выдается надъ желѣзисто-марганцовымъ кольцомъ (Табл. I, фот. 9), 3) и на верхней, и на нижней поверхностяхъ ядро выдается надъ желѣзисто-марганцовой массой; иногда же, напротивъ, эта масса вырастаетъ надъ ядромъ или 4) только съ одной стороны, и соотвѣтственная поверхность желвака имѣетъ какъ бы форму чаши, 5) или вырастаніе это происходитъ съ обѣихъ сторонъ, и желвакъ пріобрѣтаетъ форму какъ бы двухъ чашъ, сложенныхъ своими основаніями.

II. Постороннее ядро видно только съ одной стороны, другая же поверхность совершенно заросшая и цѣликомъ покрыта желѣзисто-марганцовой массой (Табл. I, фот. 10). На различныхъ образцахъ можно прослѣдить постепенныя стадіи заростанія одной поверхности ядра; на нѣкоторыхъ желвакахъ сохраняется еще только небольшой глазокъ, въ глубинѣ котораго видно постороннее ядро.

III. Наконецъ, имѣются образцы, въ которыхъ совершенно

не видно посторонняго ядра, ибо объ поверхности желвака покрыты желѣзисто-марганцовой массой. Однако, при разбиваніи такихъ желваковъ внутри ихъ обнаруживается постороннее ядро, при чемъ размѣры ядра въ этихъ случаяхъ — весьма незначительны или даже совершенно ничтожны (4—5 мм.). Слѣдуетъ отмѣтить, что при этомъ величина всего желѣзисто-марганцоваго желвака — нисколько не меньше обычныхъ желваковъ. Такимъ образомъ, размѣры желваковъ не находятся въ зависимости отъ размѣровъ посторонняго ядра.

Въ разсматриваемой группѣ желваковъ ничтожное по размѣрамъ ядро имѣетъ иногда почти шаровую форму, а облекающія его концентрическія скорлупы желѣзисто-марганцовой массы разрастаются неравномѣрно въ горизонтальномъ и вертикальномъ направленіяхъ, и желваки получаютъ свою обычную плоскую форму.

При разбиваніи нѣкоторыхъ желваковъ этой послѣдней группы не удавалось обнаружить посторонняго ядра; однако, при обработкѣ образца соляной кислотой выпадали небольшія зерна посторонняго тѣла, и только въ двухъ желвакахъ не было встрѣчено никакого посторонняго ядра.

Какъ уже отмѣчалось, эти постороннія ядра имѣютъ обыкновенно форму плоскихъ галекъ — различныхъ размѣровъ: отъ совершенно ничтожныхъ до 4,5 см. (на одномъ желвакѣ). Эти ядра представляютъ собою гальки по преимуществу гранита (иногда уже вывѣтрѣлаго, при чемъ по трещинамъ его наблюдаются порою примазки желѣзисто-марганцоваго матеріала), затѣмъ гальки кварцита, кристаллическаго сланца.

Поверхность желваковъ весьма часто бываетъ покрыта сѣровато-бѣловатымъ налетомъ; такія сѣроватыя пленки встрѣчаются и внутри желваковъ. Довольно нерѣдко наблюдаются остатки мшанокъ, иногда превосходно сохранившихся, иногда въ большей или меньшей степени разрушенія; на одномъ желвакѣ остатки мшанокъ покрываютъ и верхнюю, и нижнюю поверхность желвака.

Въ различныхъ углубленіяхъ и впадинахъ желваковъ располагаются мелкія зернышки, преимущественно кварцевыя; такія же зернышки встрѣчаются и внутри желваковъ.

Какъ указывалось, желѣзисто-марганцовая масса имѣетъ характерную концентрически-скорлуповатую структуру. На расколѣ особенно явственны — чередованія скорлупъ болѣе плотныхъ и болѣе рыхлыхъ, отличныхъ и по цвѣту (отъ желтовато-бураго до темно-бураго), среди которыхъ попадаются тонкія черныя скорлупы съ металлическимъ блескомъ.

Желѣзисто-марганцовая масса желваковъ была подвергнута химическому анализу.

Опредѣленіе гигроскопической воды (при 105° С.) въ различныхъ образцахъ обнаружило колебанія отъ 9,96% до 10,60%.

Результаты химическаго анализа — таковы:

	I	II	Среднее.
MnO ₂	7,16	6,92	7,04
Mn ₂ O ₃	17,81	18,03	17,92
Fe ₂ O ₃	35,06	35,03	35,05
Al ₂ O ₃	3,68	3,93	3,81
SiO ₂	16,05	16,09	16,07
CaO	3,48	3,20	3,34
MgO	2,28	2,38	2,33
K ₂ O	0,05	0,05	0,05
Na ₂ O	0,11	0,13	0,12
P ₂ O ₅	0,90	0,86	0,88
Cu	0,03	0,01	0,02
CO ₂	5,31	5,23	5,27
Cl	0,12	—	0,12
Пот. при прок.	8,46	8,68	8,57
			100,59

Обнаружены слѣды Ni. Отсутствуютъ SO₃, Ba, Co, и закись Fe.

При обработкѣ соляной кислотой нерастворимый остатокъ оказался равнымъ 18,73% (два опредѣленія — 18,66% и 18,80%).

Въ нерастворимомъ остаткѣ содержаніе SiO_2 — 15,26% (15,10 и 15,43%), въ растворимой части SiO_2 — 0,71% (0,79 и 0,63%). Такимъ образомъ, главная масса нерастворимаго остатка представлена кварцемъ. Микроскопическое разсмотрѣніе нерастворимаго остатка обнаруживаетъ зерна кварца, перѣдко совершенно остроугольныя (0,1 — 0,3 мм.) среди глинистаго матеріала.

Содержаніе углерода органическихъ веществъ составляетъ 1,86% (въ двухъ анализахъ получилась — 1,86 и 1,85%); въ анализѣ, приводимомъ П. В. Еремѣевымъ, указывается 1,21% углеродистыхъ веществъ.

Довольно значительно расходится содержаніе P_2O_5 : у насъ — 0,88%, въ анализѣ у П. В. Еремѣева — 3,15%; также весьма значительно расходятся числа, опредѣляющія потерю при прокаливаніи: 23,79% у Еремѣева и только 13,84% — у насъ (какъ отмѣчалось выше, содержаніе гигроскопической воды — около 10%; таково какъ разъ расхожденіе въ числахъ потери при прокаливаніи).

Кромѣ описанныхъ образцовъ, въ нашемъ распоряженіи, благодаря дружеской любезности В. Н. Вебера, оказались еще совершенно другого характера желваки — образцы «изгаря» изъ Балтійскаго моря, доставленные командой «Ермака» въ 1901 году¹. Къ сожалѣнію, указаніями, на какой глубинѣ добыты эти образцы, мы не располагаемъ.

Разсматриваемые образцы имѣютъ *шаровую* или почти шаровую форму². Средніе размѣры ихъ — всего 10—12 мм. по

¹ Среди переданныхъ намъ образцовъ оказалось нѣсколько кусочковъ угля, несомнѣнно, попавшихъ съ судовъ, и одна цѣльная раковина съ тонкой желтоватой примазкой на внутренней поверхности створокъ, особенно у замочнаго края.

² У А. А. Лебединцева въ его «Гидрологическихъ и гидрохимическихъ изслѣдованійхъ восточной части Балтійскаго моря», СПб. 1910, стр. 34, имѣется указаніе на находженіе на ст. 5 (60°2,5' с. шир. и 26°55,5' в. долг.) съ глубины 50 метровъ сѣраго ила «съ бур. шар.». Можетъ быть, эти образованія также представляли собою желѣзисто-марганцовые шаровые желвачки.

діаметру; найбільшіе желвачки досягають 15 мм., найменшіе—около 7 мм.

Поверхность желвачковъ или почти совершенно гладкая (табл. I, фот. 11), или гораздо чаще — гроздевиднобугристая, бородавчатая (табл. I, фот. 12). Цвѣтъ желваковъ съ поверхности обыкновенно черновато-бурый, иногда свѣтловато-бурый. Мѣстами на поверхности желваковъ имѣется тонкая сѣрая пленка, представляющая, повидимому, остатки мшанокъ, ибо изрѣдка попадаются еще небольшіе участки этой пленки, обнаруживающіе явственно распознаваемую структуру. Сѣрыя пленки иногда заходятъ и внутрь желваковъ, облекая углубленія и карманы между бугорками, а, кромѣ того, обнаруживаются и внутри желваковъ, покрывая отдѣльныя концентрическія скорлупы.

Больше всего похожи наши шаровидныя стяженія на мелкіе желваки изъ Loch Goil, которые изображены въ работѣ Мэррея и Ирвина¹.

