Г. Ю. БУТУЗОВА

СОВРЕМЕННЫЙ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫЙ ЖЕЛЕЗОРУДНЫЙ ПРОЦЕСС В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА САНТОРИН (ЭГЕЙСКОЕ МОРЕ) И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ

ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

GEOLOGICAL INSTITUTE

G. Yu. BUTUZOVA

RECENT VOLCANO-SEDIMENTARY IRON-ORE PROCESS IN SANTORIN VOLCANO CALDERA (AEGEAN SEA) AND ITS EFFECT ON THE GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS

(Transactions, vol. 194)

PUBLISHING OFFICE «NAUKA»

Moscow 1969

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Г. Ю. БУТУЗОВА

СОВРЕМЕННЫЙ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫЙ ЖЕЛЕЗОРУДНЫЙ ПРОЦЕСС В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА САНТОРИН (ЭГЕЙСКОЕ МОРЕ) И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ

(*Труды, вып. 194*)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1969

УДК 553.53+553.277 : 553.31 (262.4)

В работе детально описываются геоморфология и осадки о. Санторин и обнаруженные автором железные руды.

Так как современные процессы рудообразования в областях активного вулканизма в настоящее время практически не изучены, работа представляет большой научный интерес для вулканологов и океанологов.

Таблиц 32. Илл. 33+2 фототаблицы. Библ. 89 назв.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *А. В. ПЕЙВЕ* (главный редактор),
К. И. КУЗНЕЦОВА, академик *В. В. МЕННЕР*, *П. П. ТИМОФЕЕВ*

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

академик *Н. М. СТРАХОВ*

EDITORIAL BOARD:

Academician *A. V. PEIVE* (Chief Editor),
K. I. KUZNETZOVA, Academician *V. V. MENNER*, *P. P. TIMOFEEV*

RESPONSIBLE EDITOR

Academician *N. M. STRAKHOV*

2-9-2
369(I)—69

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в геологической литературе много внимания уделяется разработке учения о вулканогенно-осадочном типе литогенеза. В многочисленных работах вулканологов, геологов, океанологов и геохимиков освещается широкий круг вопросов, связанных с особенностями вулканогенно-осадочного процесса вообще и связанного с ним рудообразования в особенности.

Раскрытие специфики этого сложного процесса имеет большое значение для выяснения закономерностей образования и распределения полезных ископаемых.

Сейчас уже ни у кого не вызывает сомнения широкое развитие в природе железорудных накоплений вулканогенно-осадочного генезиса. Можно привести много примеров месторождений железных руд, развитых среди различных систем на разных территориях зарубежных стран и Советского Союза, вулканогенно-осадочный генезис которых считается доказанным. Это девонские месторождения Лан-Дилль в Восточной Тюрингии, месторождения, связанные с триасовыми отложениями района Вареш в Боснии, девонские руды Алтая и многие другие.

Характерной особенностью этого типа рудных месторождений является двойственный характер их генезиса — источник рудного компонента имеет эндогенную природу, а разнос и отложение его происходят в экзогенных поверхностных условиях по законам осадочной седиментации. В этой двойственности состоит основная трудность выявления вулканогенно-осадочных рудопроявлений среди отложений древних эпох.

Как правило, особенно в условиях горных областей со сложной тектоникой, не всегда ясной последовательностью напластования слоев, часто существенно измененных последующими процессами, определение условий образования железорудных месторождений вызывает большие трудности.

Для познания особенностей и деталей генезиса железных руд, связанных с вулканизмом в прошлом, очень важным является изучение современного железорудного процесса в вулканически активных областях.

Изучение современных аналогов вулканогенно-осадочных железных руд необходимо для решения многих принципиально важных вопросов, касающихся источников рудного компонента и сопровождающих его элементов, дальности миграции рудных растворов, пространственной локализации рудного процесса, физико-химических, геоморфологических и гидродинамических условий формирования месторождений, геохимических, минералогических и морфологических особенностей рудных тел и т. п.

Решение этих проблем в конечном итоге способствует установлению поисковых критериев для древних месторождений железных руд аналогичного генезиса.

К сожалению, процесс современного вулканогенно-осадочного рудообразования и, в частности, железообразования изучен еще совершенно недостаточно. Ограниченное число объектов, доступных непосредственному наблюдению в условиях подводного вулканизма, затрудняет исследование рудообразующего процесса.

Значительно более полно изучены разного рода рудопроявления и рудная минерализация в условиях наземного вулканизма при поверхностном высачивании гидротерм. Особенности минерало- и рудообразования, процессы гидротермальной зональности и метаморфизма вулканических пород в субаэральной обстановке детально описаны в целом ряде работ советских и зарубежных исследователей.

Месторождения железа, связанные с наземным вулканизмом, не характерны для древних эффузивно-осадочных железных руд, распространение их в современных условиях также весьма ограниченно, масштабы рудонакопления малы.

Наибольший интерес для познания вулканогенного железорудного процесса представляют современные накопления железа в областях подводного вулканизма.

Учитывая важность данной проблемы для теории рудообразования вообще, в Геологическом институте АН СССР под руководством Н. М. Страхова была поставлена работа по изучению влияния вулканизма на химическую жизнь морей и океанов.

Основной задачей темы являлось изучение процессов современного осадко- и рудообразования вблизи очагов вулканизма, выяснение масштабов и форм влияния вулканической и поствулканической деятельности на эти процессы, определение дальности миграции рудообразующих растворов и пространственной локализации рудного процесса.

Исключительно интересным объектом для решения поставленных вопросов является вулкан Санторин, расположенный в южной части Эгейского моря.

В настоящее время вулкан находится в поствулканической стадии развития, когда вулканические продукты в виде газовых эксгаляций и гидротерм оказывают наиболее существенное воздействие на обычный ход осадочного процесса, давая начало образованию вулканогенных железорудных осадков.

Для решения поставленных задач было проведено детальное исследование вещественного состава и условий образования рудных накоплений железа, изучены особенности гранулометрии, минералогического состава и геохимии современных осадков в кальдере Санторина и на прилегающих к ней участках моря, а также сделана попытка сопоставить современные железорудные накопления вулкана с некоторыми древними месторождениями вулканогенно-осадочных железных руд.

ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА РАБОТЫ

КРАТКИЙ ОБЗОР ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вулкан Санторин, расположенный в местах развития древней цивилизации, благодаря сравнительной доступности и активной вулканической деятельности в историческое время давно привлекал к себе внимание исследователей.

Французский историк Пег был первым, кто предположил, что группа Санторинских островов окружает участок моря, представляющий собой кальдеру, образованную при взрыве вулканического острова в доисторическое время (Pégues, 1842). Им же были описаны извержения Санторина, происходившие в средние века.

Первое комплексное геологическое исследование острова было проведено в семидесятых годах прошлого века французским ученым Фуке (Fouqué, 1879), и с этого времени Санторин стал одним из самых известных вулканов мира. Для большинства исследователей, однако, Санторин представлял интерес с точки зрения характера и истории его эффузивно-эксплозивной деятельности. Более или менее детальные описания извержений вулкана, начиная с самого крупного, катастрофического, так называемого пемзового, или минойского, извержения второго тысячелетия до нашей эры и до последнего извержения 1950—1951 гг., а также сведения о геологическом и тектоническом строении Санторинских островов приводятся в целом ряде работ многих ученых — Фуке (Fouqué, 1879), Ктенаса (Ktenas, 1925), Вашингтона (Washington, 1926), Экономидиса (Oekonomidis, 1932), Рекка (Reck, 1936), Неймана ван Паданга (Neuman van Padang, 1936), Георгаласа (Georgalas, 1959), Нинковича и Хизена (Ninkovich a. Heezen, 1965) и других.

Наибольший интерес для восстановления истории вулканизма Санторина в целом имеют работы немецких ученых Рекка и Неймана ван Паданга.

Ход развития «пемзового» извержения, завершившего этап доисторического развития вулкана, строение пемзового покрова, мощным слоем покрывающего большую часть Санторинских островов, подробно изучены Гансом Рекком. Им же установлено время образования кальдеры и высказаны взгляды относительно ее генезиса. Вопрос о происхождении Санторинской кальдеры рассмотрен с точки зрения общей теории кальдерообразования, при этом выводам автора предшествует детальный критический анализ исторического развития взглядов на ее генезис. По мнению Рекка, определяющим фактором возникновения Санторинской кальдеры является обрушение пород в районе вулканического очага под действием эндогенных сил, и согласно предложенной им классификации кальдера Санторина является кальдерой обрушения. Дата ее

возникновения устанавливается главным образом по археологическим данным и соответствует второму тысячелетию до н. э.

Тщательное наблюдение над ходом извержения в 1925—1928 гг. провела комиссия Греческого национального геологического ведомства во главе с его директором профессором доктором Г. Георгаласом при активном участии доктора Н. Лиатсикаса. Этими же учеными был изучен химический состав и петрография санторинских лав и была составлена детальная карта острова внутри кальдеры, образованного в ходе извержения, и изменившихся контуров уже существующих островов (Georgalas et Liatsikas, 1932).

Переведенная на немецкий язык работа этих ученых стала составной частью монографии, посвященной Санторину, вышедшей в 1936 г. в Берлине под общей редакцией профессора Ганса Рекка (Reck, 1936).

Первые сведения о характере фумарольной деятельности Санторина появились в литературе во второй половине прошлого века в работах Райса и Штюбля (Reis u. Stübel, 1868), Фуке (Fouqué, 1879), Пега (Pégues, 1842).

Ценные данные для восстановления форм миграции рудного компонента и определения условий формирования рудообразующих осадков приведены в более поздних работах Георгаласа и Лиатсикаса (Georgalas a. Liatsikas, 1936).

Фриц Беренд (Behrend, 1936) обобщил производившиеся до него наблюдения над газово-гидротермальной деятельностью Санторина и описал газовые источники, выделяющие железо и серу. Он отметил различие в формах миграции железа в короткие периоды пароксизмов, когда из вулканического очага выделяются газообразные хлориды железа, и во время более или менее длительных периодов ослабления вулканической активности, когда основной формой переноса железа являются карбонаты и бикарбонаты. Немецкий ученый Герман Хардер, известный исследователь вулканогенно-осадочных железных руд, впервые изучил подводные железистые осадки в районе фумарольного поля близ кратера вулкана главным образом с целью сравнения их с гематитовыми рудами месторождений Лан-Дилль. Автор считает железорудные осадки Санторина современными аналогами вулканогенно-осадочных руд типа Лан-Дилль (Harder, 1954, 1960, 1964).

Хардер ставит вопрос об источнике и формах поступления рудного компонента, считая, что железо привносится в виде сульфата, который в морской воде гидролизуется, образуя гидроокисел двухвалентного железа, частично переходящий в гидроокисел трехвалентного железа, благодаря воздействию содержащегося в морской воде кислорода.

Проведенные нами исследования, как будет показано дальше, не согласуются с некоторыми сделанными Хардером выводами, касающимися состава и генезиса железистых осадков. Вне поля зрения исследователя оказались также осадки, выходящие за пределы фумарольных полей, что крайне ограничивает возможность оценки влияния вулканической деятельности Санторина на осадкообразование.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Материал, необходимый для решения поставленных задач, был собран во время двух Средиземноморских экспедиций на исследовательском судне Института океанологии АН СССР «Академик Вавилов».

Работы по сбору материала начались в 1963 г. в V рейсе, среди участников которого были сотрудники Геологического института М. А. Ратеев и З. В. Пушкина. Ими были отобраны пробы морской воды, а также образцы современных осадков внутри кальдеры острова Санторин.

В VIII Средиземноморском рейсе осенью 1964 г. автор собрала дополнительный материал за пределами кальдеры в радиусе около 30 *км*, а в южном направлении в 70 *км* от вулканического очага. Кроме этого, были детально отобраны пробы железорудных осадков, обнаруженных в ряде лагун центрального внутрикальдерного острова Нео Камени, а также образцы вулканических и вулкано-кластических пород, слагающих острова, и вулканических возгонов близ газотермальных источников в кратерных воронках на суше. Всего было отобрано 160 дночерпательных проб поверхностного слоя и девять колонок, взятых прямоточной трубкой. Расположение станций показано на рис. 1.

При отборе проб современных морских осадков и предварительной их обработке на судне нами применялась методика, разработанная и принятая в Институте океанологии (Лисицын и Петелин, 1956).

Для сбора дночерпательных проб использовался дночерпатель «Океан-50», а для колонок — прямоточная ударная трубка системы Е. И. Кудинова и Н. Н. Сысоева.

Дночерпателем «Океан-50» при благоприятном грунте отбирались монолиты до 20—25 *см* высотой, что позволяло подразделять поверхностные илы на два, а в ряде случаев и на три слоя. С помощью прямоточной трубки были собраны колонки илов длиной от 35 до 180 *см*.

В судовых условиях на палубе или в лаборатории судна производилось макроскопическое описание осадков, при этом отмечался цвет влажного осадка, его консистенция, текстура, наличие включений и органических остатков, примерный механический состав, присутствие вулканогенной примеси и т. д. Перед описанием осадка и отбором проб из колонок керн очищался ножом из нержавеющей стали от внешнего слоя, загрязненного при вытаскивании колонки из трубы, затем разрезался вдоль на две половины, одна из которых оставалась в качестве «свидетеля», а из другой отбирались пробы для различных исследований.

Для производства механического анализа, определения форм элементов с переменной валентностью, в частности железа и серы, в ряде случаев для анализа поровых вод отбирались образцы с естественной влажностью, для всех остальных видов исследования — определения химического и минералогического состава, изучения фаунистических остатков брались сухие пробы. Влажные пробы из дночерпателей отбирались в стеклянные банки емкостью 0,5 и 0,25 *л*, либо с притертой, либо с навинчивающейся пробкой и корковой прокладкой, из колонок — в специальные стеклянные трубочки диаметром 20 *мм*, длиной 10—15 *см*, с двух сторон закрывающиеся резиновыми пробками № 20.

После заполнения трубочек и банок влажным осадком они тут же заливались специальной замазкой из воска, парафина и канифоли.

Образцы, не требующие сохранения естественной влажности, высушивались либо на палубе, либо при неблагоприятной для сушки погоде в специальном сушильном шкафу при температуре не выше 50—60° С.

Следует обратить внимание на то, что при подъеме дночерпателя обычно размывается частично и иногда смывается целиком самый верхний, наиболее обводненный слой осадка мощностью до 1,5—2 *см*. Если поверхностный слой сложен однородным материалом, то потеря верхней пленки не имеет существенного значения при определении его химического состава. В тех же случаях, когда самый верхний слой отличается от нижележащего осадка, размыв его может внести существенную ошибку в определение состава поверхностного горизонта, что в свою очередь может привести к ошибочным выводам о важных генетических сторонах осадкообразования.

Именно такой случай имеет место в осадках Санторинской зоны. Самый верхний 1,5 — 2-сантиметровый слой глинисто-алевритовых илов внутри кальдеры четко отличается от нижележащих осадков

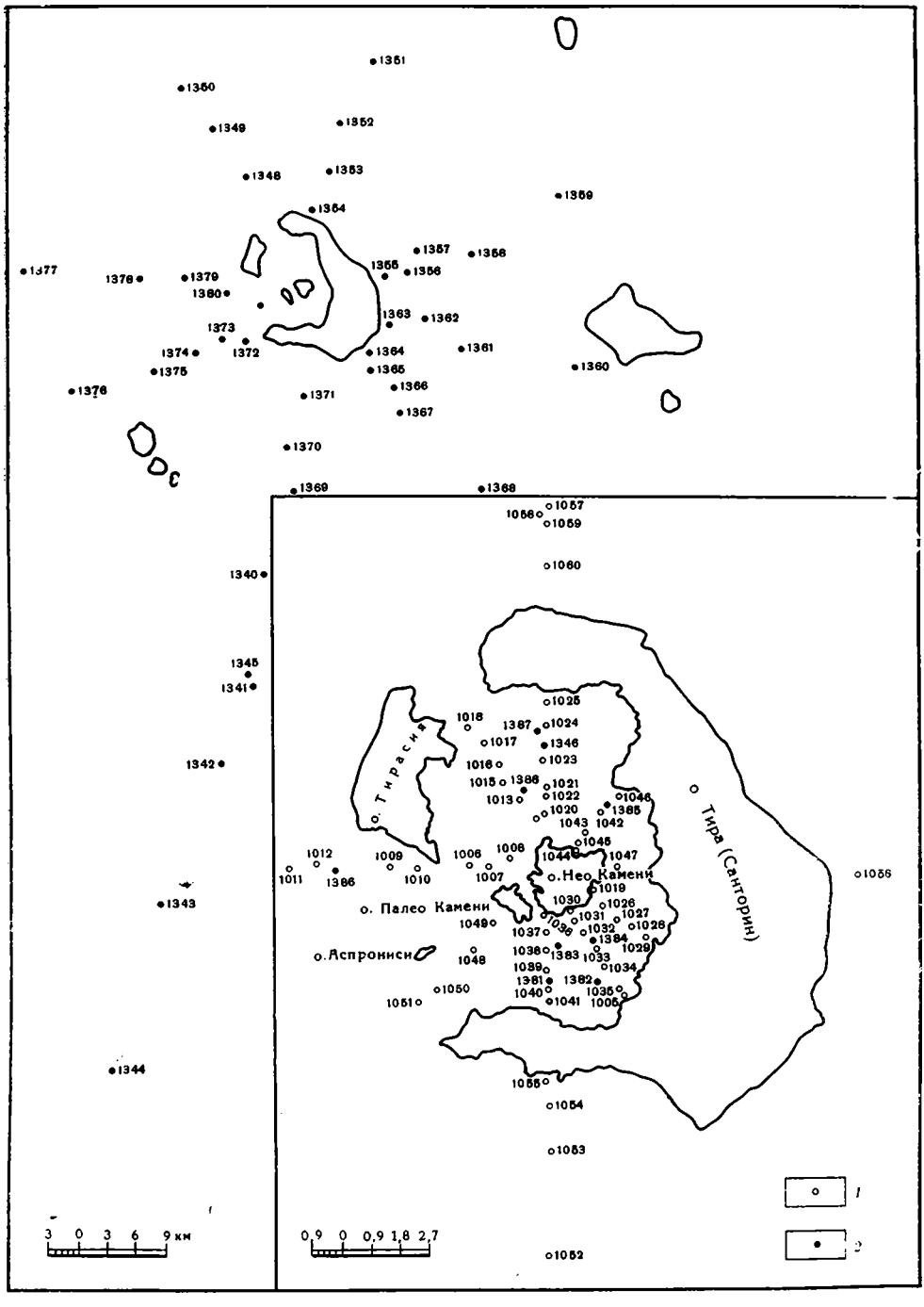


Рис. 1. Схема расположения станций

1 — станции V Средиземноморского рейса 1963 г.; *2* — станции VIII Средиземноморского рейса 1964 г.

интенсивной ржаво-бурой окраской. Обнаружить это удалось в некоторых черпаковых пробах, где местами сохранились остатки этого слоя. Кроме того, вода, вытекавшая из черпака при его подъеме и опускании на палубу, была также яркого красно-бурого цвета. Анализ остатков тщательно отобранного верхнего горизонта показал, что содержание железа в нем в два, а иногда почти в три раза выше, чем в подстилающем его осадке.

Так, например, на ст. 1387 распределение в поверхностном слое железа таково:

Горизонт (*см*)	(%)
0—1,5	17,54
1,5—5	6,91
5—15	6,02

Механический состав отобранных проб современных осадков Санторинской вулканической зоны определялся в лаборатории литологии Черноморской экспериментальной научно-исследовательской станции Института океанологии АН СССР. При этом применялся комплексный метод, объединяющий метод водного механического анализа, разработанный в Институте океанологии (Малинин, 1952, 1954), и пипеточный метод, позволяющий анализировать фракции $<0{,}01$ *мм* (Прокопцев, Стельмах, 1963). Эта методика обязательным условием ставит сохранение естественной влажности осадка; анализ сухих проб, как было показано ранее сотрудниками Института океанологии, существенно искажает истинный механический состав современных осадков (Малинин, 1952).

Изучение минералогического состава и геохимических особенностей донных осадков Санторинской зоны вызвало значительные трудности, связанные со спецификой этих осадков, заключающейся в высоком содержании свободных гидроокислов железа, что особенно характерно для внутрикальдерных илов. Гидроокислы железа в виде ярко-оранжевых и красно-бурых пленок, налетов и корочек покрывают все слагающие осадок частицы — обломки пород, минералов, пепловые частицы, остатки организмов, а также образуют отдельные гелевые сгустки и хлопья.

Необходимость удаления из осадков свободных окислов и гидроокислов железа была вызвана не только трудностью минералогического изучения покрытых железистой пленкой частиц, но также тем, что присутствующие в осадках разные минералогические формы железа, как будет показано ниже, имеют различную генетическую природу — источником свободных окислов железа являются вулканические растворы, а силикатное железо поступает в бассейн в виде твердых продуктов вулканической деятельности и при размыве вулканогенных пород суши.

В случае максимально полного извлечения из осадков свободных гидроокислов железа при сохранении железа силикатного метод растворения можно использовать как прямой метод количественной оценки доли гидротермального железа в общем балансе его в осадках Санторинской зоны.