На разрѣзѣ желваковъ отчетливо видно концентрически-скорлуповатое сложеніе ихъ (Табл. I, фот. 13). Отдѣльныя скорлупки бываютъ или болѣе плотныя, нѣсколько блестящія съ красноватымъ оттѣнкомъ, или же болѣе рыхлыя — отъ желтовато-бураго до почти чернаго цвѣта. Обыкновенно всѣ эти концентрическія скорлупы связаны въ одно цѣлое, иногда же связь эта не одинаковой прочности, и при разбиваніи желваковъ внутренняя часть вываливается, какъ орѣхъ изъ своей скорлупы. Какого-либо посторонняго тѣла внутри желвачковъ не наблюдалось.

Нѣкоторыя желвачки цѣликомъ во всей своей массѣ представляютъ такое концентрически-скорлуповатое сложеніе, въ другихъ — центральная часть занята желѣзисто-марганцовымъ очень мягкимъ матеріаломъ землистаго сложенія и болѣе темнаго цвѣта. Въ виду такого явственнаго различія было произведено

¹ J. Murray and R. Irvine. On the manganese oxides and manganese nodules in marine deposits. Transact. of the R. Society of Edinburgh. 1894. XXXVII, p. 731, fig. 3.

химическое изслѣдованіе еще отдѣльно наружной и внутренней части.

Результаты химическаго анализа взятой цѣликомъ всей массы шаровыхъ желваковъ — таковы.

Гигроскопической воды содержится 9,36% (въ двухъ пробахъ — 9,35 и 9,38%).

	I	II	Среднее.
MnO ₂	17,22	17,61	17,43
Mn ₂ O ₃	10,19	9,84	10,02
Fe ₂ O ₃	31,93	31,66	31,79
Al ₂ O ₃	3,44	3,46	3,45
SiO ₂	19,96	19,88	19,92
CaO	1,24	1,15	1,20
MgO	1,25	1,38	1,32
K ₂ O	0,08	0,08	0,08
Na ₂ O	0,08	0,10	0,09
P ₂ O ₅	2,24	2,46	2,35
CO ₂	4,11	3,94	4,03
Пот. при прок.	8,25	8,07	8,16
			99,84

При обработкѣ желваковъ соляной кислотою количество нерастворимаго остатка оказалось равнымъ 22,37% (среднее изъ 22,34% и 22,41%). Анализъ отдѣльно растворимой и нерастворимой части (марганецъ опредѣлялся въ видѣ Mn₂O₃) обнаружилъ:

	Нераств. часть.		Раствор. часть.			
Mn ₂ O ₃	0,07—	0,05	0,06	25,88—25,67	25,77	
Fe ₂ O ₃	1,62		1,62	30,04—30,31	30,17	
Al ₂ O ₃	1,10—	1,24	1,17	2,36—	2,20	2,28
SiO ₂	18,80—	18,86	18,83	0,65—	0,78	0,72
CaO	0,54—	0,47	0,51	0,61—	0,77	0,69
MgO	—		—	1,38—	1,25	1,31
P ₂ O ₅	—		—	2,24—	2,46	2,35

Какъ явствуетъ изъ этого анализа, главную массу нерастворимаго остатка представляетъ также кварцъ; гораздо меньшее количество приходится на долю алюмо (ферри)- силикатовъ. Это подтверждается и разсмотрѣніемъ нерастворимой части подъ микроскопомъ.

При пересчетѣ приведеннаго анализа нерастворимаго остатка желваковъ получаются слѣдующія соотношенія:

SiO_2	84,70%
Al_2O_3	5,27
Fe_2O_3	7,29
CaO	2,47
Mn_2O_3	0,27

Качественнымъ испытаніемъ обнаружены слѣды хлора, барія и мѣди. Закиси желѣза, никкеля и кобальта—нѣтъ.

Отдѣльное изслѣдованіе (неполное) внутренней и наружной части шаровыхъ желваковъ обнаружило слѣдующіе результаты. Гигроскопической воды во внутренней части 8,53% (среднее изъ 8,50% и 8,56%) и во внѣшней— 10,22% (среднее изъ 10,20 и 10,24%).

Составъ внутренняго ядра (сплавленіе съ карбонатами щелочей):

MnO_2	28,83%
Mn_2O_3	12,55
Fe_2O_3	19,22
Al_2O_3	2,32
SiO_2	21,46
P_2O_5	3,82
	<hr/>
	88,20

Анализъ нерастворимой въ HCl и растворимой части внутренняго ядра желвака далъ слѣдующіе результаты:

	Нераств. часть.	Раствор. часть.	
Mn_2O_3	0,11	38,65	38,76
Fe_2O_3	1,81	17,01	18,82
Al_2O_3	1,86	0,40	2,26
SiO_2	20,39	0,81	21,20
P_2O_5	—	3,82	3,82

Составъ наружной оболочки шаровыхъ желваковъ — таковъ:

	Нераств. часть.	Раствор. часть.	
MnO_2	—	12,17	12,17
Mn_2O_3	0,05	11,33	11,38
Fe_2O_3	1,40	34,49	35,89
Al_2O_3	0,87	0,66	1,53
SiO_2	18,76	0,28	19,04
P_2O_5	—	1,58	1,58

Сопоставляя результаты анализовъ, получаемъ:

	Внутреннее ядро.	Наружная оболочка.	
MnO_2	28,83	12,17	} 59,44
Mn_2O_3	12,55	11,38	
Fe_2O_3	19,22	35,89	
Al_2O_3	2,32	1,53	
SiO_2	21,46	19,04	
P_2O_5	3,82	1,58	

Изъ приведенной таблицы съ полной отчетливостью обнаруживается соотношеніе между составомъ ядра и оболочки шаровыхъ желваковъ. При приблизительно одинаковомъ содержаніи кремнезема и глинозема и почти тождественномъ количествѣ суммы двуокиси, окиси марганца и окиси желѣза, обнаруживается рѣзкое различіе въ содержаніи двуокиси марганца и окиси желѣза: содержаніе MnO_2 во внутреннемъ ядрѣ въ два съ лишнимъ раза превышаетъ таковое въ наружной оболочкѣ, а содержаніе Fe_2O_3 въ ядрѣ приблизительно въ два раза меньше, нежели въ оболочкѣ (содержаніе Mn_2O_3 въ достаточной мѣрѣ — близко).

Сумма MnO_2 и Fe_2O_3 въ ядрѣ и оболочкѣ совершенно одинакова: 48,05% въ ядрѣ и 48,06% въ оболочкѣ. Такимъ образомъ, по сравненію съ наружной оболочкой внутреннее ядро представляетъ желѣзо-марганцовую массу, значительно болѣе богатую содержаніемъ марганца въ болѣе высокой степени окисленія и значительно болѣе бѣдную количествомъ окиси желѣза.

Содержаніе P_2O_5 въ ядрѣ превышаетъ въ два раза количество ангидрида фосфорной кислоты въ оболочкѣ.

Въ работѣ Мэррея и Ренара¹ имѣются раздѣльные анализы внутренней и наружной части желваковъ. Содержаніе Mn_2O_3 не обнаруживаетъ какой-либо опредѣленной тенденціи: количество Mn_2O_3 во внутренней части почти одинаково (I. c., p. 467), превышаетъ (I. c., p. 474), а чаще меньше (I. c., p. 466, 75, 81, 82, 85), нежели содержаніе Mn_2O_3 въ наружной оболочкѣ.

Напротивъ, въ анализахъ Бьюкэнэна² содержаніе марганца во внутренней части больше, нежели въ коркѣ (I. c., p. 470), и этотъ авторъ утверждаетъ, что какъ въ океаническихъ, такъ и въ береговыхъ желвакахъ, марганецъ въ ядрѣ находится въ болѣе высокой степени окисленія, чѣмъ въ коркѣ (I. c., p. 474).

Эти утвержденія Бьюкэнэна въ точности соответствуютъ результатамъ нашего изслѣдованія.

Желѣзо-марганцовые желваки со дна Баренцова моря.

Указаніе на нахожденіе желѣзо-марганцовыхъ образованій на днѣ Карскаго моря имѣется въ описаніи извѣстнаго путешествія Норденшельда³ на «Вега». Онъ говоритъ, что

¹ J. Murray and A. Renard. Report on deep-sea deposits. L. 1891.

² J. Y. Buchanan. Transact. of the R. Society of Edinburgh. 1891. XXXVI, part II.

³ «Путешествіе А. Э. Норденшельда вокругъ Европы и Азіи на пароходѣ «Вега» въ 1878—1880 г., пер. со шведскаго С. И. Барановскаго, СПб. 1881, стр. 177—8.

«ракушки и камушки» бываютъ нерѣдко облечены бурнымъ желѣзнякомъ, и даетъ рисунокъ одного такого марганцовистаго бураго желѣзняка. Къ сѣверу отъ пристани Диксона на обширномъ пространствѣ попадаются такіе желваки «и притомъ въ такихъ количествахъ, что съ выгодой могли бы служить для выплавки чугуна и выдѣлки желѣза, если бы только мѣста эти были болѣе доступны».

Если такое утвержденіе съ послѣдней точки зрѣнія и можетъ быть оспариваемо, оно интересно, какъ иллюстрація полученнаго путешественникомъ впечатлѣнія большого количества желѣзо-марганцоваго матеріала.

Собранные во время путешествія на «Вегъ» образцы были подвергнуты химическому изслѣдованію Линдстрёмомъ. Онъ приводитъ¹ анализъ желѣзо-марганцоваго желвака со дна къ СЗ. отъ гавани Диксона между 74—76° сѣв. шир. и 78—80° вост. долготы отъ Гринвича:

Нер. ост.	27,84%
Fe ₂ O ₃	16,63
Mn ₂ O ₃	24,17
Al ₂ O ₃	1,32
CaO	2,04
MgO	1,70
K ₂ O	0,41
Na ₂ O	1,50
NaCl	1,17
P ₂ O ₅	2,22
SO ₃	0,05
H ₂ O и орг. вѣщ.	20,95
Cu, Co	сл.
	<hr/> 100,00

Къ юго-западу отъ этой области также въ Карскомъ морѣ въ предѣлахъ 71°05' — 71°45' сѣв. шир. и 62°55' — 65°20' вост.

¹ G. Lindström. Analyser af Bergarter och Bottenprof från Ishafvet, Asiens Nordkust och Japan. Stockh. 1884, p. 4.

долг. нидерландской экспедиціей «Dijmphna» въ 1882—83 гг.¹ указываются 33 станціи, въ которыхъ обнаружены желѣзистыя конкреціи на глубинѣ 50—88 фатомовъ. Эти желваки, похожіе на описанные Норденшельдомъ, были подвергнуты химическому анализу, давшему слѣдующіе результаты:

Нер. ост.	21,88%
H ₂ O	19,15
Fe ₂ O ₃	13,79
MnO	2,96
MnO ₂	43,93
	101,71

Въ работѣ В. Н. Вебера²: «Изъ экспедиціи «Ермака» въ 1901 году», въ главѣ, посвященной описанію осадковъ дна Баренцова моря, указывается, что почти на всѣхъ станціяхъ отъ Земли Вильчека къ мысу Нассау наблюдается интересное желѣзистое окрашиваніе осадковъ. При разборкѣ матеріала изъ зоологическаго трала были встрѣчены марганцово-желѣзистыя конкреціи на станціи 85 (78°7' сѣв. шир. и 63°33' вост. долг.) въ видѣ неправильныхъ плоскихъ обломковъ на глубинѣ 362 метр. и на станціи 80 (79°15' сѣв. шир. и 66°44' вост. долг.) на глубинѣ 323 метр. въ видѣ эллиптическихъ плоскихъ лепешекъ, тождественныхъ съ изображенными Норденшельдомъ изъ Карскаго моря.

В. Н. Веберомъ любезно переданы намъ для изслѣдованія всѣ, имѣвшіеся въ его распоряженіи, желѣзо-марганцовыя образцы.

Сопоставленіе данныхъ Норденшельда и экспедиціи «Dijmphna» для Карскаго моря и В. Н. Вебера для Баренцова моря говорятъ съ несомнѣнностью о значительномъ распространеніи желѣзо-марганцовыхъ образованийъ въ этой области.

¹ Dijmphna-Togtets zoologisk-botaniske Udbytte. Kjøbenhavn. 1887, p. XV—XX.

² В. Н. Веберъ. Записки Сиб. Минералогич. Общ. 1908. XLVI, стр. 245.

Въ Карскомъ морѣ желѣзо-марганцовыя образованія залегаютъ на сравнительно небольшой глубинѣ; въ мѣстахъ, гдѣ желваки встрѣчены экспедиціей «Вега», дно Карскаго моря образуетъ равнину глубиною всего въ 30—90 метровъ (16—48 фатомовъ); желваки, обнаруженные нидерландскою экспедиціей, какъ указывалось, залегаютъ на глубинѣ 50—88 фатомовъ.

По направленію къ землѣ Франца Іосифа море дѣлается глубже, и образцы изъ Баренцова моря добыты уже съ глубины 362 и 323 метровъ (т. е. 195 и 174 фатомовъ); такимъ образомъ, этотъ матеріалъ извлеченъ изъ наибольшей глубины по сравненію со всѣми, имѣвшимися въ нашемъ распоряженіи желѣзо-марганцовыми образцами.

Желваки Баренцова моря сходны съ плоскими желваками Балтійскаго моря, ближе всего они подходятъ къ III группѣ желваковъ (стр. 82), въ которыхъ обѣ плоскія поверхности покрыты желѣзо-марганцовой массой; слѣдовательно снаружи никакого минеральнаго тѣла не видно.

Разсматриваемыя желваки представляютъ плоскія лепешки почти круговаго сѣченія, какъ это видно на Табл. II, фот. 14 (ест. вел.). Они крупнѣе балтійскихъ конкрецій; средніе размѣры по діаметру — около 5 см. при приблизительной высотѣ — около 1 см. Наибольшій изъ нашихъ желваковъ достигаетъ 12 см. по діаметру и 1,3 см. высоты.

Широкія поверхности желваковъ или совершенно плоски или же обнаруживаютъ слабую вогнутость или выпуклость; такъ, желвакъ, представленный на Табл. II, фот. 14, плосковыпуклый, изображенный въ разрѣзѣ на фот. 16 — плосковогнутый; встрѣчаются и выпукловогнутые желваки.

Хотя и не рѣзко, но явственно замѣтна снаружи концентрическая бороздчатость (Табл. II, фот. 14).

Желваки обыкновенно облечены сѣровой или желтовато-, розовато-сѣровой пленкой, поэтому поверхность ихъ по цвѣту сильно отличается отъ внутренней массы, имѣющей желтовато-бурый цвѣтъ.

На расколѣ желваковъ (табл. II, фот. 16) видна ихъ концентрически-скорлуповатая структура, при чемъ отдѣльныя скорлупы отчетливо выдѣляются по своему цвѣту и плотности: 1) болѣе плотныя, красноватыя, нѣсколько блестящія слои, 2) свѣтло-желтоватыя, 3) мягкіе землистыя, иногда почти черныя. На фот. 16, Табл. II, обнаруживается, что рассматриваемые желваки имѣютъ сложное концентрически скорлуповатое строеніе, т. е. концентрическія скорлупы располагаются вокругъ не одного центра, а нѣсколькихъ.

Однако, какого-либо макроскопически явственнаго, замѣтнаго зерна посторонняго тѣла, вокругъ котораго шло бы откладываніе концентрическихъ скорлупъ, во всѣхъ расколотыхъ нами желвакахъ не оказалось, т. е. въ этомъ отношеніи рассматриваемые желваки сходны съ чрезвычайно рѣдкими желваками Балтійскаго моря, о каковыхъ упоминалось выше.

Сѣроватая съ различными оттѣнками пленка, покрывающая желваки, въ главной своей части, очевидно, представляетъ илъ, въ которомъ залегаютъ эти желѣзо-марганцовые желваки, и въ немъ (илу) при рассматриваніи при помощи бинокля выдѣляются зернышки безцѣтнаго, прозрачнаго кварца и розоватаго полевого шпата. Подобная пленка заходитъ въ отдѣльныхъ участкахъ и внутрь желваковъ, и тамъ также наблюдаются мелкія минеральныя зернышки.

Своеобразный видъ имѣетъ одинъ желвакъ рѣзковыраженной выпукловогнутой формы; выпуклая поверхность — относительно гладкая, желтоватая; напротивъ, вогнутая, представленная на Табл. II, фот. 15, черная, крупнобугристая, съ сильно выдающимися возвышеніями и глубокими впадинами и съ многочисленными вѣтвящимися трубочками червей на своей поверхности. Концентрически-скорлуповатой структуры въ этомъ образцѣ не усматривается.

Точно также своеобразный характеръ имѣетъ сильно вытянутый въ одномъ направленіи съ многоугольнымъ очертаніемъ желвакъ, представленный въ естественную величину на Табл. II,

фот. 17. Онь состоитъ изъ ровной и тонкой, въ 2 мм., пластины, которая кругомъ по краямъ вросла въ узкій валикъ, высотой въ 8—9 мм., по его средней линіи; такимъ образомъ, желвакъ имѣетъ форму очень плоской чаши, одинаковой съ верхней и нижней поверхности. На разрѣзѣ видно, что валикъ сложенъ изъ concentрически-скорлуповатыхъ чешуй, облекающихъ края пластины.

Поверхность желвака—желтовато-бурая, покрытая на одной сторонѣ, съ которой желвакъ изображенъ на фот. 17, табл. II, большими черными марганцовыми пятнами. Здѣсь же отчетливо видны изогнутые ходы червей.

Въ относительно большомъ количествѣ встрѣчаются совершенно особенныя желѣзо-марганцовыя образования, имѣющія трубчатую форму. Они представляютъ собою, какъ это видно на Табл. II, фот. 18 (ест. вел.), слабо изогнутые цилиндры, достигающіе въ длину 7 см. при поперечномъ сѣченіи въ 1—2 см.