Как известно, существует несколько способов извлечения свободных гидроокислов железа, причем применяются они главным образом в почвоведении. Большинство методик основано на реакции восстановления окисного железа при обработке его различными реагентами. В качестве восстановителя употребляются сульфиты, сероводород, атомарный водород и др. Редуцированное железо удаляется растворением его в различных кислотах как минеральных, так и органических. Наиболее часто употребляемые методы удаления железа, не входящего в решетку силикатных минералов, описаны в работах Труога (Drosdoff a. Truog, 1933), Тамма (Tamm, 1934), Джеффрайса (Jeffries, 1941), Дроздова (Drosdoff, 1941), Дайона (Dion, 1944), Деба (Deb, 1950), Штефановича

(Stefanovits, 1955), Цюрупы (1958, 1961) и других. Анализ упомянутых методов показывает, что их нельзя использовать как методы количественной оценки содержания в осадках свободных окислов и гидроокислов железа, поскольку они не обеспечивают полного растворения этих минералов, а некоторые реагенты переводят в раствор сравнительно мало растворимые силикаты и алюмосиликаты.

В химико-аналитической лаборатории ВИМСа Н. А. Алексеевой был разработан метод растворения гидроокислов железа в этиловом или метиловом спирте, насыщенном газообразным хлористым водородом. Этот метод был предложен для удаления железа из бокситов, для их обесцвечивания и именно с этой точки зрения коротко описан в статьях Е. В. Копченовой и В. Н. Карюкиной (1948) и Е. В. Рожковой (1957). В упомянутых работах процесс насыщения спирта HCl и обработка им исследуемых пород описаны очень коротко, нам также не удалось найти подробного описания хода анализа и в других близких по тематике статьях. Кроме того, широкое использование метода растворения свободных гидроокислов железа применительно к современным железистым осадкам Санторинской вулканической зоны требовало дальнейшей его разработки. Так, в частности, оставались неясными многие вопросы, связанные с воздействием экстрагирующего реагента на разного рода минеральные железистые компоненты, недостаточно ясным было также влияние условий эксперимента — времени обработки образца и концентрации растворителя — на степень полноты растворения железистых минералов. Подробное описание последовательных операций процесса насыщения спирта и обесцвечивания образцов с иллюстрацией схем соответствующих приборов, а также ход и результаты методической работы приведены в статье Бутузовой, Дворецкой и Степанец (1967).

Проведенные исследования показали, что при обработке современных железистых осадков хлорированным спиртом целиком растворяются аморфные гидроокислы железа и марганца, а силикатные формы этих элементов практически нерастворимы. Это позволило нам широко использовать указанный метод для количественной оценки в осадках доли вулканогенных гидротермально внесенных элементов.

Чтобы установить естественные соотношения минеральных компонентов в осадках, они предварительно изучались в шлифах. Рыхлые осадки перед шлифованием проваривались в канадском бальзаме. Состав и соотношение отдельных компонентов в различных фракциях определялись сначала в насыпных препаратах образцов, не обработанных соляной кислотой и хлорированным спиртом, а затем в случае необходимости — в обесцвеченных образцах. При исследовании тонкодисперсных компонентов применялся комплекс методов: оптический, термический, электронномикроскопический и метод рентгеноструктурного анализа. Для выяснения геохимических особенностей осадков интересующей нас площади было изучено распределение в них ряда элементов. Fe, Mn, P, Ti, CO_2 и $C_{орг}$ определялись химическим путем, V, Cr, Ni, Co, Cu — методом количественного спектрального анализа с химическим контролем, другие малые элементы — качественным спектральным анализом. В рудных осадках, кроме перечисленных выше элементов, полярографически определялось содержание цинка и количественным спектральным методом — свинца.

Все химические, спектральные, термические, электронномикроскопические и рентгеноструктурные анализы выполнялись в соответствующих лабораториях ГИНа. (Термический анализ двух образцов железорудного осадка был сделан в термической лаборатории ИГЕМа, руководимой в то время А. И. Цветковым, а определение бора в этих же образцах было выполнено в химической лаборатории ИГЕМа В. В. Даниловой.) Изучение осадков и пород под микроскопом, диагностика, сопоставление и интерпретация различных видов исследований выполнены автором.

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ САНТОРИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

ТЕКТОНИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Вулкан Санторин расположен в южной части Эгейского моря среди островов Греческого архипелага примерно в 120 *км* севернее Крита, образуя вместе с вулканическими островами Нисирос, Милос, Порос и другими широтную цепь островов (рис. 2).

Район Эгейского моря отличается сравнительной мелководностью, он располагается в зоне альпийского геосинклинального пояса и характеризуется чрезвычайно сложным тектоническим строением и геоморфологией. Дно центральной части моря представляет собой остатки погруженных герцинских структур и состоит из большого количества сравнительно неглубоких впадин различной формы, величины и ориентации.

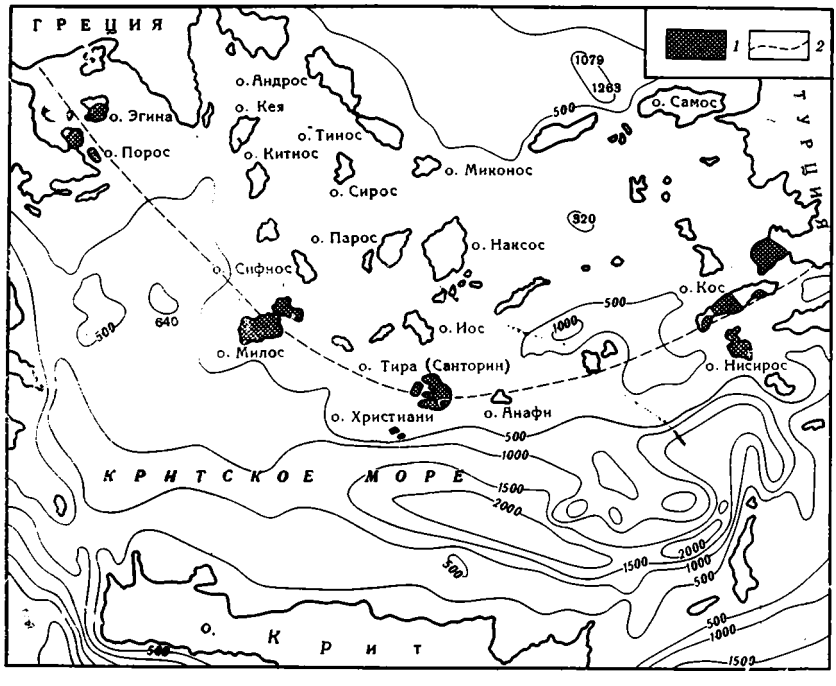


Рис. 2. Положение вулкана Санторин среди островов Греческого архипелага

1 — острова вулканического происхождения; *2* — островная дуга, соответствующая зоне тектонических швов

Возвышенные части структур выходят на поверхность в виде многочисленных островов, имеющих крутые подводные склоны, характерные для блоковых структур. Южнее расположена впадина Критского моря, имеющая сравнительно выровненное дно с максимальными глубинами 2480 и 2591 *м*. Впадина имеет сложную конфигурацию и строение и является продолжением альпийских глубоко опущенных широтных складок (Емельянов и др., 1965).

Санторин является одним из вулканических островов, расположенных в районе сочленения молодых и древних тектонических областей, где разновозрастные структурные элементы разделяются зоной тектонических швов, протягивающейся от Аттики через вулканы Метана, Порос, Милос, Санторин, Нисирос, Кос в Малую Азию (рис. 2). Существование островной дуги с цепью действующих и потухших вулканов, а также высокая сейсмическая активность района свидетельствуют о том, что здесь проходят полосы глубинных разломов (Емельянов и др., 1965; Михайлов, 1965).

Интенсивная вулканическая деятельность в этой области началась в неогене, в настоящее время большинство вулканов считается потухшими, среди действующих остались лишь Санторин и Нисирос.

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ

Санторинская островная группа состоит из нескольких вулканических островов, кольцом окружающих кальдеру (рис. 3).

Самый крупный остров Тира имеет форму полумесяца и окружает кальдеру с южной, восточной и северной сторон, протяженность его с севера на юг около 14 *км*. С запада кальдера ограничена подводным барьером, выходящим на поверхность в виде островов Тирасия и небольшого островка Аспрониси. Глубины в районе подводного вала порядка 10—20 *м*.

На северо-западе кальдера сообщается с открытым морем через узкий радиальный канал Ия, глубина которого превышает 300 *м*.

Окружающие кальдеру острова имеют крутые обрывистые внутренние берега, а внешние полого спускаются к открытому морю. Высота западного берега острова Тира —152—305 *м*, восточного берега острова Тирасия —285 *м*.

Санторинская кальдера представляет собой овальную несколько вытянутую в меридиональном направлении котловину, площадь которой, по данным греческих ученых,— 83 $км^2$ (Galanopoulos, 1960).

Батиметрическая карта, составленная сотрудниками лаборатории морской геологии ЧЭНИС Института океанологии АН СССР О. В. Михайловым и Ю. И. Цыплевым, свидетельствует о неоднородном морфологическом строении дна Санторинской кальдеры. Кальдера состоит из трех впадин, разделенных более приподнятыми участками. Конфигурация впадин сложная; северная, самая большая котловина отличается более простым строением и наибольшей глубиной (380—390 *м*). В центре кальдеры расположены острова Палео и Нео Камени, высоты которых соответственно равны 97 и 133 *м* над уровнем моря.

Окружающие Санторинские острова участки открытого моря имеют небольшие глубины, постепенно увеличивающиеся в радиальном направлении от островов; кальдера представляет собой сравнительно глубокую, почти со всех сторон замкнутую впадину в центральной части куполовидного поднятия, самой приподнятой надводной частью которого и являются Санторинские острова.

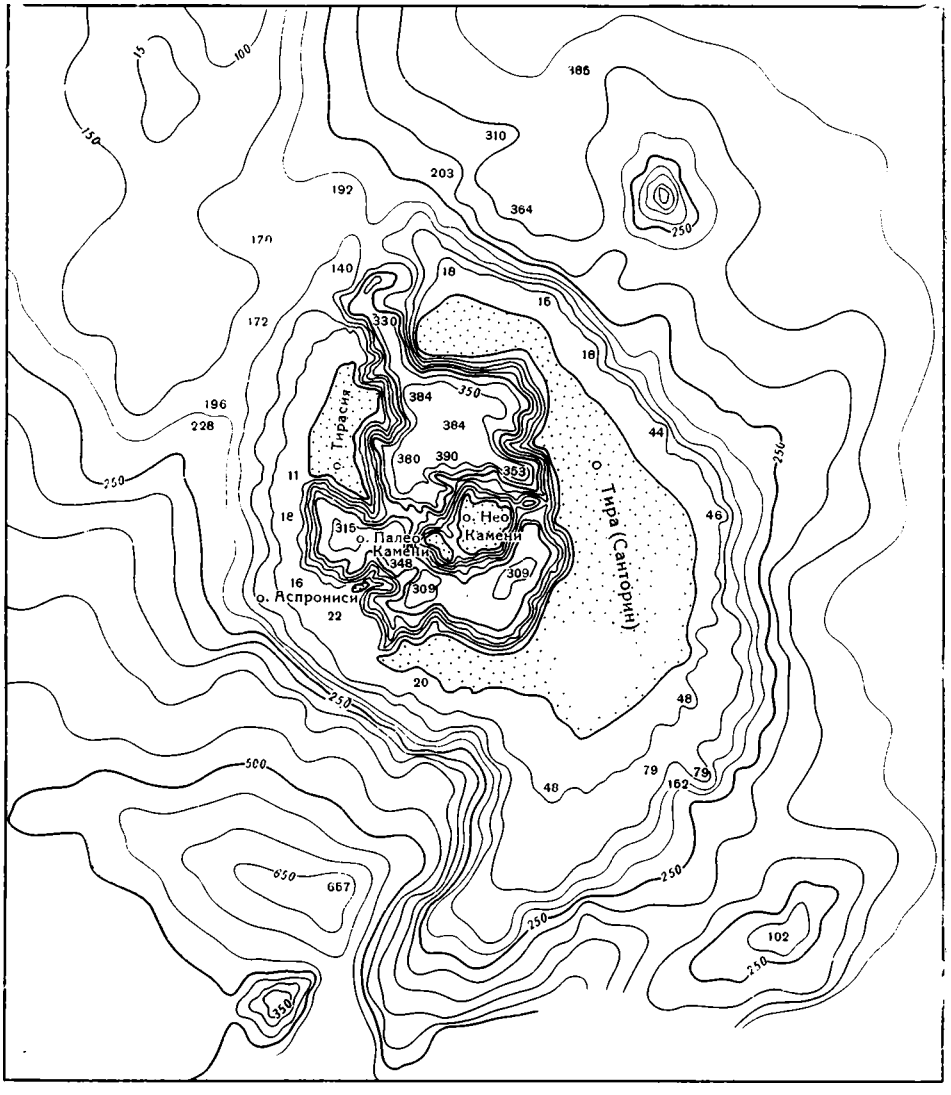


Рис. 3. Схематическая батиметрическая карта Санторинской вулканической зоны (по О. В. Михайлову и Ю. И. Цыплеву)

Максимальное возрастание глубин наблюдается к югу от Санторинских островов по направлению к Критскому морю, глубины которого в центральных частях превышают 1500 *м* (рис. 4).

В дальнейшем для удобства изложения кальдеру Санторина вместе с островами и небольшой прилегающей к ним закальдерной частью моря мы будем называть Санторинской вулканической зоной, а более широкую, окружающую вулканическую зону площадь моря,— центральной частью Критского бассейна.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Самой древней в геологическом отношении частью Санторинской островной группы является расположенная в юго-восточной части острова Тира область, носящая название Профитис Елиас. Эта область

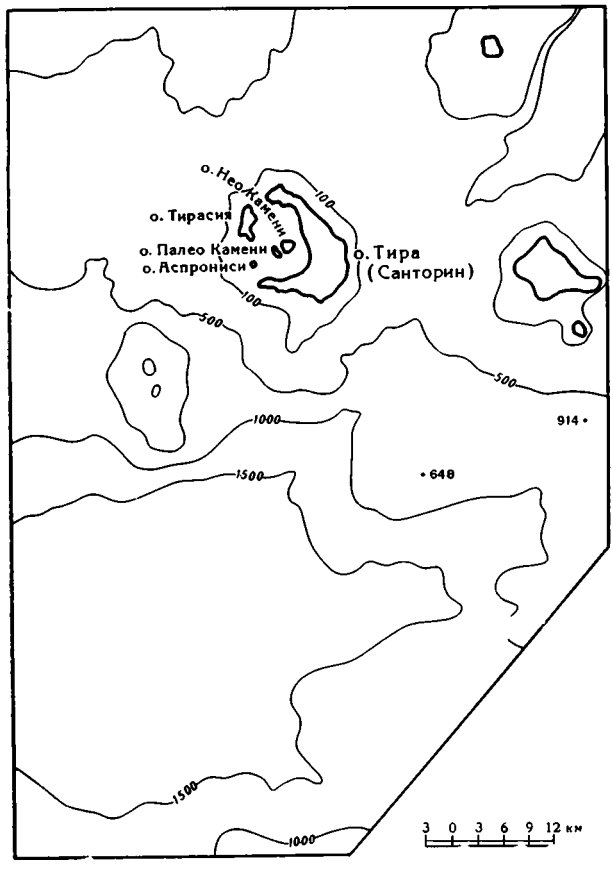


Рис. 4. Схематическая батиметрическая карта центральной части Критского бассейна (по О. В. Михайлову)

представляет собой остатки древнего острова невулканического происхождения и состоит из зеленовато-серых, местами красноватых филлитов, перекрытых массивными известняками, относящимися к различным горизонтам миоцена и плиоцена (Neuman van Padang, 1936). Элементы залегания осадочных пород показывают, что массив Елиас был вытянут в западном направлении.

Древнейшие отложения вулканического происхождения развиты в крайней юго-западной части острова Тира. Они представляют продукты деятельности небольших изолированных друг от друга вулканических очагов и состоят из серии андезитовых, реже трахитовых лав и их туфов, окрашенных в светлые, зеленоватые, розоватые и белые цвета. Первые вулканы были подводными, о чем свидетельствуют знаки ряби и находки раковин фораминифер и иглокожих в туфах. Характерной особенностью петрографического состава древних вулканических пород является присутствие среди них роговообманковых андезитов, не обнаруженных в отложениях остальных частей Санторина.

Большая часть острова сложена продуктами деятельности одного из самых крупных вулканов Санторинской зоны — вулкана Тира,— который образовался под водой, но очень быстро поднялся над уровнем моря. Вулканический очаг был расположен в центральной части острова Тира, история его характеризуется чередованием периодов вулканической активности и кратковременного покоя, что находит отражение в разрезе туфовых отложений, состоящих из сложно чередующихся пестро-

окрашенных пластов вулканических брекчий, пепловых прослоев, содержащих иногда обломки древнего филлита, и слоев пемзы.

Северная часть острова Тира, а также остров Тирасия сложены гиперстеновыми андезитами, андезито-дацитами и их туфами, являющимися продуктами деятельности северной группы вулканов (Перистерия, Симандир и Скарос-Тирасия), характер извержений которых и состав лав чрезвычайно близки лавам внутрикальдерных молодых островов Камени. На схематической геологической карте (рис. 5) показано расположение продуктов деятельности разных вулканических очагов.

Завершает геологический разрез островов Санторинской группы сплошной мощный пласт однородной светло-серой, почти белой пемзы, так называемый пемзовый покров, или пемзовая мантия, образованная во время катастрофического «минойского», или «пемзового», извержения второго тысячелетия до н. э.

Нижняя граница пемзового слоя довольно ровная, что свидетельствует о выровненном характере подстилающей слой поверхности. При внимательном рассмотрении кажущийся на первый взгляд однородным пемзовый пласт подразделяется на две, а местами на три части. Самый нижний слой выделяется благодаря характерной светло-розовой окраске, мощность его 1—3 *м*, резкий контакт с вышележащими слоями указывает на перерыв в ходе извержения, отсутствие следов выветривания и эрозионного размыва свидетельствует о непродолжительности этого перерыва.

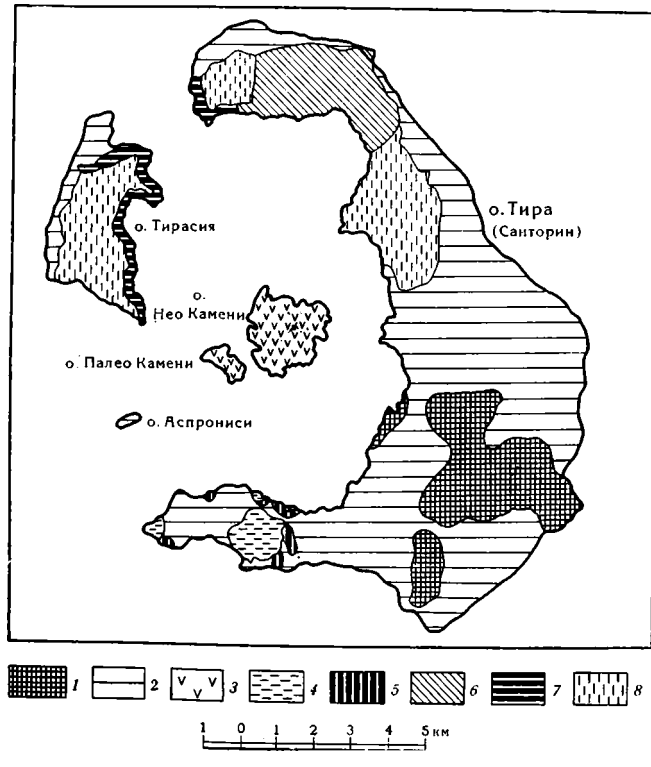


Рис. 5. Схематическая геологическая карта Санторинских островов (по Neuman van Padang)

1 — остатки древнего известняково-филлитового массива; *2* — туфы вулкана Тира; *3* — молодые постминойские андезито-дациты; *4—8* — андезиты и андезито-дациты: *4* — вулкана Лумарави; *5* — вулкана Акротири; *6* —вулкана Перистерия; *7* — вулкана Симандир; *8* — вулкана Скарос-Тирасия

Мощность залегающего выше пемзового покрова непостоянна, в центральной части острова Тира она составляет 30 *м*, далее к северу постепенно уменьшается до 2—3 *м*, а затем снова возрастает до 50—60 *м* в северной части острова. Мощность пемзового покрова на острове Тирасия около 30 *м*. В южной и юго-восточной части острова Тира он подразделяется на две части: «средние и верхние пемзы». «Средние пемзы» в отличие от «верхних» имеют слоистое строение, связанное с прерывистым ходом извержения вулкана, верхняя, самая мощная часть более однородна (Reck, 1936).

Пемза имеет характерное пенистое строение, шелковистый излом. Средний химический состав двух наиболее характерных образцов пемзы приведен ниже.

SiO_2	66,56	Na_2O	4,56
TiO_2	0,51	K_2O	2,80
Al_2O_3	13,90	H_2O^+	3,62
Fe_2O_3	0,87	H_2O^-	0,44
FeO	2,29	CO_2	0,10
MnO	0,09	P_2O_5	0,16
CaO	3,02	C	0,11
MgO	0,73		

Минералогический анализ показал, что пемза на 95% состоит из чистого вулканического стекла с показателем преломления 1,504—1,507; 3% составляют полевые шпаты, остальное — минералы тяжелой фракции с удельным весом >2,9. Полевые шпаты были отделены от вулканического стекла разделением легкой фракции (<2,9) на центрифуге в жидкости с удельным весом 2,52.

Тяжелая фракция состоит из рудных непрозрачных минералов, главным образом магнетита и пироксенов — авгита и гиперстена,— соотношение которых см. ниже:

Рудный (в основном магнетит)	59
Гиперстен	35
Авгит	6

Самыми молодыми вулканическими образованиями Санторинской островной группы являются расположенные в центральной части кальдеры острова Палео и Нео Камени, состоящие из разновозрастных излияний темных, почти черных массивных лав. Лавы образуют серию потоков, представляющих собой хаотическое нагромождение остроугольных глыб, величина которых иногда достигает 1 $м^3$.

Пониженные участки между потоками сложены мелкораздробленными обломками вулканических пород.

Наряду с плотными массивными разностями на островах в подчиненном количестве встречаются также пористые и шлаковидные лавы.

Изучение пород в шлифах под микроскопом показало, что минералогический состав их и структура отвечают типичным андезитам. Они состоят из основной стекловатой массы светлого, желтого, буровато-зеленого или темно-бурого цвета, заключающей в себе беспорядочно ориентированные микролиты плагиоклаза и многочисленные удлиненные кристаллики пироксенов светло-зеленого цвета с едва заметным плеохроизмом, очень мелкие, благодаря чему они почти не поддаются точному определению. В основной массе рассеяны также зернышки рудных минералов, главным образом магнетита. Структура основной массы гиалопилитовая, представляет собой сетку игольчатых и удлиненных микролитов, промежутки между которыми выполнены стеклом. Соотношение стекловатой массы и микролитов непостоянно. Систематические

наблюдения над отложениями различных стадий извержения показали, что в ходе извержения происходит незначительное возрастание кристалличности основной массы (Liatsikas u. Georgalas, 1936).

Стекло основной массы андезито-дацитов имеет показатель преломления 1,504—1,507; заключенные в основной массе фенокристаллы представлены полевым шпатом, пироксенами и зернами рудных минералов — преимущественно магнетита.

Плагиоклаз образует идиоморфные кристаллы, размеры которых колеблются в длину от 0,5 до 2 *мм*, в ширину —0,2—0,7 *мм*.

Среди плагиоклазов широко распространены двойники по альбитовому, карлсбадскому и манебахскому законам. Максимальный угол погасания в симметричной зоне альбитовых двойников 27—30°, показатель преломления —1,555—1,567, что соответствует плагиоклазам № 40—60— андезину и лабрадору. Это подтвердилось также при исследовании минералов на Федоровском столике. Характерно присутствие зональных кристаллов с меняющимся составом от краев к центру — в краевых частях плагиоклаз более кислый, иногда до олигоклаза, к центру становится более основным.

Фенокристаллы пироксена представлены авгитом и гиперстеном.

Авгит образует характерные зеленоватого цвета кристаллы с едва заметным плеохроизмом, двупреломление высокое, интерференционные окраски яркие. Минерал двуосный, положительный, с углом погасания 44—46°.

Гиперстен, как правило, находится в виде удлиненных, шестоватых, реже коротко-призматических идиоморфных обычно более крупных, чем авгит, кристаллов с характерным ясно выраженным плеохроизмом: по Ng — зеленоватый, реже — зеленовато-желтый, по Np — розоватый и красноватый. Минерал двуосный, отрицательный, с небольшим углом оптических осей. Погасание обычно отклоняется от прямого, угол погасания небольшой, максимально 10—15°. Довольно обычны двойниковые срастания гиперстена и авгита.

Среди рудных наиболее широко распространены зерна магнетита величиной 0,1—0,2 *мм*.

Фенокристаллы в породе ориентированы беспорядочно.

Все образцы вулканических пород, отобранные в различных местах острова Нео Камени, характеризуются близким минералогическим составом, несколько меняется лишь степень кристалличности и соотношение в них фенокристаллов и основной массы.

В табл. 1 представлены химические анализы трех образцов санторинских лав. Образцы имеют сходный химический состав, который чрезвычайно близок химическому составу многочисленных проб санторинских пород, анализы которых, выполненные различными исследователями, опубликованы в работе Лиатсикаса и Георгаласа (Liatsikas u. Georgalas, 1936).

Постоянство химического состава вулканических пород разных извержений Санторина с древнейших времен до наших дней подчеркивали Фуке, Вашингтон и позднее Лиатсикас и Георгалас.

Числовые характеристики породы (обр. 71), вычисленные по методу А. Н. Заварицкого:

$a=13{,}33$; $в=8{,}38$; $c=3{,}74$; $s=74{,}55$; $f^1=61$; $м^1=23{,}5$; $c^1=15{,}4$; $Q=+18{,}7$; $a:c=3{,}9$.

Санторинские лавы отличаются от типичных пироксеновых андезитов более кислым составом, а также повышенным содержанием Na_2O и несколько меньшим MgO и CaO. Бекке еще в 1899 г. предложил выделить высококремнистые гиперстеновые андезиты, которые он назвал

Таблица 1

Химический состав (%) Санторинских лав разных извержений

Элемент	Обр. 71	Обр. 205	Обр. 206	Элемент	Обр. 71	Обр. 205	Обр. 206
SiO_2	65,17	63,94	64,53	MgO	1,15	1,43	1,25
TiO_2	0,82	0,84	0,65	Na_2O	4,89	4,82	4,62
Al_2O_3	15,67	15,80	15,30	K_2O	1,88	1,87	1,86
Fe_2O_3	1,85	1,17	1,34	H_2O^+	0,23	0,10	0,16
FeO	3,70	4,28	4,57	H_2O^-	0,02	—	0,14
MnO	0,17	0,16	0,18	CaO	0,30	0,18	—
CaO	4,15	4,73	4,90	P_2O_5	0,30	0,25	0,16

санторините, возможно, имея в виду породы, развитые на Санторине. Отношение в них a : c = 4, т. е. то же, что и у санторинских пород.

По-видимому, породы, развитые на Санторине, правильнее относить к группе андезитоидных дацитов, которые были выделены А. Н. Заварицким из серии дацитовых пород. Он отмечает характерное для этих пород отсутствие ортоклаза и кварца, вместо которых в основной массе широко развито бесцветное или буроватое стекло, а также присутствие в основной массе мелких лейсточек известково-натриевого плагиоклаза, а среди фенокристаллов — плагиоклаза, ромбических и моноклинных пироксенов. Химический состав этих пород так же, как и пород, развитых на Санторине, отвечает гранодиоритам или кварцевым диоритам, минералогический состав и структура — типичным андезитам. Аналогичные лавы, по данным Ниггли (Niggli, 1923), развиты на островах Этна, Метана и Нисирос, образуя единую серию известково-щелочных дацитовых лав.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ВУЛКАНА САНТОРИН

Геологические исследования показали, что остров Санторин существовал в южной части Эгейского моря до начала там активной вулканической деятельности. Остров был сложен серией метаморфизованных сланцев и карбонатных пород — известняков и мергелей миоцен-плиоценового возраста. Эти породы в настоящее время образуют массив Елиас, расположенный в юго-восточной части острова Тира (см. рис. 5).

В конце третичного периода в окрестностях Санторина стали возникать отдельные очаги извержений, в результате чего образовывались обособленные друг от друга вулканические конусы. Вначале извержения были подводными, а затем вулканы были выведены из-под уровня моря. Первые вулканы — Лумарави и Акротири — располагались юго-западнее острова, впоследствии центр вулканической деятельности переместился в северном направлении, где образовался большой вулкан Тира, продукты извержения которого слагают бо́льшую часть острова, носящего то же название. Вулкан отличался сложным строением и имел, по-видимому, несколько побочных кратеров.

Севернее Тиры возникли вулканы Перистерия, Симандир и Скарос-Тирасия, после чего отдельные вулканические группы, объединившись с древним известняково-филлитовым массивом Елиас, образовали единый вулканический остров Санторин. Остров в то время имел более низкие отметки над уровнем моря и значительно меньшие надводные размеры, чем нынешнее островное кольцо.

Тектонические поднятия, в результате которых образовался единый остров, затронули не только Санторин, но и расположенные поблизости острова Милос, Кос и другие. Остров Санторин представлял собой в то время группу многочисленных потухших вулканов, каждый из которых имел собственную историю. Морфологически область представляла собой холмистую равнину, расположенную невысоко над уровнем моря. Выровненность островного массива и явные признаки выветривания поверхностных слоев свидетельствуют о длительном периоде вулканического бездействия, во время которого остров был заселен людьми. Исторически доказано, что в то время на островах Эгейского моря существовала высокоразвитая доэллинская цивилизация с политическим и культурным центром городом Кноссос на острове Крит. Эта цивилизация носит название Минойской, или Критской, и охватывает период с 3000 по 1400 года до н. э., совпадая по времени с медным и началом бронзового века развития человечества.

Период вулканического покоя, во время которого остров испытывал отдельные небольшие толчки и мелкие извержения, завершился самым мощным в истории острова и в истории вулканизма восточного Средиземноморья за последние 5000 лет катастрофическим извержением, которое вошло в литературу под названием «пемзового», или «минойского». Оно датируется 1400—1500 гг. до н. э. Возраст был определен как по археологическим данным, так и при анализе абсолютного возраста куска дерева, обнаруженного на допемзовом основании (Galanopoulos, 1957, 1964). «Пемзовое» извержение завершилось образованием одной из самых крупных в мире кальдер.

По характеру деятельности Санторин может быть классифицирован как вулкан «типа Кракатау» (Williams, 1941, 1942), а минойское извержение сравнивается с разрушительным извержением Кракатау в 1883 г. (Ninkovich, Heezen, 1965). Такое сравнение дает возможность оценить характер, масштабы и силу минойского извержения. Извержение Кракатау 1883 г. носило катастрофический характер. Волны, порожденные взрывом, достигали у берегов Явы и Суматры высоты 30 *м*. Было разрушено больше 200 городов, погибло около 36 000 человек. Энергия, освобожденная при извержении Кракатау 1883 г., была больше, чем энергия любого вулканического извержения в историческое время. Исследования Санторинской кальдеры (Fouqué, 1879; Reck, 1936) и кальдеры Кракатау (Verbeek, 1886; Symons, 1888) показали, что та и другая имеют сходный механизм формирования.

Большая площадь Санторинской кальдеры (у Санторина —83 $км^2$, у Кракатау —23 $км^2$) и мощный 30-метровый слой пемзы на островах Тира, Тирасия и Аспрониси позволяют думать, что «минойское», или «пемзовое», извержение второго тысячелетия до н. э. было значительно крупнее и, вероятно, более катастрофично, чем извержение Кракатау 1883 г. По-видимому, «минойское» извержение Санторина было одним из самых крупных извержений вулкана, что дает основание некоторым ученым считать его причиной гибели Атлантиды. Одним из сторонников и основных пропагандистов этой гипотезы является профессор Афинского университета Галанопулос, который считает, что энергия минойского извержения Санторина в 350 раз превышает энергию, возникающую при взрыве водородной бомбы. Это катастрофическое извержение считается причиной гибели Критской цивилизации, развитой на островах Эгейского моря. На смену ей в середине второго тысячелетия до н. э. пришла Микенская цивилизация, переместившаяся на Греческий материк и положившая начало письменной истории Греции (Ninkovich a. Heezen, 1965).

Относительно хорошая сохранность доисторических построек на допемзовом основании острова Тира свидетельствует о том, что извержe-

ние началось внезапно, без предварительных толчков и землетрясений. Излившаяся на поверхность пемза и пепел сплошным слоем покрыли поселения, предохранив их тем самым от сильных разрушений при взрыве острова (Fouqué, 1879). После минойского извержения в центре вновь образованной кальдеры, вероятно, происходили небольшие подводные извержения, завершившиеся образованием в 197—198-х годах до н. э. острова Палео Камени.

Последующая история вулканизма Санторина характеризуется чередованием периодов покоя и слабой вулканической активности. За это время зафиксированы и с разной степенью подробности описаны извержения, имевшие место последовательно в 46, 60, 726, 1457, 1508, 1573, 1650, 1707—1712, 1866, 1925—1926, 1928, 1939—1941 и в 1950—1951 гг. Ни одно из этих извержений не носило катастрофического характера, центры локализовались внутри кальдеры в районе Каменских островов. В ходе извержений возле острова Палео Камени возникли близкие по составу слагающих их лав острова Микра и Нео Камени, которые после извержения 1925—1926 гг. объединились с вновь образованным островом Дафни в единый вулканический остров Нео Камени, в пределах которого локализуются очаги последующих извержений, на глазах меняющих размеры и конфигурацию острова. Постепенно увеличиваясь в размерах, Нео Камени имеет тенденцию объединиться с остатками разрушенного острова Тира и образовать единый большой вулканический остров круглой формы.

В настоящий момент Санторин переживает поствулканическую стадию своего развития. На острове Нео Камени — на суше и в подводной прибрежной части — локализуются многочисленные выходы вулканических газов, гидротермальные источники — наземные и подводные фумарольные поля.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДОННЫХ ОСАДКОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ ОСАДКОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ НА ПЛОЩАДИ МОРЯ

В основу выделения основных типов донных отложений положена комплексная классификация современных морских осадков, разработанная и принятая в Институте океанологии АН СССР (Безруков, Лисицын, 1960). Классификация эта построена на тех же принципах, что и генетическая классификация Н. М. Страхова (Страхов, Бродская, 1954), и представляет ее дальнейшее развитие. Она базируется на точном количественном учете гранулометрического и вещественного состава и является основой для составления карт донных осадков.

В качестве основных признаков, используемых для подразделения осадков по гранулометрическому составу, приняты величина среднего диаметра частиц (Md) и содержание преобладающей фракции. Подразделение по вещественному составу основано на содержании в осадках ряда основных слагающих их компонентов — карбоната кальция, аморфного кремнезема, органического вещества, железа, марганца,— при этом для некоторых компонентов принимается во внимание не только их количественное содержание, но и минералогическая природа.

Осадки интересующей нас части Средиземного моря несут на себе черты влияния разных факторов осадкообразования и прежде всего влияние вулканической деятельности Санторина. Благоприятные температурные и физико-химические условия вод Средиземного моря сказываются в широком развитии там карбонатных осадков, в которых наряду с биогенной формой накопления карбоната кальция развит и хемогенный кальцит.

По вещественному и гранулометрическому составу в изученной части бассейна нами выделены следующие основные типы осадков:

1. Пески.
2. Пески известковые, раковинные.
3. Крупные алевриты.
4. Крупные алевриты, слабоизвестковые, раковинные.
5. Мелкоалевритовые илы.
6. Мелкоалевритовые слабо известковые илы.
7. Мелкоалевритовые известковые илы.
8. Слабожелезистые и слабомарганцовистые мелкоалевритовые илы.
9. Известково-глинистые илы.

Отдельно выделены участки обнаженного непокрытого осадками дна.

Пространственная локализация основных типов донных осадков иллюстрируется двумя картами, на одной из которых показано распределение осадков на всей изученной площади южной части Эгейского моря (рис. 6). Это фон, на котором в более крупном масштабе и с большей детальностью показан характер распределения осадков в пределах

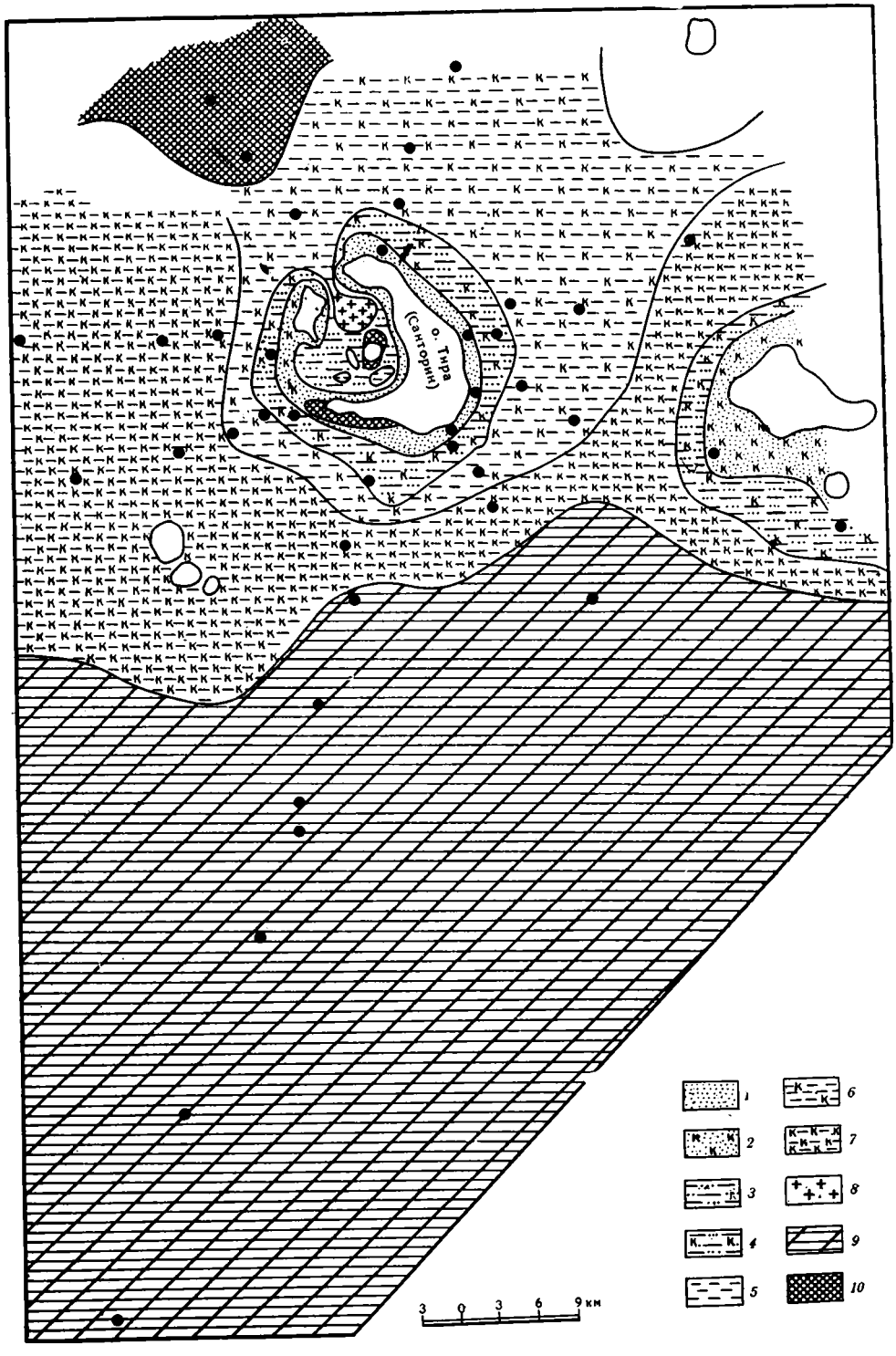


Рис. 6. Литолого-фациальная схема центральной части Критского бассейна

1 — пески; *2* — пески известковые, раковинные; *3* — крупные алевриты; *4* — крупные алевриты слабоизвестковые, раковинные; *5* — мелкоалевритовые илы; *6* — мелкоалевритовые слабоизвестковые илы; *7* — мелкоалевритовые известковые илы; *8* — слабожелезистые и слабомарганцовистые мелкоалевритовые илы; *9* — известково-глинистые илы; *10* — участки обнаженного дна

Санторинской вулканической зоны — внутри кальдеры и в непосредственной близости от нее (рис. 7).

Пески развиты в самых мелководных прибрежных частях бассейна, они кольцом окружают острова Санторинской группы, а также остров Анафи.

Наибольшую ширину прибрежная полоса песков имеет у острова Анафи и вдоль внешнего пологого края острова Тира, где песчаные отложения располагаются на небольших глубинах, как правило, не превышающих 100 *м*. Здесь развиты среднезернистые раковинные пески с разным соотношением органогенных и вулканогенно-терригенных компонентов. Наиболее известковистые пески, местами почти чистые ракушечники развиты в западной части песчаного кольца на подводном барьере между островами Тира и Тирасия.

Внутри кальдеры пески образуют узкую кромку вдоль внутреннего крутого обрывистого берега островов Тира и Тирасия, узкое кольцо песков окружает также острова Палео и Нео Камени. Внутрикальдерные пески, в отличие от песков, развитых за кальдерой, почти лишены раковинного материала и состоят из обломков вулканических пород и пирокластики.

Алевритовые осадки на изученной площади распространены очень широко, они занимают всю мелководную часть бассейна. Алевритовые илы отсутствуют в узких прибрежных частях у островов, а также в глубоководной впадине Критского моря.