Поверхность этихъ цилиндрическихъ образований— совершенно неодинакова: одна половина, вдоль оси трубки, относительно гладкая, покрытая желтоватой пленкой, противоположная половина— темная, бугристая съ разнообразными возвышеніями и впадинами; именно съ этой стороны и сфотографированы желваки на фот. 18 (таково же различіе двухъ поверхностей выпукловогнутого желвака, изображеннаго на фот. 15, табл. II). Можно думать, что гладкая поверхность желваковъ соотвѣтствуетъ нижней сторонѣ, которою желвакъ лежалъ въ илу, а бугристая— верхней сторонѣ.

На поперечномъ расколѣ (фот. 20, 21, табл. II) обнаруживается круговой или нѣсколько эллиптической просвѣтъ трубки въ 5—7 мм. при неодинаковой толщинѣ стѣнокъ, колеблющейся въ предѣлахъ 3—7 мм. Полость трубки или свободна, или заполнена илистымъ матеріаломъ, по всей своей длинѣ или только въ отдѣльныхъ участкахъ цилиндрической полости. Этотъ илистый матеріалъ, засохшій и отдѣлившійся отъ стѣнокъ желѣзо-марганцовой трубки, вынимается изъ послѣдней въ видѣ плотнаго цилиндрика.

Желѣзо-марганцовая масса, образующая стѣнки трубокъ, имѣетъ концентрическое сложеніе, выраженное на расколахъ чередующимися кольцами болѣе землистой и болѣе плотной массы свѣтло-желтоватаго, темно-краснаго и темно-бураго цвѣта.

На табл. II, фот. 19 представлена желѣзо-марганцовая трубка съ вскрытыми боковыми стѣнками; на одной изъ нихъ отчетливо бѣлѣетъ изогнутая трубка червя.

Характерная цилиндрически-изогнутая форма желваковъ, имѣющихъ концентрически скорлуповатую структуру, наводитъ на мысль, что желѣзо-марганцовая масса откладывалась вокругъ трубокъ червей, отъ которыхъ, однако, никакихъ слѣдовъ не сохранилось, и полость желѣзо-марганцоваго желвака осталась пустой или же заполнилась иломъ.

Только что упоминавшаяся трубка червя на фот. 19 должна быть разсматриваема уже, какъ отложеніе послѣдующее, вторичное.

Химическому анализу подвергнуты были *плоскіе* желѣзо-марганцовые желваки.

Гигроскопической воды обнаружено 10,04% (въ двухъ анализахъ 10,11% и 9,97%).

	I	II	Среднее.
MnO ₂	34,18	34,59	34,38
Mn ₂ O ₃	8,68	8,43	8,56
Fe ₂ O ₃	20,86	21,06	20,96
Al ₂ O ₃	4,01	3,61	3,81
SiO ₂	13,40	13,58	13,49
CaO	2,11	2,03	2,07
MgO	1,28	1,09	1,19
K ₂ O	0,08	0,09	0,08
Na ₂ O	0,12	0,12	0,12
P ₂ O ₅	3,30	3,40	3,35
CO ₂	5,61	5,43	5,52
Пот. при прок.	6,47	6,79	6,63
			100,16

Обнаружены слѣды хлора и мѣди. Отсутствуютъ SO_3 , Ва, Ni, Co и закись Fe.

Углерода органическихъ веществъ оказалось — 1,48%.

Анализъ части растворимой и нерастворимой въ HCl обнаружилъ:

	Нераств. часть.	Раствор. часть.
Mn_2O_3	0,28	39,44
Fe_2O_3	2,82	18,04
Al_2O_3	0,96	3,05
SiO_2	12,69	0,71
CaO	0,41	1,70
MgO	—	1,28

Сверхъ того, произведенъ былъ химическій анализъ описанныхъ выше своеобразныхъ *трубчатыхъ* желѣзо-марганцовыхъ желваковъ. Составъ ихъ значительно отличенъ отъ плоскихъ желваковъ.

Содержаніе гигроскопической воды — 10,08% (среднее изъ 10,11% и 10,04%).

	I	II	Среднее.
MnO_2	7,90	8,21	8,06
Mn_2O_3	14,37	14,30	14,34
Fe_2O_3	25,74	26,06	25,90
Al_2O_3	3,09	2,58	2,83
SiO_2	18,88	18,63	18,76
CaO	4,51	4,34	4,43
MgO	3,61	3,87	3,74
K_2O	0,14	0,16	0,15
Na_2O	0,28	0,31	0,30
P_2O_5	3,14	3,22	3,18
CO_2	3,16	3,22	3,19
Ит. при прок.	15,42	15,29	15,36
			<hr/> 100,24

Обнаруженъ Cl въ количествѣ 0,13% и слѣды SO₃. Отсутствуютъ Ba, Cu, Ni, Co и закись Fe.

Отдѣльный анализъ части нерастворимой въ HCl и растворимой части далъ слѣдующіе результаты:

	Нераств. часть.	Раствор. часть.
Mn ₂ O ₃	0,06	21,75
Fe ₂ O ₃	0,91	24,83
Al ₂ O ₃	0,37	2,72
SiO ₂	18,27	0,61
CaO	0,49	4,02
MgO	—	3,61
P ₂ O ₅	—	3,14

При пересчетѣ полученныхъ анализомъ количествъ нерастворимаго въ HCl остатка, составъ послѣдняго представляется въ слѣдующемъ видѣ:

SiO ₂	90,9
Fe ₂ O ₃	4,5
Al ₂ O ₃	1,8
CaO	2,4
Mn ₂ O ₃	0,3

Такимъ образомъ, нерастворимый остатокъ въ главнѣйшей своей части состоитъ только изъ кремнезема.

При сопоставленіи всѣхъ произведенныхъ нами анализовъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ со дна Чернаго, Балтійскаго и Баренцова морей получаемъ слѣдующую таблицу.

	Черное море.				Балтійское море.		Баренцово море.	
	«Меотиды» 68 1/2 ф.	«Меотиды» 45 1/2 ф.	«Альбатросъ» 40—42 ф.	«Эдинъка» 40—30 ф.	Плоскіе желваки.	Шаровые желваки.	Плоскіе желваки.	Трубчатые желваки.
MnO ₂	1,33	2,77	2,07	3,19	7,04	17,43	34,38	8,06
Mn ₂ O ₃	11,40	12,83	12,31	15,38	17,92	10,02	8,56	14,34
Fe ₂ O ₃	44,44	36,58	44,35	32,59	35,05	31,79	20,96	25,90
Al ₂ O ₃	3,50	0,99	2,08	1,97	3,81	3,45	3,81	2,83
SiO ₂	10,20	18,30	13,48	15,82	16,07	19,92	13,49	18,76
CaO	6,79	4,64	2,43	3,88	3,34	1,20	2,07	4,43
MgO	2,97	1,53	1,73	3,52	2,33	1,32	1,19	3,74
K ₂ O	0,08	0,08	0,10	0,04	0,05	0,08	0,08	0,15
Na ₂ O	0,15	0,11	0,13	0,18	0,13	0,09	0,12	0,30
P ₂ O ₅	4,30	2,25	2,28	6,78	0,88	2,35	3,35	3,18
CO ₂	2,52	4,27	5,05	3,98	5,27	4,03	5,52	3,19
Пот. при прок. .	12,54	16,04	14,05	12,89	8,57	8,16	6,63	15,36

Главную массу желваковъ составляетъ желѣзо-марганцовое вещество, при чемъ содержаніе марганца и желѣза колеблется довольно значительно въ желвакахъ изъ различныхъ пунктовъ. Почти во всѣхъ образцахъ преобладаетъ желѣзо надъ марганцемъ, и только въ плоскихъ образцахъ Беренцова моря отношеніе обратное.

Въ большинствѣ изслѣдованныхъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ марганецъ въ главной своей части представленъ Mn₂O₃, и только относительно незначительная его часть заключается въ формѣ MnO₂. Напротивъ, обратнымъ отношеніемъ — преобладаніемъ MnO₂ надъ Mn₂O₃ отличаются шаровые желваки Балтійскаго моря и особенно плоскіе желваки Баренцова моря;

въ этихъ послѣднихъ содержаніе MnO_2 значительно превышаетъ содержаніе Mn_2O_3 .

Такимъ образомъ, плоскіе желваки Баренцова моря наиболее богаты содержаніемъ Mn , и главная масса марганца заключена въ нихъ въ видѣ MnO_2 . Какъ извѣстно изъ предшествующаго описанія, именно эти желваки извлечены изъ наибольшей глубины по сравненію со всѣми другими, обследованными нами, желѣзо-марганцовыми желваками.

Описанные желѣзо-марганцовые желваки принадлежатъ къ группѣ мелководныхъ.

Можно остановиться на вопросѣ, какъ велико различіе между глубоководными и мелководными желваками.

Согласно приведеннымъ выше даннымъ, наружная форма желваковъ и глубоководныхъ, и мелководныхъ — достаточно разнообразна, точно также весьма различны и размѣры желваковъ, но глубоководные достигаютъ иногда такихъ крупныхъ размѣровъ, какихъ не имѣютъ мелководные.