Крупные алевриты — преобладающий тип осадков внутри кальдеры — заполняют участки между прибрежной полосой песков и центральными частями впадин, выполненными более тонким материалом. За кальдерой крупноалевритовые илы окаймляют песчаные осадки вокруг островов Тира, Тирасия, Анафи, сменяя их по мере удаления от берега. Они прослеживаются на глубинах порядка 100—250 *м*, редко спускаясь ниже. Крупные алевриты за кальдерой, подобно пескам, содержат примесь раковинного материала как целых створок, так и перетертого раковинного детрита.

Мелкоалевритовые илы внутри кальдеры локализуются в наиболее углубленных пониженных участках дна, выполняя три внутрикальдерные впадины — одну, самую глубокую и большую в северной части кальдеры и две впадины, небольшие по площади и более мелкие по глубине в южной ее половине. Эти илы развиты также в центральной части радиального канала, соединяющего на северо-западе кальдеру с открытым морем. Осадки северной и южной впадин несколько различаются по гранулометрическому и, как будет далее показано, вещественному составу, что связано с различиями в морфологии и глубине котловин, а также, вероятно, с особенностями гидродинамики. Отложения северной впадины более тонкие, содержат повышенные содержания железа и марганца, в южной части они несколько грубее и менее известковистые, чем на севере. За пределами кальдеры широко развиты мелкоалевритовые известковые и слабоизвестковые илы, покрывающие всю северную часть исследуемой площади, в целом отделяясь изобатой 500 *м* от самых тонких осадков, выполняющих глубоководную впадину Критского моря, где развиты сравнительно однородные известково-глинистые илы с содержанием $CaCO_3 > 50\%$.

При составлении карты осадков отдельно были выделены участки выходов коренных пород, не покрытых илами. Дночерпатели на этих участках поднимались либо без пробы вообще, либо приносили обломки темных вулканических пород с характерной донной фауной обрастания. Участки обнаженного дна имеют ограниченное распространение, они обнаружены у острова Нео Камени, против северных и южных его берегов, против юго-западного мыса острова Тира, а также в северо-западной ча-

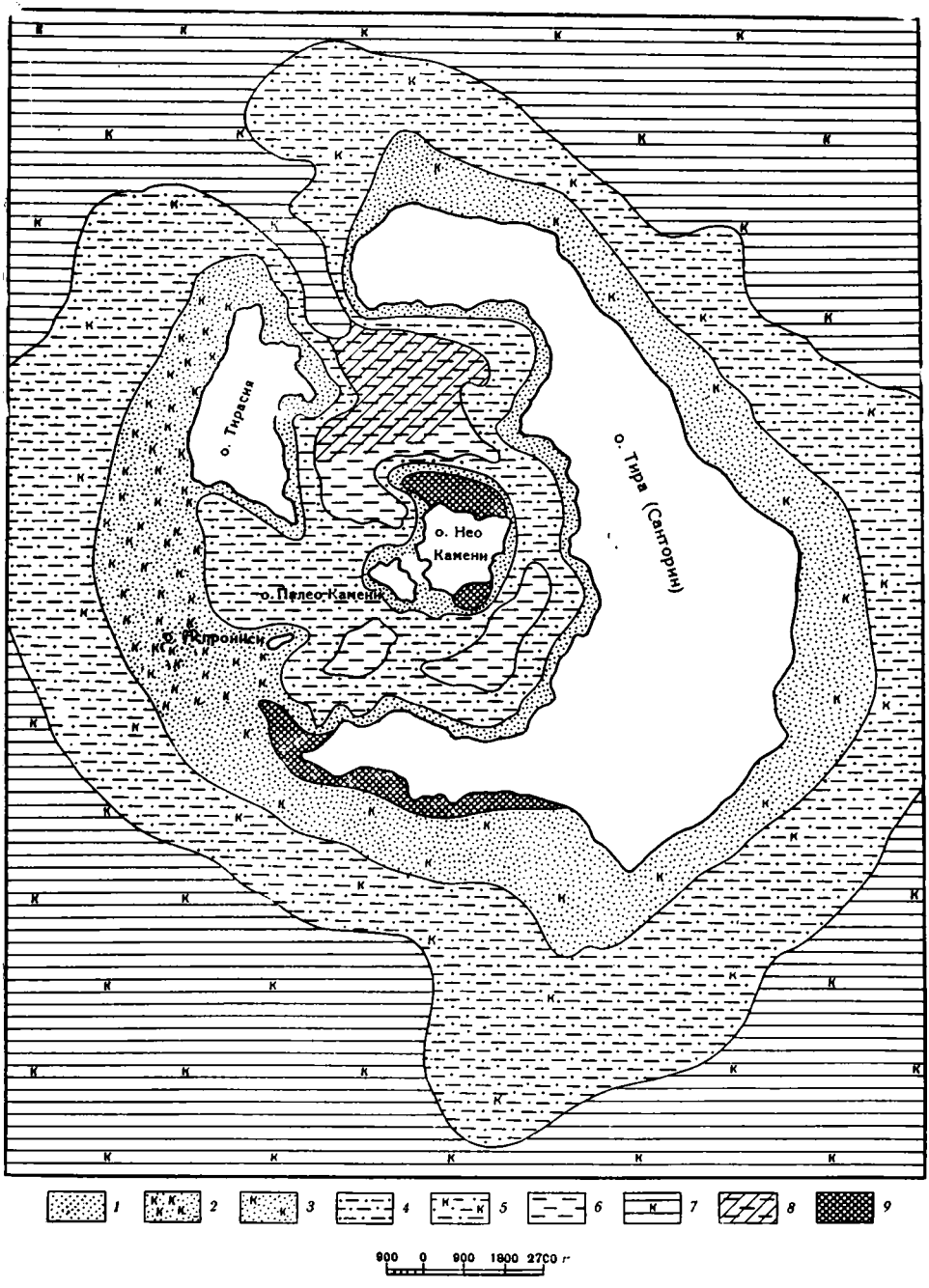


Рис. 7. Литолого-фациальная схема Санторинской вулканической зоны

1 пески, *2*— пески известковые, раковинные; *3*— крупные алевриты; *4*— крупные алевриты слабоизвестковые, раковинные; *5*— мелкоалевритовые илы; *6*— мелкоалевритовые слабоизвестковые илы; *7* — слабожелезистые и слабомарганцовистые мелкоалевритовые илы; *8* — участки обнаженного дна

сти исследуемой площади в 12—15 *км* северо-западнее Санторинских островов (рис. 6, 7). Происхождение этих участков, не покрытых осадками, различно.

Выходы коренных пород против выдающегося в море юго-западного мыса острова Тира, а также у острова Нео Камени представляют собой прибрежные подводные скалы, откуда осадки смыты волновой абразией; илы там сохраняются лишь в бухтах, где гидродинамическая активность резко падает и создается обстановка, благоприятная для осаждения и сохранения даже очень тонких частиц.

Образование обнаженной площади дна на северо-западе от Санторинских островов связано с деятельностью придонных течений, смывающих осадки с положительных форм рельефа морского дна.

МЕХАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ

Прежде чем говорить об особенностях гранулометрического состава изученных осадков, следует обратить внимание на то, что формирование их происходило под контролем различных генетических факторов — биогенного, терригенного, вулканогенного, а для некоторых и хемогенного. Генетическая сложность, неодинаковость состава слагающих осадки компонентов нашли свое отражение в механическом составе осадков, для характеристики которых в дополнение к обычным показателям гра-
...ному содержанию различных фрак-
карты распре-
деление факти-
участках моря,
ющади морско-
кальдеры и не-

Исправление к рис. 7

3 — пески слабоизвестковые, раковинные; *4* — крупные алевриты; *5* — крупные алевриты слабоизвестковые, раковинные; *6* — мелкоалевритовые илы; *7* — мелкоалевритовые слабоизвестковые илы; *8* — слабожелезистые и слабомарганцовистые илы; *9* — участки обнаженного дна.

Зак. 5403

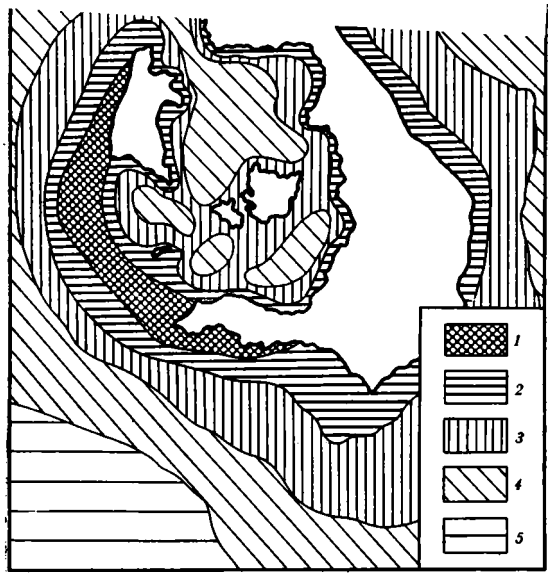


Рис. 8. Схематическая карта распределения фракции>0,1 *мм* (%)

1—>70%; *2*—5—70; *3*—30—50; *4*—10—30; *5*—<10

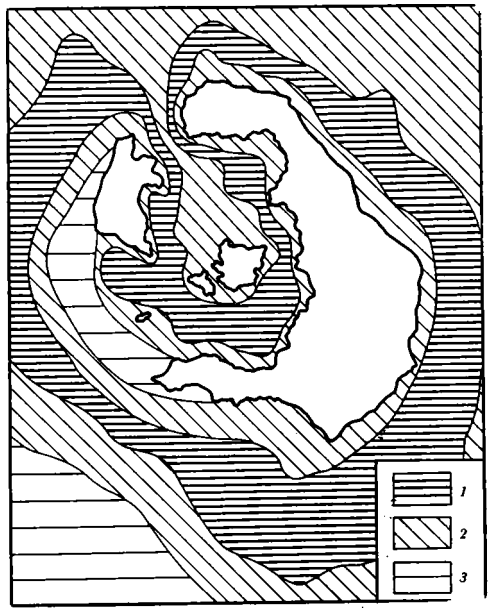


Рис. 9. Схематическая карта распределения крупноалевритовой фракции 0,1—0,05 *мм* (%)
1—>20%; *2*—10—20; *3*—<10

большой закальдерной части бассейна, где отобранных проб вполне достаточно для площадного картирования. Карты строились для следующих фракций: пелитовой (<0,01 *мм*), мелкоалевритовой (0,05—0,01 *мм*), крупноалевритовой (0,1—0,05 *мм*) и суммы песчаных фракций (>0,1 *мм*). Распределение на площади гравийно-галечного материала отдельно не изучалось, поскольку фракция >1 *мм* присутствует в изученных осадках, как правило, в виде ничтожной примеси. Исключением являются органогенно-обломочные пески, развитые в западной части закальдерного мелководья, где гравийная фракция представлена исключительно раковинным материалом и составляет в среднем 36,9% осадка.

Во всех внутрикальдерных осадках и глубоководных известково-глинистых илах за кальдерой частицы >1 *мм* представлены главным образом обломками пемзы и составляют в песках и крупных алевритах в среднем 7—8%, в остальных осадках не больше 2%.

Общей закономерностью распределения песчаного материала (фракции >0,1 *мм*) является постепенное уменьшение ее содержания с удалением от береговой линии Санторинских островов (рис. 8).

Максимальная концентрация крупнозернистых частиц (70—90%) наблюдается в районе мелководного подводного барьера в западной части Санторинского архипелага, где развиты преимущественно раковинные пески. Зона осадков с содержанием песчаной фракции 50—70% протягивается узкой полосой вдоль берегов и по краям подводного барьера, занимая самые мелководные участки морского дна. При удалении от островов содержание песчаной фракции в осадке постепенно убывает и в глубоководной зоне бассейна ниже 500 *м* редко превышает 10%.

Внутри кальдеры распределение песчаной фракции строго подчинено рельефу морского дна, минимальное содержание ее (10—30%) наблюдается в осадках внутрикальдерных впадин.

Максимум концентрации крупноалевритовой фракции смещен относительно береговой линии на глубины порядка 50—250 *м*. Зона максимальных концентраций крупного алеврита (>20%) образует кольцо вокруг внешнего края Санторинских островов, сменяя прибрежную полосу песчаных осадков, а также выполняет большую часть кальдеры между прибрежными песками и осадками впадин (рис. 9). В глубоководных известково-глинистых илах содержание крупноалевритовой фракции минимально (2—3%), она состоит в основном из органогенного детрита.

Максимальные количества мелкоалевритовой фракции (0,05—0,01 *мм*) внутри кальдеры наблюдаются в наиболее пониженных участках рельефа морского дна, а также в центральной части северо-западного канала, соединяющего кальдеру с открытым морем (рис. 10). В осадках этих участков содержание мелкоалевритовой фракции составляет 30—50%.

За пределами кальдеры содержание этой фракции постепенно растет от береговой линии к открытому морю, вновь несколько снижаясь в пелагических известково-глинистых осадках Критской котловины в среднем до 22,6% при 37% в мелкоалевритовых закальдерных илах.

Пелитовая фракция (<0,01 *мм*) в отложениях кальдеры не получила широкого распространения. Содержание ее в большинстве типов осадков, как правило, не превышает 20% (рис. 11). Исключением являются мелкоалевритовые илы северной, самой глубокой впадины, где содержание пелитовой фракции возрастает до 25—30%.

Максимальные концентрации пелита приурочены к глубоководным осадкам Критской впадины, фракция <0,01 *мм* составляет там больше 60%.

Изучение распределения фракций по площади позволило выявить четкую зависимость между преобладающим размером фракций и глубиной моря, а также формами рельефа морского дна.

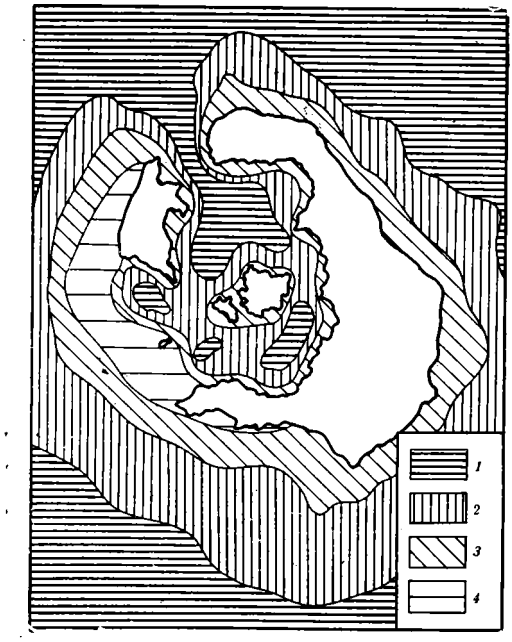


Рис. 10. Схематическая карта распределения мелкоалевритовой фракции 0,05—0,01 *мм* (%)
1—>30%; *2*—20—30; *3*—10—20; *4*—<10

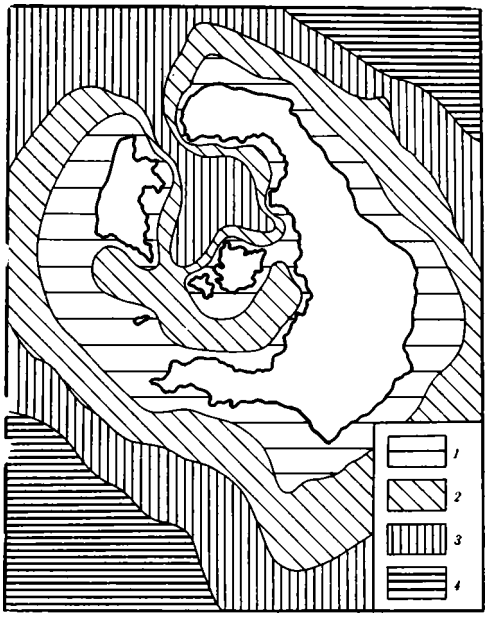


Рис. 11. Схематическая карта распределения пелитовой фракции <0,01 *мм* (%)
1<10%; *2*—10—20; *3*—20—30; *4*—>30

Процентное содержание фракций в различных типах осадков в Санторинской кальдере и на широкой обрамляющей ее площади Эгейского моря показано в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что распределение фракций и средний медианный диаметр в одних и тех же гранулометрических типах кальдерных и закальдерных отложений не одинаковы. Это особенно наглядно видно на гистограммах гранулометрического состава (рис. 12) и относится в первую очередь к грубозернистым осадкам — пескам и крупным алевритам.

Пески и крупные алевриты внутри кальдеры представляют собой плохо сортированные осадки, в которых трудно выделить ту или иную преобладающую фракцию. Они состоят практически целиком из вулканогенного материала — пирокластики и обломков островных пород, сортировка и механическая дифференциация которых очень плохая. К этому же типу отложений мы отнесли закальдерные песчаные осадки узкой пляжной полосы с южной и восточной стороны острова Тира, образцы которых имеют сходный с внутрикальдерными механический и минералогический состав.

Закальдерные осадки западного мелководья имеют совершенно иной состав и генезис. Это органогенно-обломочные раковинные отложения — ракушечники, гистограммы которых имеют четкий максимум во фракции >1 *мм*. К группе песчаных осадков мы относим их условно, принимая во внимание их среднюю величину медианного диаметра, а не процентное содержание преобладающей фракции.

Отличительной чертой крупноалевритовых осадков за кальдерой по сравнению с крупными алевритами в кальдере является обычно низкое содержание там грубозернистых обломков, гистограммы имеют двух- или трехвершинный облик с максимумами в алеврите и мелком песке.

Мелкоалевритовые илы даже внутри кальдеры несколько различаются по механическому составу, что связано, как было показано выше, с различиями в морфологии морского дна кальдеры — размерами и глу-

Таблица 2

Гранулометрический состав (%) донных осадков центральной части Критского бассейна
(фракции, *мм*)

Тип осадка	В кальдере									За кальдерой								
	>1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,001	<0,001	Md	>1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,001	<0,001	Md
Пески	2,50	6,50	13,00	20,50	16,00	14,60	3,38	3,00	0,11	31,42	12,00	10,50	8,12	6,94	5,70	0,47	3,71	0,22
	11,50	7,00	20,50	26,26	21,50	22,50	6,50	6,50	0,14	44,50	16,49	24,93	11,50	8,90	9,84	2,54	5,01	0,70
	7,81	6,69	16,52	22,92	19,05	17,01	5,13	4,74	0,12	36,92	14,35	17,74	9,88	7,76	8,13	1,61	4,39	0,42
Крупные алевриты	1,00	1,50	5,00	7,55	13,00	23,50	1,50	0,50	0,052	1,00	0,50	1,50	11,00	12,00	15,50	3,50	4,50	0,048
	11,50	14,00	18,50	28,50	30,50	32,00	15,00	7,50	0,100	17,50	4,00	6,00	33,50	41,00	33,00	17,68	9,50	0,080
	7,24	7,58	12,66	14,26	20,72	26,83	6,88	3,36	0,078	8,16	1,39	3,54	18,07	27,16	24,32	9,86	7,50	0,059
Мелкоалевритовые илы (южная часть кальдеры)	0,07	0,13	2,29	7,70	17,50	34,46	6,79	3,54	0,025	0,07	0,02	0,04	2,78	4,04	22,53	18,34	9,09	0,011
	1,04	2,50	7,74	14,48	33,04	41,21	15,50	10,00	0,050	5,04	3,40	3,87	34,86	15,68	49,36	36,27	18,48	0,035
	0,53	0,83	4,92	10,92	27,72	37,31	9,80	6,62	0,041	1,56	0,66	0,88	11,71	9,02	37,05	25,88	12,74	0,017
Мелкоалевритовые илы (северная часть кальдеры)	0,20	0,37	3,16	4,02	7,17	29,99	8,54	7,82	0,008									
	8,36	3,40	10,20	8,68	22,78	52,26	39,72	18,59	0,042									
	2,04	1,66	6,79	5,74	17,05	40,13	16,32	11,87	0,025									
Известково-глинистые илы										0	0,11	0,02	5,00	2,08	17,64	37,36	15,21	0,004
										2,00	1,87	6,50	20,91	3,89	27,90	48,59	20,35	0,006
										0,60	0,43	1,81	10,29	2,86	22,66	43,91	17,84	0,005

Примечание. Для каждой фракции приводится минимальное, максимальное и среднее содержание в осадках.

биной внутрикальдерных впадин. Для мелкоалевритовых илов южной, более мелководной части кальдеры, характерны трехвершинные гистограммы с нерезко выраженным максимумом во фракции 0,05—0,01 *мм* (рис. 12). Примесь крупноалевритовых и песчаных частиц там существенна, пелита — мала. Средний медианный диаметр равен 0,041 *мм*. В северной, более глубоководной впадине осадки сортированы лучше, на гистограммах четко обозначается мелкоалевритовый максимум, уменьшается примесь грубых частиц и возрастает примесь пелита. Средняя величина Md снижается до 0,025 *мм*.

За кальдерой мелкоалевритовые илы еще более тонкие (средний Md — 0,017 *мм*), типичные гистограммы одновершинные, с максимумом во фракции мелкого алеврита. По сравнению с мелкоалевритовыми

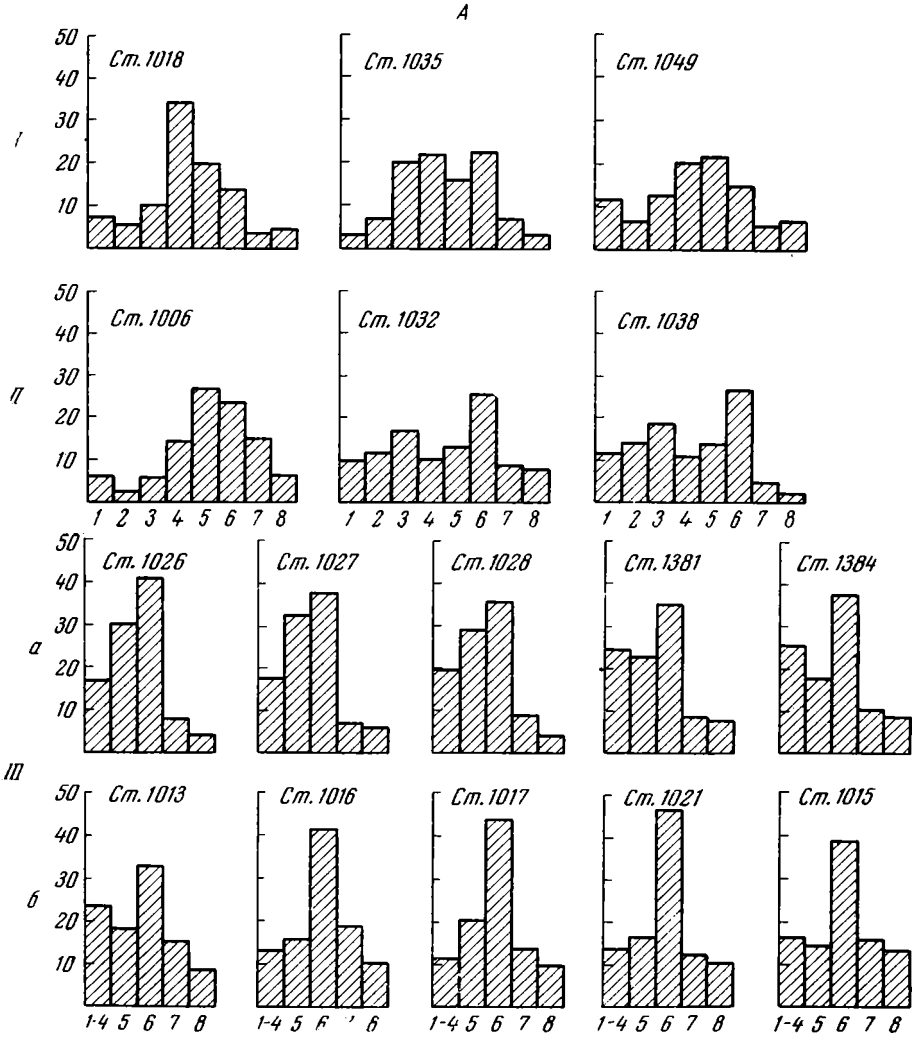


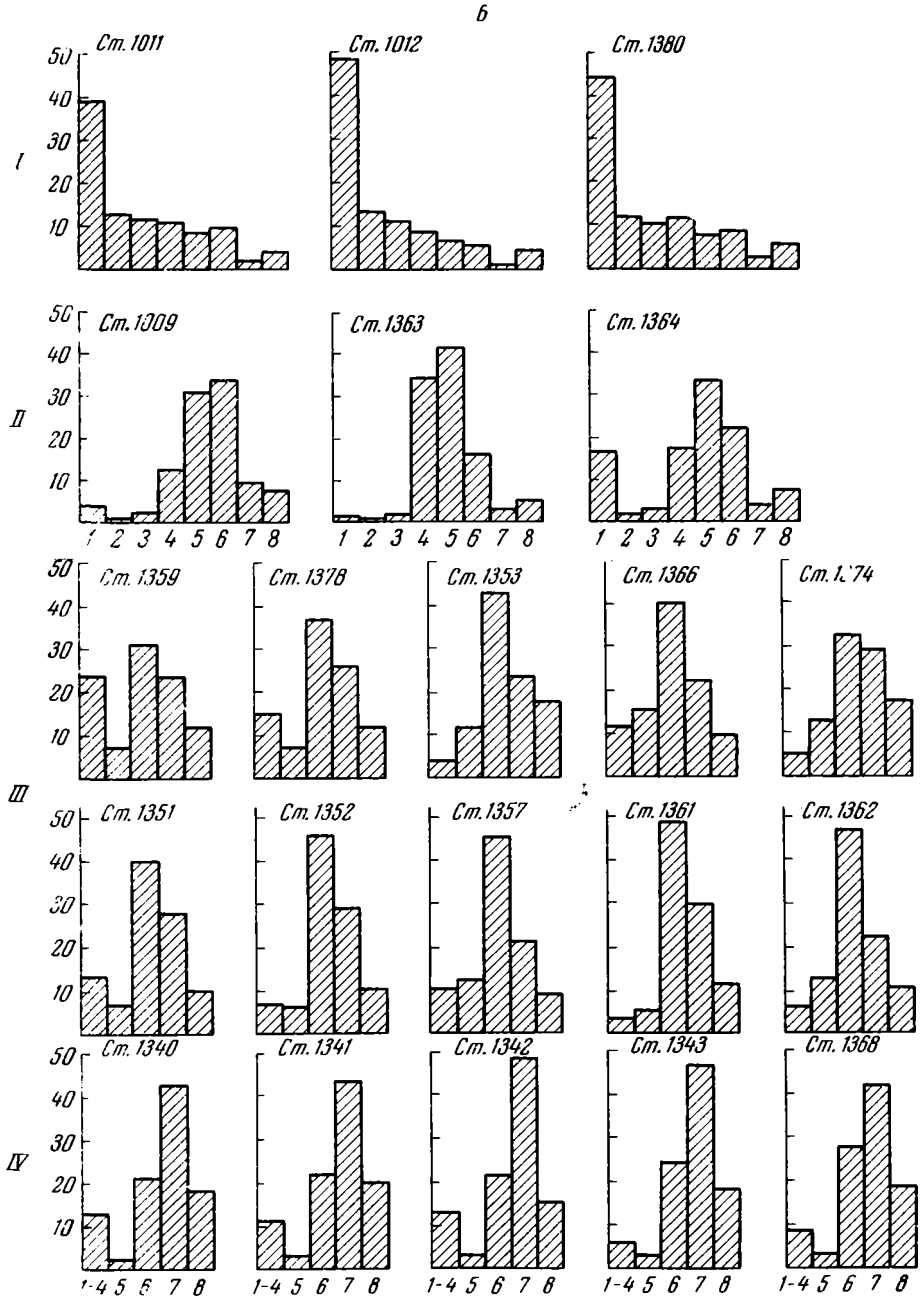
Рис. 12. Типичные гистограммы гранулометрического состава осадков (А — в кальдере, Б — за кальдерой)

I — пески; II — крупные алевриты; III — мелкоалевритовые илы (*а* — в южной части кальдеры, *б* — в северной части кальдеры); IV— известково-глинистые илы

1—>1 *мм*; *2*—1—0,5 *мм*; *3*—0,5—0,25 *мм*; *4*—0,25—0,1 *мм*; *5*—0,1—0,05 *мм*; *6* — 0,05—0,01 *мм*; *7*—0.01—0,001 *мм*; *8*—<0,001 *мм*

илами в кальдере, заметно возрастает содержание пелитовой фракции.

Для глубоководных пелагических известково-глинистых илов также характерны одновершинные гистограммы, но максимум смещается в пелитовую часть гранулометрического спектра. Осадки этого типа характеризуются максимальным содержанием субколлоидной фракции $<0{,}001$ *мм* (в среднем около 18%). Относительно высокое содержание мелкоалевритовых частиц объясняется присутствием примеси пеплового материала, а органогенный материал и редкие, заносимые сюда течения-



ми крупные кусочки пемзы дают относительно повышенные концентрации частиц $>0{,}1$ *мм*.

Отличия гранулометрического профиля одних и тех же типов осадков в кальдере и вне ее тесно связаны с их вещественным составом и генезисом. Все типы отложений на изученной части моря формируются под влиянием тесно переплетающихся между собой процессов вулканогенного, биогенного, терригенного и хемогенного осадкообразования. Конкретное соотношение каждого из этих факторов влияет на гранулометрический профиль илов. Большинство внутрикальдерных осадков характеризуется плохой сортировкой осадочного материала и многовершинностью или двувершинностью гранулометрического профиля, что, как известно, является характерной особенностью гранулометрии отложений, развитых в вулканически активных областях (Мурдмаа, 1961; Neeb, 1943).

СОСТАВ ГРУБООБЛОМОЧНОГО МАТЕРИАЛА И ПЕСЧАНО-АЛЕВРИТОВЫХ ФРАКЦИЙ

При рассмотрении особенностей гранулометрического состава осадков было отмечено, что во всех без исключения типах отложений наблюдается примесь грубообломочного материала размером >1 *мм*, количество которой в разных типах существенно различно. Состав этого материала на всех участках моря довольно близок, набор компонентов невелик, различны лишь количественные соотношения этих компонентов.

Грубообломочный материал осадков можно разделить на органогенную и вулканогенную части. Наиболее характерной составляющей вулканогенной части являются обломки пемзы. Они встречаются повсюду — от грубозернистых прибрежных осадков до пелагических глубоководных известково-глинистых илов, куда кусочки пемзы заносятся благодаря ее большой плавучести, связанной с очень низким удельным весом. В прибрежных осадках, наряду с пемзой присутствуют также обломки слагающих острова андезито-дацитов, примесь которых с удалением от берегов быстро сокращается и в мелкозернистых осадках они отсутствуют. Петрографическое описание и химический состав пемзы и андезито-дацита приведены в главе второй.

Состав органогенной части грубообломочного материала более разнообразен. В ней встречаются иногда целые экземпляры, а обычно — обломки раковин пелеципод, птеропод, обломки веточек кораллов, створки остракод и трудно определяемый раковинный детрит. Соотношение вулканогенных и биогенных компонентов в разных осадках различно и значительно варьирует от образца к образцу. В грубообломочной фракции внутрикальдерных осадков содержание раковин и их обломков минимально.

Состав песчаного материала близок грубообломочному (псефитовому). Основные отличия касаются видового состава органогенной части песчаных фракций кальдерных и закальдерных илов. В закальдерных глубоководных илах преобладают планктонные фораминиферы, среди которых Н. В. Беляевой определены: *Globigerina, Globigerinella, Globigerinoides, Orbulina*. Бентосные формы в пелагических известково-глинистых илах отсутствуют, либо встречаются в виде единичных экземпляров (отмечена *Ammolagena*). В подчиненном количестве, главным образом среди крупнопесчаных частиц, присутствуют обломки пелеципод, птеропод, остракод, иглы ежей.

Внутри кальдеры, а также в прибрежных закальдерных участках моря состав органогенной части песчаных фракций меняется. Согласно опре-

делениям Н. В. Беляевой, планктонные фораминиферы представлены немногочисленными раковинками родов *Orbulina, Globigerinella, Globigerina* и *Globigerinoides*. Преобладают же бентосные известковые фораминиферы, представленные родами: р. *Pyrgo,* р. *Globobulimina,* р. *Spiroloculina, Nodosaria, Uvigerina, Alliatinella, Stomatorbina, Cornuspira, Melonis, Robulus, Cibicides, Hoeglindina.*

Наряду с известковыми появляются кремневые формы: р. *Discamina,* р. *Saccorhitza,* р. *Saracenaria,* р. *Gaudryina,* р. *Silicosigmoilina,* р. *Halpophragmoides.* Кроме фораминифер, присутствуют также обломки пелеципод, остракод, веточек кораллов, количество которых в осадках внутри кальдеры невелико.

Среди вулканогенных частиц ведущее место принадлежит обломкам андезито-дацитов, в мелкопесчаной фракции появляются отдельные минералы, входящие в состав пород в виде вкрапленников. Это полевые шпаты и в меньшем количестве пироксены — авгит, гиперстен — и магнетит. Полевые шпаты представлены плагиоклазами, среди которых широко развиты зональные кристаллы.

Характерной особенностью развитого в осадках гиперстена являются часто наблюдаемые отклонения угла погасания от прямого на 5—10%. В. Н. Лодочников косое угасание гиперстенов объясняет субмикроскопическим (криптопертитовым) срастанием их с моноклинными пироксенами. Остальные константы точно соответствуют типичному гиперстену — минерал двуосный, отрицательный, желтовато- или буровато-зеленого цвета, с ясным характерным плеохроизмом: по Ng светло-зеленый, по Np — розоватый, желтовато-бурый, красный.

В группу авгита, помимо типичного минерала с обычными для авгита константами, включена группа моноклинных пироксенов — так называемых энстатит-авгитов или пижонитов, отличающихся малым углом оптических осей и углом погасания, меняющимся от 25 до 35—40°. Наблюдаются двойниковые срастания моноклинных и ромбических пироксенов.

Среди рудных минералов резко преобладает магнетит, часто встречающийся в виде хорошо ограненных октаэдров, в подчиненных количествах отмечены лимонит и гематит.

В закальдерных илах состав неорганической части тот же, что особенно хорошо видно после растворения в соляной кислоте всех карбонатных организмов.

Соотношение пеплового и биогенного материала в песчаных фракциях осадков различно — с удалением от островного кольца происходит постепенное возрастание доли органогенных компонентов.

Алевритовая фракция имеет более разнообразный состав. В органогенной части наряду с известковыми раковинами развиты остатки кремневых организмов, главным образом диатомовых водорослей и кремневых губок (спикулы). Последние концентрируются, как правило, во фракции мелкого алеврита. Количественные соотношения кремневых и известковых организмов в осадках неодинаковы. В кальдере диатомовые и спикулы губок составляют 30—50% всей органогенной части осадка, в закальдерных илах господствуют известковые формы, кремневые организмы составляют 4, максимум 8% биогенных компонентов. Соотношение минеральной и органогенной составных частей в осадках кальдеры и вне ее существенно неодинаково. Внутри кальдеры преобладает пирокластический материал, составляющий 85—95% алевритовой фракции. С удалением от островного кольца содержание органогенного материала постепенно растет, и в алевритовой фракции глубоководных известково-глинистых илов он играет ведущую роль, составляя около 60% фракции. Преобладающей формой являются фораминиферы, представленные более мелкими экземплярами тех же родов, что и в песчаных фракциях

осадков, они составляют 60—70% всех известковых организмов. Наряду с фораминиферами развит трудноопределимый раковинный детрит, много обломков игл ежей. Панцири диатомовых составляют около 5%.

Минеральная часть алевритовой фракции также более разнообразна по сравнению с песчаной. В легкой подфракции наряду с обломками пород, количество которых заметно сокращается, широкое развитие приобретают обломки разноокрашенного вулканического стекла — бесцветного, желтого, бурого, а также кристаллы полевых шпатов. Частицы вулканического стекла имеют, как правило, вытянутую флюидальную текстуру; показатели преломления стекла — 1,504—1,507.

Соотношение обломков пород, вулканического стекла и полевых шпатов непостоянно. С удалением от Санторинского островного кольца увеличивается содержание стекла и соответственно сокращается количество полевых шпатов и особенно обломков пород.

Количественные соотношения отдельных компонентов в легкой подфракции устанавливались как путем подсчета зерен в иммерсионных препаратах, так и прямым отделением вулканического стекла от полевых шпатов и обломков пород в жидкости с удельным весом 2,52. Все вулканическое стекло попадает во фракцию легче 2,52 и составляет в среднем 20—30% минеральной части алевритовой фракции в осадках кальдеры и 50—60% в закальдерных илах.

Тяжелые минералы с удельным весом >2,9 также распределены по площади бассейна неравномерно. Во внутрикальдерных алевритах они составляют 3—7% алевритовой фракции, в этой же фракции песков — 10—15%.

Набор тяжелых минералов очень прост. Это пироксены — авгит и гиперстен — и рудные минералы, в основном магнетит. Количественные соотношения минералов в осадках кальдеры очень близкие: авгит составляет 50—60%, гиперстен — 15—25%, рудные — 25—30%.

Как правило, тяжелая фракция внутрикальдерных илов целиком состоит из этих минералов. В некоторых пробах в виде единичных зерен присутствуют другие тяжелые минералы, среди которых чаще других отмечены зерна обыкновенной и базальтической роговой обманки и глаукофана. Глаукофан — натриевая роговая обманка — имеет характерную синюю окраску и четкий плеохроизм (по Ng — синий, по Np — красновато-фиолетовый или бесцветный). Минерал двуосный, отрицательный, с углом погасания 4—6°. В единичных пробах отмечены по одному-два зерна рутила, граната и апатита.

В закальдерных осадках с удалением от Санторинских островов содержание тяжелых минералов постепенно уменьшается и в глубоководных известково-глинистых илах обычно не превышает 1%. Основной состав тяжелой фракции тот же, что и в осадках кальдеры. Это — авгит, гиперстен и рудные минералы. Однако, кроме этих ведущих компонентов, составляющих в сумме 80—85%, в качестве примеси присутствует широкий набор акцессорных минералов — роговая обманка обыкновенная и базальтическая, апатит, циркон, эпидот, рутил, брукит, анатаз, сфен, гранат, турмалин, ставролит, кианит, глаукофан. Источником этих минералов являются не вулканические породы Санторина а, по-видимому, породы материковой суши и близлежащих островов.

Наряду с вулканогенными и биогенными компонентами в алевритовой фракции встречаются скопления мелких кристалликов хемогенного кальцита, количество которых в кальдере минимально (1—2%), к центральным частям бассейна постепенно возрастает до 10—14%.

Для того чтобы составить более четкое представление о характере изменения состава осадков с удалением от вулканической зоны в табл. 3 приведены цифры средних содержаний основных компонентов в крупноалевритовой фракции осадков внутри кальдеры и за ее пределами.

Таблица 3

Основные компоненты (%) крупноалевритовой фракции осадков
(0,1—0,05 *мм*)

Компонент	Внутри кальдеры			За кальдерой		
	Мин.	Макс.	Среднее из 25 обр.	Мин.	Макс.	Среднее из 16 обр.
Обломки вулканогенных пород	28	58	42	6	37	20
Вулканическое стекло	15	43	20	31	68	50
Полевые шпаты	10	25	14	2	15	9
Пироксены	3	7	4	1	3	2
Рудные минералы	1	4	3	1	3	2
Кремневые организмы	2	7	4	Сл.	5	2,5
Известковые организмы	5	10	6	15	66	42
Хемогенные карбонаты	1	3	2	1	14	10

Из табл. 3 видно, что с удалением от островов растет содержание вулканического стекла, т. е. непосредственно пеплозых частиц, сокращается количество обломков пород и отдельных их компонентов — полевых шпатов и тяжелых минералов; существенно возрастает роль известковых организмов, среди которых широко развиты фораминиферы, относительно падает содержание кремнистых остатков, количество хемогенных карбонатов увеличивается.

В заключение следует отметить, что в целом состав гравийного материала и песчано-алевритовых фракций изученных осадков довольно однообразен. Набор слагающих их компонентов невелик, количественные соотношения их определяются глубиной моря и удаленностью от Санторинской вулканической зоны. Определяющими факторами формирования крупнозернистой части гранулометрического спектра осадков являются вулканическая деятельность и биогенные процессы. Степень влияния этих процессов на формирование осадков в различных участках моря различна.

СОСТАВ ПЕЛИТОВОЙ ФРАКЦИИ ОСАДКОВ

Пелитовая фракция — важная составная часть осадка, поскольку от ее количества и состава зависит содержание в осадках многих элементов.

Осадки Санторинской вулканической зоны в целом характеризуются невысоким содержанием пелитовой фракции. Количество ее в мелкоалевритовых илах составляет 20—25%, достигая максимума — 30—40% в осадках северной внутрикальдерной впадины.

Субколлоидная фракция $<0{,}001$ *мм* в осадках кальдеры содержится в количестве 5—10%, максимум 15—17% в мелкоалевритовых илах северной впадины.

За кальдерой роль пелитовой фракции возрастает, мелкоалевритовые илы содержат 25—55% частиц $<0{,}01$ *мм*, в том числе 9—18% субколлоидной фракции; в глубоководных известково-глинистых илах пелит является основной составной частью осадка, находясь там в количестве 60%, фракция $<0{,}001$ *мм* составляет 15—20%.