Что касается химико-минералогическаго состава, то количество нерастворимаго въ HCl остатка въ мелководныхъ больше, нежели въ глубоководныхъ. Въ различныхъ анализахъ мелководныхъ оно колеблется въ предѣлахъ 14,9—32,2%, а въ глубоководныхъ въ предѣлахъ 3,3—23,9%, при чемъ въ первыхъ содержаніе зеренъ кварца, повидимому, имѣетъ большее преобладаніе, чѣмъ во вторыхъ.

Содержаніе марганца мелководныхъ желваковъ попадаетъ въ границы колебаній глубоководныхъ, а содержаніе Fe_2O_3 нѣсколько выходитъ за предѣлы въ одну и другую сторону: содержаніе Fe_2O_3 въ мелководныхъ колеблется въ предѣлахъ 2,3—44,4%, а въ глубоководныхъ въ предѣлахъ 5,9—40,7%.

Что касается степени окисленія марганца, то указывается, что въ глубоководныхъ желвакахъ металлъ содержится въ видѣ

MnO_2 , а въ мелководныхъ — въ видѣ Mn_2O_3 , но, повидимому, и въ тѣхъ, и въ другихъ имѣются обѣ степени окисленія марганца только съ большимъ преобладаніемъ MnO_2 въ глубоководныхъ и Mn_2O_3 въ мелководныхъ. — Опредѣленія степени окисленія марганца въ ядрѣ желваковъ и въ коркѣ обнаруживаютъ, что и въ глубоководныхъ и въ мелководныхъ ядро болѣе окислено, чѣмъ корка.

Изъ металловъ, находящихся въ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ, въ совершенно ничтожныхъ количествахъ можно отмѣтить, что Ni и Co содержатся въ большемъ количествѣ въ глубоководныхъ желвакахъ, въ мелководныхъ содержаніе Ni находится подъ сомнѣніемъ, болѣе обычна для мелководныхъ Cu, отсутствуетъ Pt.

Въ большинствѣ анализовъ глубоководныхъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ не приводится опредѣленія органическаго вещества, или отмѣчаются только слѣды, поэтому, располагая, благодаря любезности Челлэнджеровскаго Института въ Эдинбургѣ, образцами желѣзо-марганцовыхъ желваковъ экспедиціи «Челлэнджера» съ глубины 2550 фатомовъ со станц. 289, 39°41' южн. шир. и 131°23' зап. долг. (23 окт. 1875 г.), мы могли произвести опредѣленіе органическаго вещества.

Углерода органическаго оказалось въ немъ 0.37%.

Между тѣмъ, въ мелководныхъ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ органическое вещество обыкновенно присутствуетъ и заключается въ замѣтномъ количествѣ. Согласно приведеннымъ нами выше анализамъ, въ желвакахъ со дна Чернаго моря обнаружено 2,75% углерода органическаго вещества, Балтійскаго моря — 1,86%, Баренцова моря — 1,48%.

Сопоставляя всѣ приведенныя данныя, можно притти къ заключенію, что различія между глубоководными и мелководными желѣзо-марганцовыми желваками — не значительны и во всякомъ случаѣ не существенны. Поэтому, основныя условія генезиса этихъ образованій могутъ охватывать отложенія какъ глубокаго, такъ и мелкаго моря; можно разсматривать, что отложенія

глубоководныхъ и мелководныхъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ обязаны одному и тому же общему процессу.

Идя далѣе въ этомъ направленіи, можно мелководныя желѣзо-марганцовыя образованія сопоставить съ озерными желваками. Въ этомъ отношеніи особенно поучительны описанныя выше желѣзо-марганцовыя желваки Балтійскаго и Баренцова морей; плоскія разности этихъ желваковъ почти не отличимы отъ соответственныхъ озерныхъ образованій.

Въ обстоятельной статьѣ Фохта¹ приводится сводка большого количества анализовъ озерной и луговой руды. Колебанія Fe_2O_3 указываются въ предѣлахъ 2,7—69,5% и MnO_2 — въ предѣлахъ 3,3—80,6%, т. е. выходятъ за предѣлы колебаній Fe_2O_3 и MnO_2 въ морскихъ желвакахъ. Обсуждая данныя нѣкоторыхъ анализовъ, Фохтъ отмѣчаетъ, что въ озерной и луговой рудѣ марганецъ заключается, какъ въ видѣ Mn_2O_3 , такъ и MnO_2 .

Если принять, что никакого рѣзкаго, существеннаго отличія между озерными и морскими желѣзо-марганцовыми желваками не имѣется, то наиболѣе привлекательной надо будетъ признать ту гипотезу ихъ образованія, въ которую наиболѣе легко уложится генезисъ всѣхъ желѣзо-марганцовыхъ образованій — озерныхъ и морскихъ, глубоководныхъ и мелководныхъ.

А. А. Иностранцевъ² въ своемъ геологическомъ очеркѣ Повѣнецкаго уѣзда говоритъ, что «происхожденіе болотныхъ и озерныхъ рудъ для геолога вполне одно и то же», въ такомъ случаѣ задача принимала бы еще болѣе широкій и общій характеръ.

Авторъ геологическаго очерка Повѣнецкаго у. спеціально³ останавливается на вопросѣ о происхожденіи озерныхъ рудъ нашего сѣвера. Присоединяясь къ ранѣе уже высказывавшимся

¹ J. H. Vogt. Ueber Manganwiesenerze und über das Verhältniss zwischen Eisen und Mangan in d. See-u. Wiesenerzen. Zeitschr. für praktische Geol. 1906. XIV, p. 217.

² А. А. Иностранцевъ. Геологическій очеркъ Повѣнецкаго у. Олонецкой губерніи и его рудныхъ мѣсторожденій. Спб. 1877, стр. 716.

³ Ср. А. А. Иностранцевъ. Труды Спб. Общ. Естествоиспытат. 1871, т. II, вып. 1, стр. LXXXII.

по этому вопросу взглядамъ, онъ указываетъ, что при разрушеніи кристаллическихъ горныхъ породъ образуется много закиси желѣза, которая въ видѣ углекислой соли выносятся ручейками и рѣчками въ озеро. «Здѣсь, въ прикосновеніи съ твердыми осадками озера (съ гальками кварца, ортоклаза, а иногда гнейса и гранита) происходитъ выдѣленіе углекислоты, окисленіе закиси желѣза — въ окись и отложеніе послѣдней вокругъ твердаго предмета». Съ опредѣленностью А. А. Иностранцевъ утверждаетъ, что образованіе озерныхъ рудъ происходитъ «безъ всякаго участія организмовъ».

Мы не останавливаемся на какой-либо детальной литературной справкѣ о взглядахъ на происхожденіе озерныхъ рудъ, но приведемъ только вкратцѣ изложеніе гипотезы Aschan'a¹, иначе подходящаго къ разрѣшенію вопроса.

Рѣки Финляндіи выносятъ ежегодно въ Балтійское море 1.400 тысячъ тоннъ растворимыхъ гумусовыхъ веществъ, имѣющихъ въ общемъ характеръ углеводовъ группы целлюлозы и содержащихъ еще N, P и большею частью S; слѣдовательно эти гумусовыя вещества (гумусовыя золи) могутъ служить питательной средою для низшихъ организмовъ, для чего требуется присутствіе еще нѣкоторыхъ солей (Ca, Mg, Fe).

Растворимыя гумусовыя вещества играютъ важную роль при разложеніи и раствореніи минеральныхъ тѣлъ; дѣйствіе ихъ еще усиливается присоединеніемъ біологическихъ процессовъ, обусловленныхъ дѣятельностью низшихъ организмовъ.

Когда растворимыя соединенія Fe встрѣчаются съ гумусовыми золями, происходитъ соединеніе компонентовъ. Закисныя соединенія Fe подъ вліяніемъ раствореннаго въ водѣ кислорода (подъ дѣйствіемъ организмовъ) переходятъ въ соединенія окисныя, при чемъ въ зависимости отъ концентраціи и присутствія опредѣленныхъ іоновъ происходитъ выпаденіе ферригуматовъ или они

¹ Ossian Aschan. Die Bedeutung der wasserlöslichen Humusstoffe (Humussole) für die Bildung der See- und Sumpferze. Zeitschr. f. prakt. Geologie. 1907. XV, p. 56.

остаются въ растворѣ. Эти желѣзо-гуматы служатъ питательной средой для микроорганизмовъ, которые выдѣляютъ желѣзо въ видѣ водной Fe_2O_3 .

Обнаруживаемый во всѣхъ финляндскихъ озерныхъ и болотныхъ рудахъ углеродъ органическихъ веществъ указываетъ на участие гумусовыхъ веществъ въ образованіи рудъ. Согласно анализамъ Aschan'a, въ озерныхъ рудахъ количество такого С колеблется въ предѣлахъ 1,09—3,74%, въ болотныхъ рудахъ между 0,99 — 4,11% (принимая количество С гумусовыхъ кислотъ около 50%, онъ указываетъ 2,18—7,48% послѣднихъ для озерныхъ рудъ и 1,98 — 8,22% для болотныхъ).