Частицы размером 0,01—0,001 *мм* изучались главным образом под микроскопом. При осмотре иммерсионных препаратов оказалось, что состав этой фракции внутри кальдеры близок к составу мелкоалевритового материала. Преобладающей составной частью являются частички вулканического стекла и биогенный опал, главным образом в виде

Таблица 4

Рентгенографическая характеристика субколлоидной фракции (<0,001 *мм*) современных осадков центральной части Критского бассейна

В кальдере								За кальдерэй											
Ст. 1016				Ст. 1032				Ст. 1340				Ст. 1341				Ст. 1344			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	10,2	5	10,0	—	—	0,5	14,4	3	17,3	—	—	3	17,9	—	—	5	17,9	—	—
1	7,2	0,5	7,2	1	10,1	3	10,1	2	14,2	3	13,8	1	14,4	4	14,1	2	14,0	4	13,9
	—	0,5	6,5	1	7,3		—	6	10,2	6	9,9	4	10,0	6	10,2	10	10,0	9	10,1
	—	0,5	4,99	0,5	6,5	0,5	6,4	5	7,2		—	3	7,0		—	9	7,1		—
2	4,52	3	4,48		—	0,5	5,7	3	5,01	4	5,0	1	5,0	3	5,0	2	5,0	4	5,1
0,5	4,29		—	0,5	5,1	0,5	5,1	2	4,76		—	0,5	4,70		—	1	4,8		—
2	4,01	3	4,06	1	4,52	3	4,48	1	4,51	2	4,51	2	4,50	1	4,55	2	4,5	4	4,5
1	3,74	2	3,77	0,5	4,29		—	1	4,25	2	4,25	2	4,25	1	4,28	3	4,24	2	4,29
1	3,57	0,5	3,54	3	4,09	5	4,06	4	3,58		—	3	3,54	0,5	3,53		—	1	3,79
5	3,34	5	3,35	1	3,80	3	3,76	5	3,35	5	3,34	5	3,34	5	3,36	5	3,55	1	3,53
10	3,19	10	3,20	0,5	3,55	1	3,47	1	3,19	1	3,21	1	3,19	2	3,21	10	3,34	10	3,34
0,5	3,03		3,04	3	3,36	3	3,34	1	3,00			1	2,98		—	2	3,21	3	3,24
0,5	2,92	1ш	—	10	3,22	10	3,21	1	2,82		—	1	2,85		—	1	3,02	1	3,03
0,5	2,82		2,83		3,04	1	3,01	1	2,59	1	2,59	3	2,57	1	2,50		—	0,5	2,87
	—	0,5	2,69	1ш	—	1	2,93	1	2,382	1	2,403	1	2,451		—	3	2,57	1	2,60
1—0,5ш	2,58	1	2,60		2,84	1	2,83	0,5	2,124		—	1	2,377		—		—	1	2,514
	2,49	2	2,51	0,5	2,71	0,5	2,69	2	1,983	1	1,979	0,5	2,128		—	0,5	2,446		—
0,5	2,378	0,5	2,383	1	2,60	0,5	2,60	1	1,818	0,5	1,812	2	1,983	1	1,997		—	0,5	2,383
0,5	2,266	0,5	2,294	1	2,52	2	2,491	2	1,654	1	1,659	1	1,812	1	1,818	0,5	2,377		—
	—	0,5	2,208	0,5	2,474		—	0,5	1,544		—	1—2	1,650	2ш	1,665	—	—	1	2,888
1	2,120	1	2,128	0,5	2,388	0,5	2,388	0,5	1,497		—	1	1,537		—	1	2,123	1	2,120
1	2,004	1	2,001	0,5	2,294	0,5	2,294					2	1,497		—	2	1,989	2	2,007
	—	1	1,836	0,5	2,203	0,5	2,186					0,5	1,448			1	1,809	1	1,818
	—	1	1,708	1	2,144	1	2,120										—	2	1,663
	—	0,5	1,619	1	2,008	0,5	2,022									1	1,647		—
	—	0,5	1,547		—	0,5	1,960										—	1	1,545
1	1,501	1	1,504	0,5	1,936		—									0,5	1,535		—

Таблица 4 (окончание)

В кальдере								За кальдерой											
Ст. 1016				Ст. 1032				Ст. 1340				Ст. 1341				Ст. 1344			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
	—	0,5	1,456		—	1	1,908											1	1,508
	—	1	1,381	1—0,5	1,841		—									0,5	1,497	0,5	1,448
	—	0,5	1,348		—	0,5	1.813										—	1	1,373
	—	1	1,298	0,5	1,780	0,5	1,775									0,5	1,372		—
	—	1	1,254		—	0,5	1,733									0,5	1,335	0,5	1,317
				0,5	1,713	0,5	1,704												
—				0,5	1,666		—												
				0,5	1,617	1	1,603												
				0,5	1,545	0,5	1,539												
				2	1,501	1ш	1,513												
							1,4813												
				0,5	1,458	0,5	1,4499												
				1	1,3801														
				0,5	1,3498														
				1	1,2968														
				0,5	1,2526														

Примечание. Для каждой станции в левой графе приводятся данные для ориентированного препарата, насыщенного глицерином, а в правой — для ориентированного препарата, прокаленного при t=550° С.

обломков тонких спикул, губок реже в виде кусочков створок диатомей. Широко развиты также мелкие кристаллики полевых шпатов. Тонкие чешуйки глинистых минералов встречаются очень редко, примесь их незначительна. В закальдерных осадках во фракции 0,01—0,001 *мм*, кроме вулканического стекла, кремневых организмов и полевых шпатов, широко развиты удлиненные чешуйки и тонкие иголочки гидрослюд. В проходящем свете частицы серые или зеленоватые, в скрещенных николях наиболее крупные из них обладают яркими цветами интерференции, показатели преломления чешуек по Ng — 1,583—1,585, по Np — 1,568—1,570.

При исследовании субколлоидной фракции <0,001 *мм* применялся обычный комплекс методов: рентгеноструктурный анализ, оптическое, термическое, химическое исследование и изучение под электронным микроскопом.

Оказалось, что осадки вулканической зоны отличаются от осадков закальдерных участков моря, особенно его глубоководных частей, не только по количеству содержащихся там субколлоидных частиц, но и по их составу.

В основу диагностики минералов фракции <0,001 *мм* были положены данные рентгеноструктурных исследований. Рентгеноструктурный анализ был выполнен в лаборатории ГИНа на аппарате с трубкой с кобальтовым анодом при напряжении 45 *кв* и силе тока в 10 *ма*, время экспозиции 3 часа. Съемка проводилась как для необработанных образцов, так и для ориентированных препаратов, прошедших предварительную обработку — нагревание до 550° С и насыщение глицерином. Всего было снято 15 образцов коллоидных фракций, из них пять образцов внутрикальдерных осадков и 10 мелкоалевритовых и известково-глинистых илов закальдерных участков моря.

Все полученные рентгенограммы отчетливо делятся на два типа. Первый характерен для фракции <0,001 *мм* внутрикальдерных осадков, второй — закальдерных илов. В табл. 4 приводятся расчетные данные рентгенограмм этих двух типов.

По рентгеноструктурным данным, основным компонентом коллоидной фракции внутрикальдерных илов являются полевые шпаты. Забегая вперед, можно сказать, что с помощью других методов в этих илах наряду с полевыми шпатами удалось установить широкое развитие вулканического стекла, которое, естественно, на рентгенограммах не фиксируется, давая лишь общий, характерный для всех аморфных веществ, фон. Таким образом, главной составной частью коллоидной фракции внутрикальдерных илов является тонкораздробленная пирокластика.

Глинистые минералы присутствуют в осадке в виде примеси и представлены главным образом диоктаэдрической гидрослюдой, которая фиксируется на рентгенограммах по слабым базальным рефлексам 001 и 002. Очень слабые рефлексы 7,2 и 3,5 *кХ* свидетельствуют о возможном присутствии каолинитоподобного минерала. Анализ рентгенограмм фракции <0,001 *мм* закальдерных осадков показывает, что преобладающим компонентом там является диоктаэдрическая гидрослюда, в очень небольшом количестве отмечены триоктаэдрический хлорит, каолинит и монтмориллонит, присутствие которого определяется только по базальному отражению 001—17,3 *кХ* для насыщенного глицерином образца. Примесь полевых шпатов мала.

Данные других видов исследований подтверждают отмеченные выше существенные различия в составе коллоидных фракций кальдерных и закальдерных илов.

Средний показатель преломления ориентированных агрегатов фракции <0,001 *мм* для осадков внутри кальдеры 1,515, для закальдерных илов 1,560—1,565. Высокое содержание вулканического стекла в осадках

кальдеры резко снижает показатель преломления их коллоидных фракций. В табл. 5 приведены результаты полного силикатного анализа фракции $<0{,}001$ *мм*.

Таблица 5

Химический состав субколлоидной фракции
($<0{,}001$ *мм*)

Компонент	В кальдере		За кальдерой	
	Обр. 1016	Обр. 1042	Обр. 1340	Обр. 1343
SiO_2	49,15	51,26	48,69	48,78
TiO_2	0,60	0,65	0,94	1,17
Al_2O_3	12,59	13,94	18,31	18,84
Fe_2O_3	10,32	6,74	7,22	6,28
FeO	1,86	2,28	1,46	1,57
MnO	0,18	0,08	0,06	0,06
CaO	1,58	2,09	1,76	1,88
MgO	2,61	2,39	4,43	3,51
Na_2O	1,40	2,12	0,42	0,55
K_2O	1,52	1,74	2,59	2,78
H_2O^+	10,66	9,71	8,33	9,42
H_2O^-	0,33	0,34	5,05	4,32
CO_2	0,06	0,58	—	—
P_2O_5	0,46	0,48	0,11	0,16
Летучие по п. п. п.	6,18	5,07	Не опр.	Не опр.

Основные отличия в составе высокодисперсной части осадков в кальдере и вне ее заключаются в разных величинах отношения $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$, в разном содержании Na_2O и K_2O и неодинаковом соотношении H_2O^+ и H_2O^-.

Отношение SiO_2 к Al_2O_3 в субколлоидной фракции внутрикальдерных осадков измеряется величинами 3,7—3,9, в закальдерных илах они снижаются до 2,5—2,6. Причина отличий заключается в разном минеральном составе фракций. Преобладание во фракции $<0{,}001$ *мм* закальдерных илов глинистых минералов — преимущественно диоктаэдрической гидрослюды — сказывается в относительно повышенном содержании K_2O и гигроскопической воды (H_2O^-) и сравнительно низких величинах отношения $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$. Большая примесь вулканического стекла и полевых шпатов в осадках кальдеры приводит к возрастанию отношения SiO_2 к Al_2O_3, увеличению содержания Na_2O и уменьшению K_2O.

Кривые нагревания тонких фракций отличаются слабовыраженными термическими эффектами, что особенно характерно для внутрикальдерных илов (рис. 13). Преобладание во фракции $<0{,}001$ *мм* тончайших обломочков термоинертных полевых шпатов и вулканического стекла делает кривые невыразительными, термические эффекты растянутыми.

Низкотемпературный пологий широкий слабовыраженный эффект на кривых внутрикальдерных осадков (рис. 13, I) может быть вызван потерей вулканическим стеклом воды.

На кривых нагревания тонких фракций закальдерных илов (рис. 13, II) термоэффекты, характерные для гидрослюд, выражены более четко. Первая термическая остановка при $t=100$—$110°$ связана с потерей адсорбционной воды. Второй эндопик, вызванный потерей кристаллизационной воды, имеет максимум при $t=560$—$570°$, величина его близка

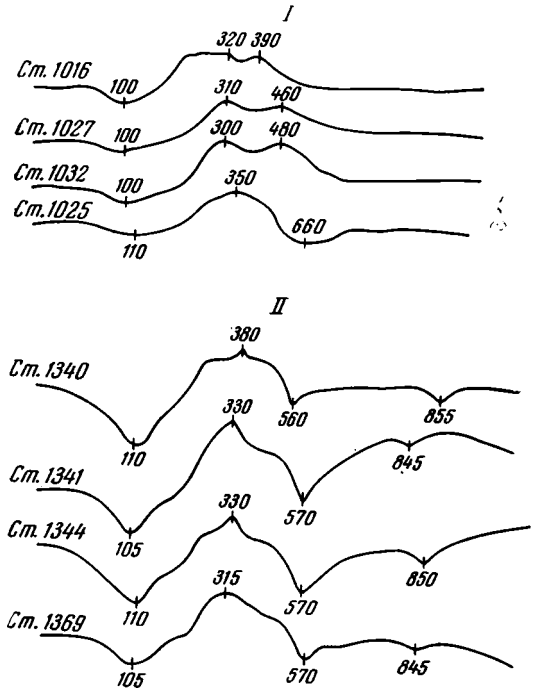


Рис. 13. Типичные термограммы субколлоидной фракции (<0,001 *мм*)
I — в кальдере, II — за кальдерой

или несколько меньше величины первого эндопика. Третья характерная для гидрослюд эндотермическая реакция в интервале 800—900° выражена у исследованных образцов очень слабо и происходит при $t = 845—855°$.

Просмотр фракций под электронным микроскопом также показал преобладание пластинок гидрослюды в закальдерных осадках. Пластинки, как правило, изометричны, часто с неровными зазубренными контурами, общий облик пластинок и морфология не оставляют сомнения в их обломочном генезисе. Во фракции <0,001 *мм* внутрикальдерных илов преобладают неправильные обломки вулканического стекла и полевых шпатов, последние иногда встречаются в виде четко ограненных кристаллов. Гидрослюда образует незначительную примесь.

В образцах кальдерных и закальдерных илов отмечены редкие частицы каолинита, галлуазита и хлорита. Кроме глинистых минералов, обломков вулканического стекла и полевых шпатов, субколлоидные фракции содержат редкие идиоморфные кристаллики кальцита, магнетита, обломки створок диатомей и спикул губок.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОСАДКАХ КАРБОНАТОВ

Известно, что физико-химическая обстановка вод Средиземного моря — температурный режим, высокая соленость и сравнительно высокие величины *pH* создают возможность не только биогенного извлечения карбонатов из морской воды, но и непосредственной химической его садки (Емельянов, 1965).

На карте (рис. 14) показано распределение в осадках суммарных количеств $CaCO_3$.

Преобладают на изученной площади известковые и сильно известковые илы. Небольшая зона минимальных концентраций $CaCO_3$ расположена в непосредственной близости от вулканического очага, совпадая с территорией Санторинской кальдеры и неширокой полосой развития пляжных песков вдоль внешнего восточного края острова. Осадки этой зоны содержат $<10\%$ $CaCO_3$, т. е. практически бескарбонатны.

Вероятно, существуют две основные причины низкой карбонатности илов, развитых близ вулканического очага. С одной стороны,— это обильное поступление терригенного и пирокластического материала, а с другой — газово-гидротермальная деятельность вулкана.

По данным З. В. Пушкиной (1966), в верхних горизонтах воды бухт над фумарольными полями наблюдаются повышенные содержания HCO_3 (4—6, в единичных пробах до 8 *мг-экв/л*, при 2,7—2,8 *мг-экв/л* в окружающей морской воде). Это связано с поступлением в морскую воду больших количеств CO_2, которые переводят в двууглекислую форму средние карбонаты морской воды и растворяют взвешенный в воде кальцит, препятствуя не только хемогенной, но и биогенной садке карбонатов.

Слабоизвестковые осадки с содержанием $CaCO_3$ 10—30% наблюдаются в зоне развития крупных алевритов, окружающих островное кольцо; они захватывают также частично и мелкоалевритовые илы. От

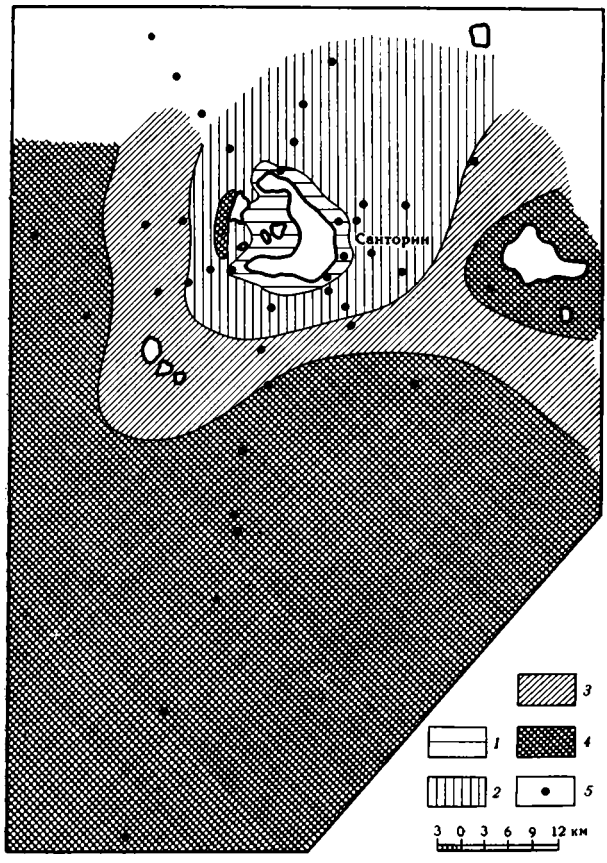


Рис. 14. Распределение $CaCO_3$ в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

1—<10%; 2—10—30; *3*—30—50; *4*—>50; *5*— места взятия проб

Санторинских островов к открытому морю карбонатность осадков постепенно растет, достигая максимума в глубоководных илах впадины Критского моря, где концентрация $CaCO_3$ составляет 50—60%. В этих осадках широким развитием пользуется известковый раковинный материал и в первую очередь планктонные фораминиферы, среди которых, по данным Н. В. Беляевой, преобладают *Globigerinella*, *Globigerinoides*, *Orbulina* и *Globigerina*. Наряду с фораминиферами в карбонатной части осадка встречаются многочисленные обломки птеропод и других моллюсков, иглы ежей и трудноопределимый раковинный детрит.

Высокая карбонатность пелагических илов связана не только с широким распространением известковых организмов, но и с большим содержанием там пелитоморфного кальцита биогенного и хемогенного происхождения. Хемогенный кальцит образует звездочки, сферолиты, а также многочисленные комочки и скопления мелких чистых кальцитовых кристаллов. В шлифах видно, что карбонатный материал распределяется в осадке неравномерно. Ядра крупных пелеципод выполнены чистым высокодисперсным кальцитом. Отмечены следы деятельности червей — участки перемешивания осадка и редкие копролиты.

Помимо глубоководных известково-глинистых осадков, очень высокой карбонатностью отличаются органогенно-раковинные пески, развитые на подводном барьере в западной части Санторинского архипелага и вокруг острова Анафи. Содержание карбонатов там составляет 50—70%, в отдельных пробах — до 90%. Наибольшим распространением пользуются остатки раковин моллюсков, встречаются также иглы морских ежей, мшанки, обломки ветвистых кораллов, фораминиферы, среди которых преобладают бентосные формы.

Химический анализ известковистых осадков (табл. 6) показал, что как органогенные, так и пелитоморфные карбонаты в подавляющей

Таблица 6

Химический состав карбонатных осадков

Компонент	Раковинные пески				Известково-глинистые илы		
	Ст. 1011	Ст. 1012	Ст. 1380	Ст. 1360	Ст. 1340	Ст. 1344	Ст. 1377
М. н. о.	33,20	34,48	16,29	4,44	29,18	22,94	26,16
Al_2O_3	1,28	1,78	1,68	1,61	0,07	0,58	1,26
Fe_2O_3			0,47	0,25	0,98	1,00	0,37
FeO	Не опр.	Не опр.	0,14	0,07	0,29	0,29	0,22
MnO	» »	» »	Нет	Нет	0,06	0,06	0,09
CaO	30,29	27,99	39,94	47,93	29,52	32,85	31,32
MgO	2,55	3,32	2,71	1,56	3,54	4,06	3,88
P_2O_5	Не опр.	Не опр.	0,05	0,05	0,09	0,09	0,09
CO_2	25,40	23,84	33,25	39,34	24,78	28,22	26,80
NaCl	Не опр.	Не опр.	2,34	1,15	2,36	Не опр.	2,34
SO_3	» »	» »	0,63	0,68	0,49	» »	0,48
$CaSO_4$	Не опр.	Не опр.	1,07	1,16	0,83	0,85	0,83
$Ca_3(PO_4)_2$	» »	» »	0,10	0,11	0,20	0,20	0,20
$CaCO_3$	54,07	49,96	70,49	84,69	51,88	57,80	55,15
$MgCO_3$	5,33	6,94	4,33	3,26	5,12	5,38	4,37
MgO	1,07	1,61	0,64	—	1,09	1,49	1,62
Кальцит	47,75	41,72	65,35	80,82	45,80	51,52	49,96
Доломит	11,65	15,18	9,47	7,13	11,20	11,76	9,56
Доломитность карбонатов (%)	19,61	23,16	12,66	8,12	19,65	18,61	16,06

массе представлены кальцитом. Наряду с кальцитом все образцы содержат существенную примесь доломита. Степень доломитизации карбонатов колеблется от 8,12 до 23,16%. Термограммы органогенных осадков (ст. 1011) и известково-глинистых илов (ст. 1340, 1377) имеют сходный характер (рис. 15). На всех кривых имеется четкий характерный для кальцита эндотермический пик при $t=830—860°$. Предшествующая ему эндотермическая реакция при $t=710—730°$ связана с присутствием в образцах доломита.