Авторъ считаетъ менѣе вѣроятнымъ, что организмами, работающими при образованіи озерныхъ рудъ, являются желѣзо-бактеріи. Онъ склоненъ думать, что озерная руда есть продуктъ жизнедѣятельности различныхъ, совместно работающихъ, видовъ организмовъ. Форма желваковъ озерной руды вызываетъ у автора попытку нарисовать даже картину жизнедѣятельности такихъ неизвѣстныхъ организмовъ.

Исходя изъ сходства озерныхъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ съ мелководными морскими и возможности существованія одинаковыхъ чертъ въ образованіи тѣхъ и другихъ, мы привели взгляды на генезисъ озерныхъ рудъ двухъ авторовъ¹, защищающихъ различныя точки зрѣнія (историко-литературная сводка взглядовъ различныхъ авторовъ на генезисъ такихъ образованій имѣется во многихъ монографіяхъ), и полагаемъ, что эти гипотезы должны быть присоединены къ тѣмъ многочисленнымъ предположеніямъ объ образованіи морскихъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ, которыя подробно изложены въ вводной главѣ нашей статьи.

Ища общія черты въ характерѣ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ морскихъ и озерныхъ и принимая возможность одинаковаго ихъ генезиса, мы тѣмъ не менѣе не стоимъ на той точкѣ

¹ Ср. также Н. Potonié, l. c. и Die rezenten Kaustobiolithe und ihre Lagerstätten. Abhandl. d. k. preuss. Geolog. Landesanstalt. B. 1908, N. F., H. 55, p. 215.

зрѣнія, что всѣ эти минеральныя образованія возникли только однимъ путемъ и вовсе не настаивали бы на томъ, что всѣ, напр., морскіе желѣзо-марганцовые желваки имѣютъ одинъ и тотъ же генезисъ. Напротивъ, мы держимся противоположнаго взгляда: мы склонны принимать *многообразіе* генезиса морскихъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ.

Изъ подробно изложенныхъ въ нашей вводной главѣ взглядовъ отдѣльныхъ авторовъ на генезисъ этихъ желваковъ явствуетъ, какъ велики различія въ ихъ воззрѣніяхъ на этотъ вопросъ.

Несмотря на такія рѣзкія несогласія, одно примиряющее начало можетъ быть въ нихъ обнаружено, а именно: у большинства авторовъ, даже наиболѣе настойчиво защищающихъ свои взгляды, всегда имѣется оговорка, что, можетъ быть, часть желѣзо-марганцовыхъ желваковъ произошла и не тѣмъ путемъ, какой они принимаютъ для главной массы этихъ минеральныхъ тѣлъ. Тогда различіе въ толкованіи генезиса переходитъ уже изъ области принципиальной въ область, хотя и очень значительныхъ, но количественныхъ соотношеній.

Большее вниманіе къ однимъ свойствамъ изучаемаго матеріала въ ущербъ другимъ, большая общая склонность авторовъ къ углубленію своихъ мыслей въ одну или другую группу процессовъ какъ бы подготавливаетъ почву для различія въ оцѣнкѣ количественныхъ отношеній.

Высказанныя различными авторами генетическія гипотезы, особенно нѣкоторыя изъ нихъ, сами по себѣ вполне стройны и красивы; вмѣстѣ съ тѣмъ онѣ въ достаточной степени возможны, вѣроятны, но — совершенно другой вопросъ, въ какой мѣрѣ онѣ осуществляются въ дѣйствительности, и тѣмъ болѣе, въ какой мѣрѣ онѣ — обязательны, въ какой мѣрѣ ими исключаются другія возможности образованія.

Эти послѣдніе вопросы о дѣйствительномъ осуществленіи въ природѣ тѣхъ процессовъ, которые въ изложеніи отдѣльныхъ авторовъ складываются въ убѣдительную, химически-логическую картину, остаются подъ наибольшимъ сомнѣніемъ. Это, неоспо-

римо, есть самый слабый пунктъ всѣхъ предлагавшихся гипотезъ, который и предоставляет возможность предпочтенія однихъ гипотезъ предъ другими уже въ соотвѣтствіи съ индивидуальными склонностями различныхъ изслѣдователей.

Согласно защищаемымъ нами взглядамъ въ дѣлѣ объясненія генезиса различныхъ минеральныхъ тѣлъ¹, мы всецѣло стоимъ на той точкѣ зрѣнія, которая рассматриваетъ образованіе желѣзо-марганцовыхъ желваковъ, преимущественно, какъ результатъ химико-біологическаго процесса и выдающуюся роль въ ихъ созиданіи приписываетъ организмамъ.

Допуская участіе въ генезисѣ желѣзо-марганцовыхъ образований и животныхъ организмовъ въ томъ видѣ, какъ это рисуетъ Бьюѳэнэнъ, мы склонны, однако, главное значеніе придавать жизнедѣятельности микроорганизмовъ, мангано- и ферримикроорганизмовъ.

Какъ въ этомъ частномъ случаѣ, такъ и вообще при оцѣнкѣ справедливости *химико-біологическихъ* гипотезъ для объясненія генезиса различныхъ минераловъ осадочныхъ породъ, часто чувствуется слѣдующее возраженіе: какая необходимость привлекать организмы, когда весь, требующій объясненія, процессъ легко укладывается въ рамки простаго химическаго уравненія?

Конечно, не подлежитъ сомнѣнію, что одинъ и тотъ же матеріалъ можетъ получиться въ результатѣ различныхъ процессовъ; точно также не подлежитъ сомнѣнію, что рядъ продуктовъ, являющихся результатомъ жизнедѣятельности организмовъ, можетъ образоваться и безъ всякаго участія послѣднихъ, но рѣчь, вѣдь, идетъ не о томъ, что вообще возможно, а о томъ, что въ самомъ дѣлѣ осуществляется въ природѣ. И тутъ это усложненіе въ толкованіи, вызываемое участіемъ организмовъ, является, на нашъ взглядъ, не слабой, а, напротивъ, сильной стороной гипотезы.

* Подходя къ объясненію генезиса различныхъ осадочныхъ ми-

¹ Cp. J. V. Samojlov. Palaeophysiology: the organic origin of some minerals occurring in sedimentary rocks. — Mineralog. Magazine. 1917. XVIII, p. 87.

неральныхъ тѣлъ при помощи процесса, укладываемого въ одно или нѣсколько простыхъ и стройныхъ химическихъ уравненій, мы въ рядѣ случаевъ немедленно наталкиваемся въ природѣ на болѣе запутанныя и капризные проявленія этого процесса, чѣмъ слѣдовало бы ожидать, согласно сдѣланному построению; такъ, мы не обнаруживаемъ соответственныхъ образованій тамъ, гдѣ имъ надлежало бы находиться, или встрѣчаемъ ихъ въ несравненно меньшемъ количествѣ, а наоборотъ, наталкиваемся на большія скопленія; казалось бы, въ гораздо менѣе подходящихъ условіяхъ. Отчетливые примѣры этого имѣются въ приведенной нами сводкѣ гипотезъ, какими пытались объяснить происхожденіе желѣзо-марганцовыхъ желваковъ.

Напротивъ, эта сложность и капризность проявленій особенно хорошо укладывается въ рамки химико-біологическаго процесса, когда осуществленіе его опредѣляется наличностью ряда добавочныхъ условій, необходимыхъ для жизни организма. Именно въ этихъ добавочныхъ условіяхъ имѣется въ рядѣ случаевъ ключъ для объясненія непреодолимыхъ иначе затрудненій.

Конечно, было бы привлекательно освѣтить это соответственными примѣрами, но фактическій учетъ подобныхъ добавочныхъ условій представляется вовсе не простымъ. Вѣдь мы знаемъ, напр., насколько подробно и углубленно изучаются по понятнымъ причинамъ болѣзнетворные микроорганизмы, сколько вниманія и труда удѣляется детальному изученію ихъ біологін, а между тѣмъ, какъ нерѣдко вспыхиваютъ цѣлыя эпидеміи тамъ, гдѣ ихъ совсѣмъ иногда не ожидаютъ, и казалось бы для нихъ имѣть подходящей почвы, и, наоборотъ, когда кажется, что на лицо — рѣшительно всѣ условія для развитія эпидеміи, болѣзнетворные микроорганизмы не имѣютъ никакого распространенія.

Полагая, что образованіе желѣзо-марганцовыхъ желваковъ связано съ жизнедѣятельностью организмовъ, мы неизбежно подходимъ къ вопросу о той роли, какую играетъ желѣзо и марганецъ въ строеніи и жизнедѣятельности организмовъ. Роль желѣза уже давно усердно освѣщается въ біологической литературѣ

какъ съ статической, такъ и съ динамической точки зрѣнія. Въ томъ же направленіи идетъ и изученіе значенія марганца, особенно въ послѣднее время.