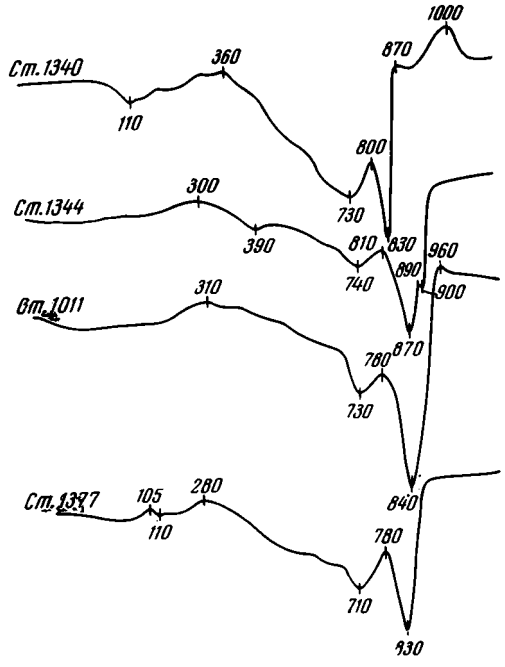


Рис. 15. Кривые нагревания карбонатных осадков

Из изложенного видно, что распределение карбонатов на изученной площади довольно сложное. Содержание их в осадках определяется соотношением интенсивности биогенной экстракции и хемогенной садки с количеством пирокластики и терригенного материала. Дополнительным осложняющим фактором является газово-гидротермальная вулканическая деятельность вулкана Санторин, поставляющая в воды кальдеры большие количества CO_2 и препятствующая садке карбонатов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И АУТИГЕННОЙ SiO_2

В поверхностном слое изученных осадков концентрация органического вещества колеблется в широких пределах от 0 до 3,5%. Максимально обогащены $C_{орг.}$ раковинные пески, развитые в мелководных закальдерных участках моря; глубоководные известково-глинистые илы и железорудные осадки внутрикальдерных околоостровных лагун, где отмечены самые высокие содержания органического вещества — 1,21—3,50%. Раковинные пески содержат 1,17 — 1,37% $C_{орг.}$, а известково-глинистые илы — 0,92—1,59%.

Концентрация $C_{орг.}$ в других типах осадков, как правило, не превышает 1%, причем распределено оно неравномерно. Даже в пределах одного и того же гранулометрического типа наблюдаются существенные

колебания в содержании $C_{орг.}$. Это связано с тем, что в илах имеется органическое вещество различного происхождения—обрывки крупных водорослей, ткани морских организмов, диатомовый планктон, бактерии. Роль различных источников $C_{орг.}$ в разных осадках не одинакова. Так, для прибрежных, особенно рудных осадков основным поставщиком органического вещества служат крупные водоросли, для глубоководных илов — диатомовый планктон.

Вопрос о содержании и формах нахождения в изученных осадках аморфного кремнезема представляет большой интерес в связи с существованием в кальдере гидротермальных источников, поставляющих в морскую воду большие количества SiO_2.

Анализ различных типов осадков, в том числе рудных, позволил установить широкое развитие в них организмов с кремневым скелетом, среди которых наибольшее значение имеют диатомовые водоросли. Кроме диатомовых, отмечены радиолярии и спикулы губок, наиболее часто встречающиеся в мелкоалевритовой фракции внутрикальдерных осадков. Определить точное содержание аморфного кремнезема биогенного происхождения в интересующих нас осадках, к сожалению, невозможно, поскольку в содовую вытяжку вместе с биогенным кремнеземом переходит SiO_2 из вулканического стекла основной массы андезито-дацитов и свежих пепловых частиц. Это подтверждается анализом образцов чистого вулканического стекла и богатого стеклом андезито-дацита, при исследовании которых в содовые вытяжки переходят значительные количества кремневой кислоты. Ориентировочную оценку содержания в осадках аутигенной SiO_2 можно дать по количеству ее в первых двух вытяжках. Эти цифры, полученные для 12 образцов внутрикальдерных осадков, колеблются в пределах 4,14—4,86% .

Основная часть кремневых организмов концентрируется в алевритовых фракциях и прежде всего во фракции мелкого алеврита. Туда попадают целые панцири диатомовых, почти все радиолярии и бо́льшая часть спикул губок. Обломки спикул и створок диатомовых развиты во фракции грубого пелита (0,01—0,001 *мм*) и даже среди субколлоидных частиц.

ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОСАДКОВ

Детальное минералогическое изучение осадков — в шлифах и иммерсионных препаратах — позволило установить совершенно четкие признаки происходящих в илу процессов постседиментационных изменений даже в самом верхнем слое современных осадков. Один из наиболее характерных примеров вторичных изменений — хлоритизация пепловых частиц. Степень изменения осадков в целом незначительна и в разных участках моря различна. Наиболее отчетливо хлоритизация развита в осадках внутри кальдеры. Это проявляется прежде всего в заполнении некоторой части газовых пустот в обломках пемзы и пирокластических частицах вулканического стекла светло-зеленым чаще всего изотропным веществом, имеющим значительно больший, чем у вулканического стекла, показатель преломления порядка 1,540—1,545. Границы светло-зеленого вещества со стеклом всегда отчетливые. Пепловые частицы обладают ярко выраженной полосчатостью благодаря заполнению удлиненных узких пустот зеленым веществом (см. табл. I в конце текста). В отдельных образцах в шлифах можно наблюдать начальные продукты раскристаллизации первично аморфного вещества. Отдельные участки удлиненных пустот в вулканическом стекле выполнены микрочешуйчатыми агрегатами или мелкими игольчатыми кристалликами с характерным для хлоритов двупреломлением и слабовыраженным плеохроизмом.

Выполнения газовых пустот в частицах вулканического стекла и пемзы не являются единственным примером постседиментационных изменений осадка. Участки стекловатой основной массы обломков пород также часто замещаются изотропным хлоритоподобным веществом, местами раскристаллизованным в мелкочешуйчатый агрегат низкодвупреломляющих минералов. Отдельные неправильные пятна зеленого коломорфного, обычно изотропного или слабо раскристаллизованного вещества наблюдаются и в тонкозернистой основной массе осадков, создавая картину пестрой неравномерной пятнистой окраски. Изредка встречаются частично хлоритизированные кристаллы полевых шпатов (см. табл. I в конце текста).

При изучении процессов преобразования осадков естественно возникает вопрос о минералогической природе новообразований. Изотропность или слабая раскристаллизованность широко развитого в осадке вещества не позволяет рассматривать его в качестве какого-либо конкретного хлоритового минерала, имеющего определенный состав и структуру. По-видимому, вещество, о котором идет речь, представляет собой гелеобразные продукты, близкие по составу палагониту или хлорофеиту, которые при раскристаллизации переходят в хлорит.

Важно отметить, что интенсивность процесса хлоритизации в осадках разных участков моря неодинакова. Отложения внутри кальдеры отличаются несколько более широким развитием хлоритоподобных новообразований по сравнению с закальдерными илами.

По-видимому, это не случайно. Активное минералообразование на самых ранних стадиях существования осадка в замкнутом внутрикальдерном участке моря связано, вероятно, с необычно высоким содержанием в поверхностных и иловых водах таких элементов, как кремнезем и подвижное железо, основным источником которых являются гидротермы. Кроме вулканогенного привноса, дополнительным источником кремнезема служат легкорастворимые кремнийсодержащие организмы и вулканическое стекло, поставляющее не только кремнезем, но и необходимый для образования хлорита алюминий.

В отдельных образцах встречены мелкие новообразованные шарики пирита, приуроченные обычно либо к внутренним полостям раковины (см. табл. I в конце текста), либо расположенные рядом с раковинами или их обломками. Пирит развит локально, в местах, где создается благоприятная для его образования микросреда.

Из работ Н. М. Страхова известно, что пиритное железо может появляться в осадке с очень низким содержанием $C_{орг.}$ порядка 0,1—0,2%, при этом пирит может ассоциироваться с гидроокислами и силикатами железа. На ход образования аутигенных железистых минералов влияет величина отношения реакционноспособного железа к органическому веществу. Большие величины этого отношения благоприятны для образования хлоритов (Страхов, Залманзон, 1955). В нашем случае илы отличаются высоким содержанием легкоподвижного железа и низкими концентрациями $C_{орг.}$. Это обстоятельство, а также широкое развитие таких неустойчивых силикатов и алюмосиликатов, как кремневые организмы, вулканическое стекло, полевые шпаты, способствуют интенсивной хлоритизации осадков на самых ранних стадиях диагенеза.

Еще одним примером постседиментационных изменений являются процессы преобразования в осадках аморфного кремнезема. Уже отмечалось, что в изученных отложениях широким развитием пользуются остатки кремнийсодержащих организмов — диатомовых, спикул губок, радиолярий. Наряду с биогенной формой концентрации кремнезема в илах присутствуют редкие мелкие комочки опала. Изучение шлифов показало, что даже в самом верхнем слое начинают растворяться отдельные экземпляры кремневых организмов — радиолярий, спикул губок,

в меньшей степени диатомовых. В карбонатных илах большая часть спикул замещена кальцитом. В слабокарбонатных внутрикальдерных осадках процесс замещения спикул кальцитом развит также достаточно широко. Известно, что из всех твердых фаз кремнезема легче и быстрее всего растворяются биогенные формы. Процессы растворения приводят к перераспределению в илах кремнезема и образованию комочков и сгустков опала, имеющего вторичное, диагенетическое происхождение. Часто новообразованные комочки опала располагаются около замещенных кальцитом кремневых организмов.

В заключение отметим, что минералогическое изучение донных осадков разных участков бассейна позволило выявить заметное влияние вулканизма на ход и интенсивность процессов постседиментационных изменений осадков. Влияние это проявляется через газово-гидротермальную деятельность, за счет которой в замкнутую кальдеру поставляются большие порции железа и кремнезема, активно включающиеся в процессы аутигенного минералообразования. Возможно также интенсивность процессов повышается в результате дополнительного подогрева осадков, расположенных недалеко от вулканического очага.

РУДНЫЕ НАКОПЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА САНТОРИН, ИХ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС

ХАРАКТЕР ГАЗОВО-ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ВУЛКАНА САНТОРИН, СОСТАВ ГАЗОВ, ГИДРОТЕРМ И ВУЛКАНИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ

Известно, что поствулканическая стадия деятельности вулканов характеризуется выделением больших масс летучих компонентов в виде газов и паров.

Состав и характер различных эксгаляций подробно изучен С. И. Набоко, которая все эксгаляции подразделяет на две большие группы: 1) эксгаляции из магмы на поверхности и 2) эксгаляции из магмы на глубине.

В последнем случае вулканические газы, пройдя через толщу пород, выделяются в кратерах вулканов и на их склонах, в том числе и подводных (Набоко, 1959). Известно, что состав вулканических газов зависит от температуры эксгаляций, т. е. от стадии поствулканической деятельности, от времени, прошедшего после извержения. Начальный высокотемпературный этап поствулканической деятельности характеризуется выделением сложной многокомпонентной газовой смеси, характерным членом которой является хлористый водород. По данным Л. А. Башариной (1964), в эксгаляциях базальтовых и андезитовых лав камчатских вулканов на высокотемпературной стадии их деятельности были отмечены следующие летучие компоненты: HCl, H_2O, SO_2, SO_3, COS, H_2S, CO_2, CO, NH_3, H_2, CH_4, N_2, инертные газы, B, As, Br, I, а также труднолетучие петрогенные, рудные и микроэлементы. Эта высокотемпературная, или фумарольная, стадия характеризуется температурами порядка 200—500°.

При понижении температуры газовых струй состав их становится более однообразным, выделяются преимущественно сернистые газы — H_2S, SO_2, S и, наконец, при температурах ниже 100° С господствующим компонентом становится CO_2.

Вместе с газами в составе вулканических эксгаляций выносится большое количество макро- и микроэлементов, наибольшее разнообразие которых свойственно высокотемпературной стадии.

При выходе на поверхность газы охлаждаются, а слагающие их компоненты образуют возгоны, состав которых отражает состав вулканических эксгаляций.

В Санторинской вулканической зоне наземные газовые источники приурочены непосредственно к кратерам самых последних извержений, которые расположены в пределах острова Нео Камени. Там же нами были отобраны образцы вулканических возгонов. Самым распространенным минералом возгонов на Санторине является сера. Она осаждается у выхода газовых струй, образуя причудливой формы купола, гнезда, друзы и корочки на глыбах вулканических пород. Сера образует разного размера и формы кристаллы, очень хрупкие, обычно иголь-

чатые, чистого светло-желтого иногда янтарного цвета. У выходов наиболее мощных источников скопления серы достигают нескольких десятков сантиметров. Близ выходов газов, образующих серные возгоны, ощущается очень сильный, часто удушливый запах сернистого газа. Учитывая это, можно считать, что образование вулканогенной серы шло двумя путями. Во-первых, путем взаимодействия между собой вулканических газов и кислорода и окисления H_2S по реакциям: $2H_2S+SO_2=2H_2O+3S$ и $2H_2S+O_2=2H_2O+2S$. Другой путь образования серы — это непосредственное выпадение элементарной серы из содержащих серные пары газов при их охлаждении.

Сера, образовавшаяся при окислении H_2S, по классификации С. И. Набоко, называется реакционной, осажденная непосредственно из газов — сублимационной.

Помимо серы широко развиты скопления белых мелких игольчатых кристалликов и сахаровидных масс, минералогический и химический анализ которых показал преобладание там растворимых сульфатов Al, Na, Mg — алюмонатриевых квасцов. Образцы очень гигроскопичны, имеют характерный кислый вяжущий вкус. Другим распространенным минералом возгонов является гипс, который образует серые и зеленовато-серые налеты, более плотные чем квасцы, иногда ветвистой формы. Под микроскопом видно, что гипс образует характерные удлиненные кристаллы, бесцветные, с низкими цветами интерференции, показатель преломления кристаллов около 1,520.

Таблица 7

Анализ водной вытяжки вулканических возгонов

Компонент		Обр. 202 (белые кристаллы)		Обр. 204 (серые и зеленоватые кристаллы)	
		мг/л	*мг-экв/л*	*мг/л*	*мг-экв/л*
Катионы	Al^{3+}	180,87	20,09	Нет	Нет
	Ca^{2+}	2,14	0,11	305.16	15,26
	Mg^{2+}	139,77	11,49	4,07	0,33
	Na^{+}	280,00	12,17	9,75	0,42
	K^{+}	6,72	0,17	1,07	0,03
	Fe^{3+}	12,00	0,64	Нет	Нет
	H^{+}	8,87	8,87	»	»
Анионы	Cl^{-}	Нет	Нет	»	Нет
	SO_4^{2-}	2194,56	45,72	825.80	17,22
	CO_3^{2-}	Нет	Нет	Нет	Нет
	HSO_4^{-}	581,03	5,99	»	»
	HCO_3^{-}	Нет	Нет	»	»
SiO_2 (%)		Нет		16,05	
Нерастворимый остаток (%)		0,05		43,08	

Химический состав двух наиболее типичных образцов вулканических возгонов Санторина приводится в табл. 7, где обр. 202 представляет собой типичный белый сахаровидный налет квасцов, а в обр. 204 — преобладающий минерал гипс.

Полуколичественный спектральный анализ возгонов не показал сколько-нибудь заметного обогащения их микроэлементами.

Помимо наземных эксгаляций, локализующихся в районе кратеров последних извержений, вокруг острова Нео Камени наблюдается несколько участков, где на дне моря имеются выходы термальных источников.

Подводные термальные источники в центральной части Санторинской кальдеры, выделяющие окрашивающие морскую воду вещества, были известны очень давно. Как следует из составленного Райсом и Штюблем (Reis u. Stübel, 1868) исторического описания извержений Санторина, там впервые после извержения 1650 г. наблюдали «желтую, зеленую и красную окраску морской воды». Деятельность этих источников отмечалась разными авторами после всех извержений Санторина, причем окрашивание наблюдалось часто на расстоянии 4—5 *миль* от источника при ширине полосы около 50 *м*.

По сообщению Пега (Pégues, 1842) в марте 1836 г. в море наблюдалось «беспрерывное кипение, сопровождавшееся шумом, который вызывался поднимавшимися пузырями газа, лопавшимися на поверхности».

Действующие в настоящее время термальные источники Санторина по составу газов и выделяемых ими веществ можно разбить на две группы. Одна группа выделяет газы с резким запахом сероводорода; морская вода близ выходов этих газов содержит белые хлопья и опалесцирующую муть самородной серы. Другие источники выделяют газы, не обладающие запахом H_2S и содержащие в больших количествах железо. Эти газы, попадая в морскую воду, образуют тонкую железистую взвесь, окрашивающую воду в ржаво-бурые тона. Источники этих двух типов иногда локализуются в пределах одного и того же фумарольного поля на небольшом расстоянии друг от друга. Некоторые фумарольные поля содержат источники одного типа. По данным Ф. Беренда (Behrend, 1936), анализы газов некоторых источников, не обладающих запахом сероводорода, выполненные М. Пертессисом, всегда дают очень высокое содержание CO_2, которое временами достигает 98,5%, а в большинстве случаев колеблется в пределах 80—95%. Остальное в исследуемых газах приходится на азот с небольшой примесью SO_2. Очень важно, что хлор, по данным этих анализов, полностью отсутствует.

Такой же примерно состав имеют, по данным К. К. Зеленова (1964), эксгаляции подводного вулкана Бану Вуху в Индонезии, которые, подобно Санторинским источникам, выделяют хлопья гидроокислов железа и марганца.

Наиболее интенсивная деятельность термальных источников в Санторинской кальдере в настоящее время наблюдается на фумарольных полях в бухтах А и Б (рис. 16). Здесь среди многочисленных выходов газовых струй преобладают железистые источники, выделяющие вещества, окрашивающие воду в красно-бурый цвет и образующие на дне бухты сплошной слой железистого ила, наиболее мощный в бухте А. В остальных осмотренных нами пунктах (В, Г, Д, Е) источники очень слабые, число их значительно меньше, менее интенсивна также мощность газовых струй. В некоторых из бухт железистые осадки отсутствуют (Е), в других наблюдаются более или менее тонкие пленки гидроокислов железа на глыбах вулканических пород.

Герман Хардер, посещавший Санторин в 1956—1957 гг., отмечает максимальное развитие железистого осадка и максимальную интенсивность источников в северной бухте Б. Сопоставив наши наблюдения с данными Беренда, Хардера и других исследователей, нетрудно убедиться, что пространственное расположение, интенсивность и даже состав термальных источников весьма непостоянны. После извержения и заполнения фумарольных полей лавовыми потоками, газовые источники обычно меняют места своих выходов, образуя новые фумарольные по-

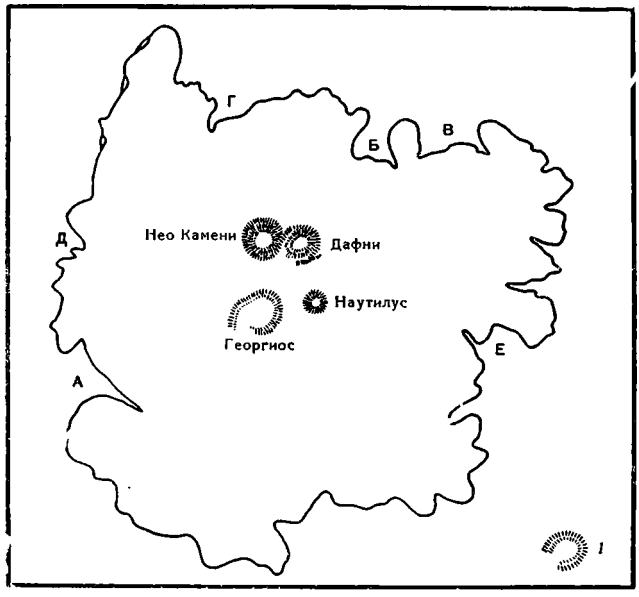


Рис. 16. Схема расположения фумарольных полей вокруг острова Нео Камени

1 — кратеры вулканических извержений; А, Б, В, Г, Д, Е — места выходов термальных источников

ля. На это обстоятельство обращали внимание многие исследователи (Fouqué, 1879; Reck, 1936). Ганс Рекк считает, что повышение активности источников, их температуры и увеличение количества выделяющихся веществ — признаки, указывающие на локализацию в этом месте очага следующего извержения.

Непостоянство состава источников подтверждается сообщением Беренда о том, что «в образовавшейся в 1926 г. бухте у северной части основания купола Микра Камени в октябре 1938 года морская вода над местами выхода газов больше не была окрашена в красный цвет, как это имело место еще в июне 1930 г., а стала желтовато-белой, из-за тонких хлопьев серы». Температура воды в бухтах, где выходят источники, несколько выше, чем в окружающей морской воде, она повышается вглубь, к устью газовой струи, но нигде не достигает очень больших значений. По данным Георгаласа и Лиатсикаса (Georgalas u. Liatsikas, 1932), температура воды источников, измеренная в разное время в течение нескольких лет, колеблется в пределах 30—40° С. Температура воды гидротерм в пункте Б, по данным Хардера (Harder, 1964), в августе 1956 г. была 30—32° при температуре окружающей источник воды около 24° С и при 17° С для морской воды. Температура воды на дне исследованной нами бухты А также не превышает этих значений.

В. В. Иванов на примере вулканов Камчатки и Курильских островов выделил четыре стадии гидротермальной деятельности.