Въ недавно появившейся работѣ Е. Е. Успенскаго¹: «Марганецъ въ растеніи» содержится весьма обстоятельная сводка литературы по этому вопросу съ ботанической точки зрѣнія. Различными авторами высказываются неодинаковые взгляды на роль и значеніе марганца въ жизни высшихъ и низшихъ растений. Изъ статьи Е. Е. Успенскаго отчетливо видно, какъ много предстоитъ еще работы для выясненія фактическаго положенія дѣла. Но во всякомъ случаѣ не остается сомнѣнія, что этотъ тяжелый металлъ — Mn (атомн. вѣсъ—55) на ряду съ другимъ, еще болѣе важнымъ, тяжелымъ металломъ — желѣзомъ (атомн. вѣсъ—56) играетъ въ различныхъ группахъ растений довольно видную роль. Мы нисколько не останавливаемся на физиологическомъ значеніи марганца въ жизни растений, насъ занимаетъ только накопленіе его въ тѣлѣ растений, особенно низшихъ представителей. И если происходитъ откладываніе марганца и желѣза въ тѣлѣ растений, то массовое накопленіе послѣднихъ въ благопріятной для ихъ жизни обстановкѣ можетъ имѣть своимъ послѣдствіемъ накопленіе желѣзо-марганцовыхъ образований, если эти образования попадаютъ въ условія, обеспечивающія ихъ отъ разрушенія.

Естественно, при выясненіи генезиса желѣзо-марганцовыхъ желваковъ требуется объяснить условія образованія окисловъ марганца и желѣза. Всѣ другія составныя части желѣзо-марганцовыхъ желваковъ такъ тѣсно связаны съ тѣмъ субстратомъ, на которомъ идетъ отложеніе окисловъ Fe и Mn на днѣ морскомъ, что никакого спеціальнаго объясненія не требуютъ.

Обращаетъ только на себя вниманіе присутствіе въ этихъ желвакахъ еще другихъ тяжелыхъ металловъ — Cu, Ni, Co. Вслѣдствіе этого мы считали обязательнымъ испытаніе всего нашего матеріала на эти металлы.

¹ Е. Е. Успенскій. Марганецъ въ растеніи. Журналъ Опытной Агрономіи. 1915, XVI, 299.

Какъ указывалось въ нашей вступительной главѣ, нѣкоторые авторы склонны приписывать никкелю и кобальту, встрѣчающимся въ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ, космическое происхождение: ихъ нахожденіе обязано космической пыли, осѣвшей на дно морское и захваченной желѣзо-марганцовымъ желвакомъ во время образованія послѣдняго. Генезисъ самыхъ желѣзо-марганцовыхъ желваковъ при этомъ не учитывается: желваки могутъ образоваться химическимъ или химико-біологическимъ путемъ, существенно только, чтобы ростъ желваковъ шелъ достаточно медленно.

При всей подкупающей своеобразности указаннаго толкованія происхожденія Ni и Co въ желвакахъ, можно въ связи съ рассматриваемыми элементами вспомнить еще слѣдующее. Намъ приходилось отмѣчать¹, что въ крови различныхъ животныхъ имѣются металлы: Fe, Mn, Cu, и V. Исходя изъ близости атомныхъ вѣсовъ этихъ металловъ (V—51, Cr—52, Mn—55, Fe—56, Co—58, Ni—59, Cu—63), мы высказывали предположеніе, что можетъ быть, послѣдующія изслѣдованія обнаружатъ и такіе организмы, въ крови которыхъ содержатся промежуточные металлы — Cr, Ni, Co. Правда, до сихъ поръ еще такихъ организмовъ не обнаружено, но, пожалуй, съ этой точки зрѣнія можно тоже задуматься надъ комбинаціей металловъ — Fe, Mn, Ni, Co и Cu въ морскихъ желѣзо-марганцовыхъ желвакахъ.

Возвращаясь къ высказываемому нами предположенію о химико-біологическомъ происхожденіи желваковъ, мы, конечно, признаемъ, что оно обладаетъ тѣмъ же слабымъ мѣстомъ, на какое нами указывалось въ гипотезахъ другихъ авторовъ: рѣчь идетъ только о томъ, что можетъ быть, а необходимо показать, что эта возможность, дѣйствительно, осуществляется.

Но для доказательства этого послѣдняго необходимы на нашъ взглядъ еще дальнѣйшія океанографическія, минералогическія и фیزیолого-ботаническія изслѣдованія въ этой области.

¹ Я. В. Самойловъ. Извѣстія Академіи Наукъ. 1912, стр. 939.

Приведенныя выше данныя вырисовываютъ распространенность желѣзо-марганцовыхъ желваковъ на днѣ современныхъ морей. Совершенно естественно полагать, что подобныя же образования откладывались и на днѣ прежнихъ морей, и въ соотвѣтствіи съ этимъ еще болѣе интересно поставить вопросъ, каково геологическое значеніе желѣзо-марганцовыхъ желваковъ¹.

Для освѣщенія этого вопроса было бы важно выяснитъ, какъ велика та масса желѣзо-марганцоваго вещества, которая откладывается на днѣ, и каковы количественныя соотношенія между этой массой и одновременно отлагающимися осадками, въ которыхъ желѣзо-марганцовыя образования оказываются заключенными. На этотъ счетъ опредѣленныхъ указаній у насъ не имѣется.

Размѣры скопленій желѣзо-марганцовыхъ желваковъ на днѣ водоемовъ есть результатъ двухъ факторовъ: 1) темпа, съ какимъ идетъ образованіе желваковъ и 2) темпа, съ какимъ откладываются другіе осадки на этомъ же участкѣ. Различныя комбинаціи этихъ факторовъ обуславливаютъ то разнообразіе количества желѣзо-марганцовыхъ желваковъ, какое наблюдается въ дѣйствительности.

Въ своей недавней работѣ Моленграафъ² останавливается на вопросѣ о томъ, въ какой мѣрѣ характернымъ для глубоководныхъ отложеній является нахожденіе марганцовыхъ желваковъ, и приходитъ къ заключенію, что присутствіе марганцовыхъ желваковъ въ значительномъ процентномъ количествѣ по сравненію съ другими составными частями осадка—характерно только для глубоководныхъ образований. Утвержденіе Моленграафа опирается на то, что ростъ марганцовыхъ желваковъ протекаетъ чрезвычайно медленно, и накопиться въ относительно значительномъ количествѣ они могутъ только въ глубоководныхъ отложеніяхъ, которыя нарастаютъ еще медленно. Геологическое значеніе

¹ Интересныя сопоставленія о генезисѣ желѣзной руды имѣются въ вышедшей недавно работѣ А. О. Hayes: Wabana Iron Ore of Newfoundland. Canada Dep. of Mines. Geol. Survey. Mem. 78. Ott. 1915, p. 67.

² G. A. Molengraaff. Koninkl. Akademi. van Wetenschappen te Amsterdam. 1915, XXIV.

марганцовых желваковъ въ этомъ отношеніи Моленграафъ сравниваетъ со значеніемъ раковинъ радіолярій.

Такимъ образомъ, темпъ роста марганцовыхъ желваковъ является для Моленграафа величиной постоянной (чрезвычайно малой), а это положеніе кажется намъ достаточно спорнымъ (можно еще вообще раздѣлить самую скорость роста отдѣльнаго желвака и количество одновременно растущихъ желваковъ на этомъ участкѣ). Во всякомъ случаѣ, съ точки зрѣнія Моленграафа, трудно объяснить такія крупныя скопленія марганцовыхъ массъ въ прежнихъ мелководныхъ бассейнахъ, какія представляютъ марганцовыя мѣсторожденія — Чіатурское, Никольское и друг.

Независимо отъ размѣровъ самой массы разсматриваемыхъ тяжелыхъ металловъ, скопляющейся въ результатѣ процесса образованія жел.-марганцовыхъ желваковъ на днѣ современныхъ глубокихъ и мелкихъ морей или на днѣ озеръ, можно остановиться на вопросѣ: какъ сохраняются всѣ эти своеобразныя желваковыя формы въ осадочныхъ отложеніяхъ, въ какой мѣрѣ удерживаются въ осадочныхъ породахъ характерныя морфологическія и химическія особенности этихъ желваковъ, какими мы знаемъ ихъ сейчасъ на днѣ современныхъ морей, претерпѣваютъ ли какія-либо измѣненія марганцовыя желваки въ періодъ пребыванія въ зонѣ діагенезиса и затѣмъ позднѣе, уже пребывая въ сложившейся породѣ?

Въ вышецитированной работѣ Моленграафъ принимаетъ, что обследованные имъ марганцовыя желваки изъ мезозойскихъ отложеній острова Борнео соответствуютъ глубоководнымъ марганцовымъ желвакамъ современныхъ морей, а между тѣмъ и морфологическая, и химическая характеристика тѣхъ и другихъ обнаруживаетъ извѣстныя различія. Въ мезозойскихъ марганцовыхъ желвакахъ Борнео, въ противоположность обычнымъ современнымъ, отсутствуютъ центральныя ядра, и не наблюдается концентрическое сложеніе. Анализы двухъ желваковъ изъ Sua Lain и Bebalain (Моленграафъ, l. c., стр. 423) довольно

рѣзко отличаются отъ современныхъ; достаточно, напр., сопоставить содержаніе главныхъ составныхъ частей:

	Sua Lain.	Bebalain.	Границы колебаній въ соврем. желвакахъ. (Ср. стр. 48).
MnO ₂	57,7	62,06	6,51 — 55,67
MnO	10,5	6,04	
Fe ₂ O ₃	2,3	1,45	5,86 — 40,71
Al ₂ O ₃		—	0,30 — 9,50
BaO	11,7	9,18	сл. — 0,01

Рѣзко отличается отъ современныхъ желваковъ по своему составу и разрабатываемая въ различныхъ осадочныхъ мѣсторожденіяхъ марганцовая руда; стоитъ только, напр., сравнить съ вышеприведенными числами полные анализы Чіатурской руды, указываемые Фр. Дрекомъ¹. О значительномъ различіи говорить и анализы Никопольской марганцовой руды, помещенные въ работѣ Н. А. Соколова (I. с., стр. 37—40).

Не сохраняются и нѣкоторые внѣшніе, но характерные признаки, напр., намъ не удалось найти указаній на нахожденіе въ геологическихъ отложеніяхъ раковинъ съ столь типичными жел.-марганцовыми валиками, какъ на черноморскихъ двустворкахъ.

Марганцовыя рудныя мѣстороженія представляютъ большія по количеству скопленія марганцовыхъ массъ, составъ которыхъ переработанъ по сравненію съ первоначальнымъ составомъ морскихъ жел.-марганцовыхъ желваковъ въ сторону обогащенія ихъ марганцемъ. Это измѣненіе первоначальнаго состава могло имѣть мѣсто и въ періодъ діагенетическихъ процессовъ, и въ болѣе поздній періодъ, когда порода уже сформировалась.

Минералогическій Кабинетъ
Петровской Сельскохозяйственной Академіи.

¹ Fr. Drake. The manganese-ore industry of the Caucasus. Transact. of the Americ. Instit. of Mining Engin. 1899. XXVIII, p. 6 (отд. отт.).

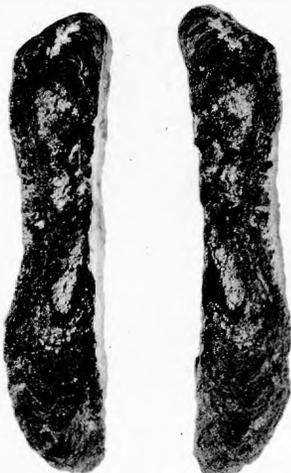
ИНВ. № 21770
П. СЕРЕНКО 7/VI - 46.



Таблица I.



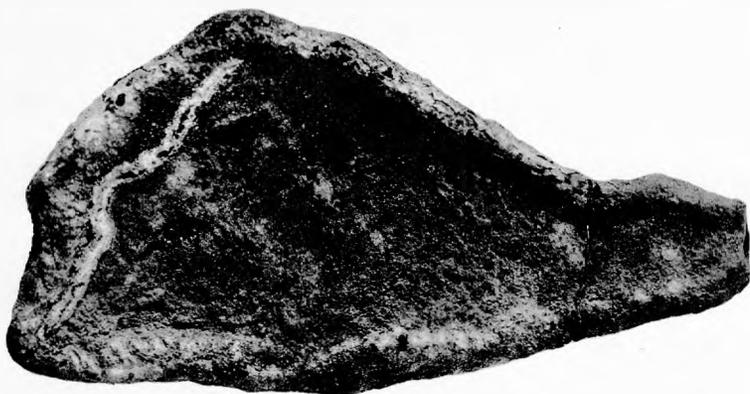
14



16



15



17



19



20



18



21



**Труды Геологического и Минералогического Музея имени Петра Великого
Академии Наукъ.**

**Travaux du Musée Géologique et Minéralogique Pierre le Grand près
l'Académie des Sciences de Petrograd.**

Томъ I. Tome I. 1915.

Выпускъ 1. А. Н. Рябининъ. О черепахахъ изъ мезотическихъ отложений Бессараби. Съ 5 таблицами и 2 рис. въ текстѣ. (A. N. Riabinin. Sur les chelonies fossiles des dépôts méotiques de Bessarabie. Avec 5 planches et 2 figures en texte). 1918. Цѣна 2 руб. — Prix 2 roub.

Выпускъ 2. П. П. Сущинскій. Предварительный отчетъ о поѣздкѣ въ южное Забайкалье для изученія мѣсторожденій цвѣтныхъ камней и вольфрамы. Съ 4 таблицами и 6 рис. въ текстѣ. (P. P. Suscinskij. Rapport préliminaire sur une excursion dans la région de Transbaikalie sud pour l'étude des gisements des minéraux précieux et de la wolframite. Avec 4 planches et 6 figures en texte) 1918. Цѣна 2 руб. — Prix 2 roub.

Выпускъ 3. И. В. Палибинъ. Остатки третичной флоры изъ окрестностей Владивостока. Съ 1 таблицей и 6 рис. въ текстѣ. (I. W. Palibin. Les plantes tertiaires des environs de Vladivostok. Avec 1 planches et 6 figures en texte). 1919. Цѣна 1 руб. — Prix 1 roub.

Выпускъ 4. А. С. Сергѣевъ. Поиски ратовкита въ отложенияхъ каменноугольной системы Подмосковнаго Края. Съ 2 таблицами. (A. S. Sergueev. Les recherches de ratovkrite dans les dépôts carbonifères en rayon de Moscou. Avec 2 planches). 1919. Цѣна 1 руб. 50 коп. — Prix 1 roub. 50 cop.

Томъ II. Tome II. 1916.

Выпускъ 1. А. Д. Нацкій. Белемниты септаріевыхъ глинъ Мангышлака. Съ 2 таблицами. (A. D. Nacikij. Les belemnites des argiles septariaires du Mangyşlak. Avec 2 planches). 1916. Цѣна 50 коп. — Prix 50 cop.

Выпускъ 2. А. Д. Нацкій. Гастероподы септаріевыхъ глинъ Мангышлака. Съ 2 таблицами. (A. D. Nacikij. Les gastéropodes des argiles septariaires du Mangyşlak. Avec 2 planches). 1916. Цѣна 50 коп. — Prix 50 cop.

Выпускъ 3. В. В. Мокринскій. Третичныя Вуозоа Мангышлака. Съ 2 таблицами. (W. W. Mokrinskij. Les tertiaires Vuozoa du Mangyşlak. Avec 2 planches). 1916. Цѣна 50 коп. — Prix 50 cop.

Выпускъ 4. А. Криштофовичъ. Матеріалы къ познанію юрской флоры Уссурийскаго Края. Съ 5 таблицами и 4 рис. въ текстѣ. (A. Krustofovič. Les matériaux pour la connaissance de la flore de Jura du pays d'Oussouri. Avec 5 planches et 4 figures en texte). 1916. Цѣна 85 коп. — Prix 85 cop.

Выпускъ 5. С. А. Гатуевъ. Русскіе неогеновыя виды рода *Modiolus* Lmk. Съ 2 таблицами и 3 рис. въ текстѣ. (S. A. Gatujev. Les néogènes espèces du genre *Modiolus* Lmk. de Russie. Avec 2 planches et 3 figures en texte). 1916. Цѣна 85 коп. — Prix 85 cop.

Выпускъ 6. Н. И. Андрусовъ. Конкскій горизонтъ (Фоладовые пласты). Съ 4 таблицами. (N. I. Andrusov. Couches de Konka. Couches folades. Avec 4 planches). 1917. Цѣна 1 руб. 50 коп. — Prix 1 roub. 50 cop.

Выпускъ 7. А. Е. Ферсманъ. Матеріалы къ изслѣдованію цеолитовъ въ Россіи. (A. E. Fersman. Etudes sur les zeolithes de la Russie). Печатается.

(См. на оборотѣ).

Томъ III. Tome III. 1917—1918.

Выпускъ 1. Н. И. Андрусовъ. Нубекуляриевы желваки среднего сармата Мангышлака и Крыма. Съ 9 таблицами и 2 рис. въ текстѣ. (N. I. Andrusov. Nodules de Nubecularia de la partie moyenne de l'étage sarmatienne du Mangyshlak et de la Crimée. Avec 9 planches et 2 figures en texte). Печатается.

Выпускъ 2. Я. В. Самойловъ и А. Г. Титовъ. Желѣзо-марганцовые желваки со дна Чернаго, Балтійскаго и Баренцова морей. (J. W. Samojlov et A. G. Titov. Nodules à fero-manganèse du fond des mers Noire, Baltique et Barents). 1921.

Выпускъ 3. Отчеты о работахъ, произведенныхъ въ 1914 и 1915 г. научнымъ персоналомъ Музея. (Travaux du Musée Géologique et Minéralogique faits en 1914—1915. Rapports préliminaires.)

Иванъ Яковлевичъ Семеновъ
Иванъ Яковлевичъ Семеновъ
Иванъ Яковлевичъ Семеновъ
1914 2 1914 3 14