Первая — высокотемпературная, собственно газовая стадия. Температура — сотни градусов, основные компоненты HCl, HF, CO, CO_2, H_2S, SO_2.

Вторая — газово-гидротермальная. Основные компоненты CO_2, H_2S, N_2, иногда CH_4.

Третья — низкотемпературная газово-гидротермальная. Состав выделяющихся на поверхности газов сероводородно-углекислый.

Четвертая — стадия затухания гидротермальной деятельности. Основной компонент — водяные пары с примесью небольших количеств CO_2, N_2, следов H_2S и иногда CH_4 (Иванов, 1958). Изложенные выше данные о составе и температуре Санторинских источников показывают, что они отвечают третьей низкотемпературной газово-гидротермальной стадии, характеризующейся сероводородно-углекислым составом источников. Вынос породообразующих и малых элементов в эксгаляциях и гидротермах, как известно, находится в тесной связи со стадией поствулканической деятельности и температурой источников. Сероводородная углекислая стадия деятельности Санторина характеризуется весьма не сложным составом рудообразующих гидротерм. Об этом свидетельствуют как сами рудные осадки, вещественный состав которых будет рассмотрен несколько позже, так и химический анализ проб морской воды, отобранных на фумарольных полях, а также по всей акватории бухт и Санторинской кальдеры на разных батиметрических горизонтах. Химическое исследование морской воды было проведено З. В. Пушкиной (1966). При этом было установлено, что основными компонентами, мигрирующими в составе гидротерм и обогащающими морскую воду близ выходов вулканических источников являются Fe, Mn, SiO_2, P (табл. 8). Алюминий в гидротермах, вероятно, отсутствует.

Таблица 8

Содержание Fe, Mn, Si, P и Al в морской воде у острова Санторин
(по данным З. В. Пушкиной, 1966)

Место взятия проб	Элемент (*мг/л*)				
	Fe	Mn	Si	P	Al
Морская вода близ выходов источников (верхний слой)	0,5—2,0	1,0—3,5	10—14	0,024—0,24	0,006

Из приведенных цифр ясно, что кремнезем, марганец и железо существенно обогащают морскую воду над фумарольными полями по сравнению с обычными концентрациями этих элементов.

Содержание фосфора в водах близ разных источников не одинаково и колеблется в довольно широких пределах. Это связано с его неравномерным и в целом незначительным поступлением из вулканического очага в составе гидротерм.

Относительно небольшое обогащение воды над фумарольными полями основным рудным компонентом — железом — вызвано окислением закисного железа и переходом его в нерастворимые частицы аморфной гидроокиси, выпадающие в осадок. Процесс окисления и коагуляции происходит очень быстро. Так, по данным З. В. Пушкиной (1966), содержание гидроокислов железа во взвеси над фумарольными полями — 40—50%, при максимальной концентрации железа в воде 1—2 *мг/л*, причем даже эти небольшие порции железа в воде находятся не в ионной форме, а, по-видимому, в виде очень тонких коллоидно-дисперсных частиц. В итоге следует подчеркнуть общую бедность рудоносных гидротерм Санторина рудными компонентами. По данным С. И. Набоко (Горшков, Набоко, 1962), современные гидротермы Камчатки и Курильских островов, как и других районов активного вулканизма, также бедны рудными компонентами. А. Г. Бетехтин объясняет это отложением большей части компонентов по пути миграции. По его мнению, к поверхности доходят уже отработанные, своего рода остаточные растворы. Причины ограниченного числа полезных компонентов в современных гидротермах в настоящее время недостаточно ясны.

Зная основной состав элементов, транспортируемых рудными растворами Санторина, интересно было бы установить источник поступления их в гидротермы, а также физико-химические свойства последних. О *pH* рудоносных растворов можно судить как по составу их газовой фазы, так и по непосредственным измерениям *pH* воды у выходов вулканических источников и *pH* рудоносных осадков. По данным З. В. Пушкиной (1966), *pH* верхнего слоя воды в бухтах, где расположены выходы гидротерм, обычно измеряется величиной 6—7, по мере продвижения к открытым частям кальдеры *pH* воды постепенно растет и за пределами бухт достигает величины 8,4, характерной для вод Эгейского моря. *pH* железорудных осадков, значения которых были измерены в химической лаборатории Института океанологии АН СССР, составляет 5,2.

Кислотность рудных растворов, естественно, была несколько выше, поскольку в пробах воды над фумарольными полями гидротермы в той или иной степени смешаны с морской водой, а происходящие в рудных осадках процессы, как будет показано дальше, также несколько повышают величину *pH*.

Об источнике выносимых гидротермами элементов нужно сказать, что проблемы формирования рудообразующих гидротерм и соотношений в них элементов ювенильных и выщелоченных из вмещающих пород по пути миграции, являются одними из наиболее сложных в теории вулканогенно-осадочного породо- и рудообразования. Особые трудности возникают при решении этих проблем в условиях подводного вулканизма

Многочисленными исследованиями вулканологов установлены и детально изучены процессы кислотного выщелачивания пород, широко развитые при наземной поствулканической деятельности. Доказано, что в условиях наземного вулканизма вмещающие породы являются важным поставщиком многих элементов гидротерм. О масштабах выщелачивания свидетельствуют огромные площади измененных пород, так называемых отбеленных зон, состоящих главным образом из опаловых и алунитовых пород.

На Санторине, в районе кратеров последних извержений также имеются зоны измененных пород вдоль трещин, по которым выходят газовые струи. Площадь измененных пород измеряется сантиметрами, в единичных случаях десятками сантиметров, что связано с небольшой мощностью газовых струй и малым сроком их деятельности. Наблюдаются постепенные переходы от темных неизмененных андезито-дацитов через серые, зеленовато-серые и светло-серые породы к рыхлым, белым, или розовато-белым, глиноподобным массам, развитым в непосредственной близости от газовой струи.

В шлифах под микроскопом видна последовательность гидротермального изменения отдельных компонентов породы. В первую очередь изменяются крупные вкрапленники плагиоклазов — они частично или полностью замещены опалом с показателем преломления 1,426—1,437. Более низкий, чем обычно, показатель преломления связан, вероятно, с большим содержанием в минерале воды, что характерно для молодых свежеобразованных опалов. Микролиты плагиоклаза остаются свежими, неизмененными. Темноцветные компоненты (авгит, гиперстен) обесцвечиваются, извлекаемое из них железо окрашивает вмещающую породу в красный, розовый и бурый цвет.

Таким образом, процессы наземного выщелачивания на Санторине, так же как и в любом вулканически активном районе, имеют место. Основная часть вулканических продуктов, поступающих в составе газовых источников, рассеивается в воздухе и лишь незначительная часть фиксируется в вулканических возгонах.

Выходов гидротерм в наземной вулканической постройке Санторина нами не обнаружено.

Исследование вулканических пород в доступных для наблюдения участках подводных фумарольных полей показало полное отсутствие каких-либо видимых признаков изменения пород у выходов термальных источников. Это же обстоятельство было подчеркнуто К. К. Зеленовым (1961, 1964) при описании подводного вулканического процесса в районе действующего вулкана Головнина на одном из островов Курильской островной дуги и при изучении деятельности подводного вулкана Бану Вуху в Индонезии. Отсутствие зон сильно измененных пород при подводном вулканизме К. К. Зеленов объясняет тем, что вулканические газы, растворяясь в больших объемах морской воды, не в состоянии формировать концентрированных кислот, способных активно воздействовать на окружающие породы.

Н. М. Страхов считает принципиально невозможным выщелачивание вулканических пород в подводной среде, поскольку там нет условий для возникновения и циркуляции вадозных гидротерм. Морская вода, пропитывающая вулканические постройки, нейтрализует кислые растворы, лишая их возможности активно взаимодействовать с вмещающими породами.

Доказательством является большая редкость «отбеленных» зон в подводных вулканических постройках (Страхов, 1963).

Отсюда неизбежен вывод о магматогенном источнике растворенных в гидротермах компонентов.

А. Г. Бетехтин, а из зарубежных ученых В. Линдгрен, также рассматривали термальные источники как ювенильные магматогенные растворы, которые часть компонентов отложили по пути следования от вулканического очага.

Существуют и иные, диаметрально противоположные мнения. Так, Г. С. Дзоценидзе (1965) считает, что при подводных извержениях на больших глубинах все газы растворяются в морской воде в условиях больших давлений и что там не менее интенсивно, чем при наземном вулканизме, происходит изменение вулканических пород.

Из зарубежных исследователей Реслер (Rösler, 1962) полностью отрицает возможность магматогенного источника гидротерм, т. е. непосредственного отделения воды от магмы. По его мнению, гидротермы формируются при внедрении магмы, нагревающей вмещающие породы, в результате чего пропитывающая их вода поднимается кверху, выщелачивая по пути миграции вулканические породы, вынося из них прежде всего железо и кремнезем, в меньшей степени алюминий и магний.

Герман Хардер (Harder, 1960) затрудняется дать оценку доли магматогенного и выщелоченного из пород железа, участвующего в образовании руд Лан-Дилль и современных Санторинских железорудных осадков. Он считает, что вопрос этот очень сложный и трудноразрешимый.

Е. К. Мархинин (1966) также признает большую трудность оценки доли ювенильных и выщелоченных из пород компонентов в составе вод термальных источников. Исследование подводной гидротермальной деятельности на Санторине вряд ли может способствовать решению этой интересной и сложной проблемы. Косвенным признаком, говорящим в пользу ювенильного происхождения рудных компонентов, может быть отсутствие видимых следов изменения вулканических пород на поверхности у выходов термальных источников.

ЖЕЛЕЗОРУДНЫЕ ОСАДКИ, ИХ ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ

В настоящий момент наибольшее число термальных источников и максимальная их интенсивность наблюдаются в бухте А у юго-западного берега острова Нео Камени (см. рис. 16). Это обстоятельство, наряду с благоприятными физико-географическими условиями и гидродинамической обстановкой способствовало формированию и сохранению здесь мощного слоя железорудного осадка благодаря чему этот участок и оказался наиболее подходящим для детальных исследований рудного вещества. Из других бухт были собраны и исследованы лишь отдельные пробы железистого ила.

В бухте А (см. рис. 16) толщина железистого слоя в наиболее затишных местах близ источников достигает 60—70 *см*, с удалением от них мощность несколько уменьшается, но все же на доступных для наблюдения местах она не менее 40 *см*. Бо́льшая верхняя часть осадка, пробы которого были отобраны на небольшой глубине близ уреза воды, представлена ярко окрашенным ржаво-бурым, иногда оранжево-красным, очень тонким мажущим илом, мощность которого в наблюдаемых нами участках —25—40 *см*. Под ярко-рыжим осадком обнаружен слой черного с зеленоватым оттенком ила, который при высушивании на воздухе окисляется, светлеет и приобретает зеленовато-бурую окраску. Характер контакта между разно окрашенными слоями проследить трудно из-за высокой влажности осадка, но, по-видимому, граница между ними довольно четкая. Доступная для измерения мощность черного ила —20—25 *см*. И тот, и другой осадок содержат небольшую примесь пеплового материала и единичные более крупные обломки пемзы. К сожалению, отбор проб железистого ила производился руками на доступных глубинах. Осталось неясным, распространен ли этот слой за пределами бухты на дне пролива между островами Палео и Нео Камени. Небольшие глубины пролива не позволили зайти туда судну и отобрать пробы с помощью дночерпателя, оборудования же для отбора проб осадка со шлюпки у нас не было. Ярко окрашенная пленка гидроокислов железа у уреза воды на породах обращенной к бухте А стороны острова Палео Камени позволяет думать, что ржаво-бурый железистый ил развит на всем пространстве между островами Палео и Нео Камени площадью около 0,4 *км*^{2}.

Вывод этот условный, ибо существующее в проливе течение может нацело смывать осадок, часть которого, прибиваясь к берегу острова Палео Камени, окрашивает породы в ярко-рыжий цвет. Площадь бухты А, на дне которой железистый слой можно считать установленным, — 2—2,5 тыс. *м*^{2}.

Ниже рассматривается вещественный состав, химизм, минералогия и формы нахождения в осадке рудных компонентов и элементов-примесей.

Высушенный рыжий ил в шлифе под микроскопом представляет собой бурые колломорфные массы с желтоватыми и красноватыми оттенками разной интенсивности, совершенно изотропные, в отраженном свете оранжевые с неравномерно распределенными пятнами более темного буровато-коричневого цвета. Среди железистой массы встречаются редкие пепловые частицы, единичные обломки андезитовых пород, створки диатомовых различных видов (см. табл. II в конце текста). Пустоты в вулканическом стекле выполнены изотропным веществом бледно-зеленого цвета. В иммерсионных препаратах среди железистых частиц отчетливо фиксируются редкие изотропные комочки опала и единичные точечные кристаллики карбонатов. Железистые частицы обнаруживают явную тенденцию к образованию удлиненных игольчатых агрегатов, представляющих собой, вероятно, зародышевые кристаллики гётита.

Для более детального изучения состава безжелезистой части осадка он обрабатывался метиловым спиртом, насыщенным газообразным HCl; при этом свободные гидроокислы железа растворяются, минеральные частицы освобождаются от железистой пленки, что дает возможность определить их состав. Остаток после удаления окислов железа состоит из пепловых частиц, представленных в основном чистым вулканическим стеклом, опаловых комочков и створок различного вида диатомей.

Изучение минерального состава черного ила является гораздо более трудной задачей, поскольку при его высушивании, изготовлении шлифа и насыпных препаратов происходит интенсивное окисление первичного однородного осадка, цвет его на воздухе быстро меняется, светлеет, ил становится зеленовато-бурым и желтовато-зеленоватым сначала с поверхности образца, а затем в глубь его. Высушенный ил представляет собой неравномерно, пятнисто окрашенный осадок зеленовато-бурого цвета, с пятнами, участками и мелкими крапинками зеленой и оранжево-красной окраски разной интенсивности. При просмотре насыпных препаратов в иммерсионных жидкостях и шлифов отчетливо видна его неоднородность. Преобладающие компоненты осадка — изотропные частицы гидроокислов железа, которые в отличие от верхнего слоя более пестро окрашены — имеют все переходы от красно-бурых, целиком окисленных, до зеленовато-бурых, местами ярко-зеленых частиц. При большом увеличении в осадке фиксируются комочки опала. Все эти компоненты находятся в тесной смеси, образуют взаимные переходы, что не дает возможности точно замерить показатель преломления каждого из них. Средний показатель преломления частиц сильно варьирует в зависимости от соотношения в них разных компонентов.

Помимо гидроокислов железа, в осадке присутствует тонкорассеянный, очень неравномерно распределенный карбонат железа, а также сульфиды железа, среди которых преобладает коллоидный моносульфид — гидротроилит,— образующий черные, непрозрачные, неправильные скопления, благодаря чему первичный осадок имеет черную окраску (см. табл. II в конце текста). Наряду с гидротроилитом в шлифе наблюдаются редкие мелкие кристаллики пирита.

Помимо хемогенного железистого материала, в осадке имеется примесь пепловых частиц, редкие обломки пород, спикулы губок и панцири диатомей (см. табл. II в конце текста).

Среди изотропной железисто-кремнистой массы в образцах черного ила выделяются лучистые кристаллические агрегаты, игольчатые и волокнистые сферолиты, розетки и отдельные шестоватые кристаллы анизотропного прозрачного минерала (см. табл. II в конце текста). В проходящем свете минерал бесцветный, чаще желтовато-серый, или зеленоватый, оптически положительный, двуосный; характерен сильный плеохроизм: по Ng бесцветный, бледно-зеленый или зеленовато-желтый, по Np ярко-синий, или зеленовато-синий; удлинение положительное, погасание косое. Минерал имеет следующие показатели преломления: $Ng = 1{,}620—1{,}624$, $Np = 1{,}600—1{,}602$; двупреломление довольно низкое — цвета интерференции в шлифах серые и желтовато-серые. Розетки минерала имеют в диаметре 0,05—0,15 *мм*. Все приведенные выше оптические константы точно отвечают свойствам вивианита. Насыпной препарат образца, обработанного хлорированным спиртом, этого минерала не содержит, он полностью растворяется вместе с карбонатами, гидроокислами и сульфидами железа.

Для того чтобы сконцентрировать и более точно диагностировать обнаруженный аутигенный минерал, образец был растерт и отмыт от железистой мути механическим путем. Оказалось, что полученная таким образом фракция размером $>0{,}01$ *мм* на 50% состоит из розеток этого минерала и их обломков, остальные 50% составляют пепловые частицы,

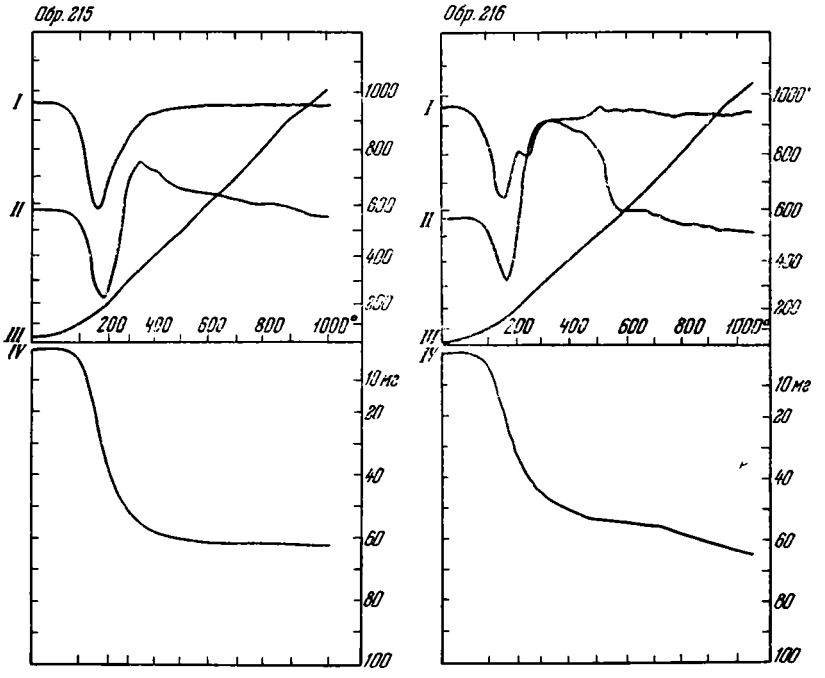


Рис. 17. Термограммы рудных осадков

Обр. 215— верхний слой, обр. 216— нижний слой

I— дифференциальная кривая потери веса, II— дифференциальная кривая нагревания, III— температурная кривая нагревания, IV— простая кривая потери веса

редкие обломки кремневых организмов, недостаточно полно растертые комочки гидроокислов железа. Для полученного материала была сделана качественная реакция на фосфор, при этом был получен положительный результат — молибденовокислый аммоний при реакции с исследуемым веществом окрашивался в желтый цвет. Забегая вперед, можно сказать, что химический анализ черного ила также показал повышенное содержание в нем P_2O_5, подробнее об этом будет сказано ниже при разборе химизма рудных осадков.

Приведенных данных достаточно для того, чтобы сказать, что черный железорудный осадок наряду с другими железистыми минералами содержит водный фосфат закисного железа — вивианит.

Рентгеноструктурный анализ нескольких образцов рыжего и черного железистого осадка показал, что слагающее их вещество рентгеноаморфно. Чтобы исключить всякого рода ошибки, образцы предварительно отмывались от присутствующих там растворимых солей морской воды, и съемка образцов производилась несколько раз с разной экспозицией. Во всех случаях осадки не обнаружили никаких признаков кристаллической структуры.

Дифференциальный термический и термовесовой анализ, выполненный в термической лаборатории ИГЕМа на дериватографе — термоустановке, где производится совместная регистрация кривых нагревания, простой и дифференциальной кривых потери веса,— также показал, что преобладающим компонентом осадка является гель водной окиси железа. На дифференциальных термических кривых имеется характерный ясно выраженный эндотермический пик при 180° С и второй экзопик с максимумом при 340° С (рис. 17). Кривые образцов 215 (рыжий ил) и 216 (черный ил) имеют большое сходство, тем не менее имеются и неко-

торые характерные отличия. Низкотемпературный эндотермический пик обр. 215 имеет большую величину и площадь, что связано, вероятно, с более высоким содержанием в этом образце гидроокислов железа и соответственно с меньшим содержанием других минералов железа и, возможно, терригенной примеси. Экзотермическая остановка, напротив, более растянута, и экзопик имеет значительно бо́льшую величину у черного ила (обр. 216). Это явление вызвано присутствием в нижнем слое железистого осадка сульфидов железа — гидротроилита и пирита,— а также элементарной серы, при полном отсутствии этих минералов в верхнем слое.

Детальное экспериментальное исследование гелей окислов железа — свежих и в той или иной степени измененных,— проведенное Робертом Маккензи (Mackenzie, Meldau, 1959), показало, что основная эндотермическая реакция у свежеобразованного при $pH=5$ геля происходит при $t=125°$ С, а экзотермическая остановка при $t=257°$ С. Было отмечено, что при старении геля пики сдвигаются в область более высоких температур. Скорость кристаллизации геля находится в прямой зависимости от величины pH, возрастая с ее ростом.

Более высокие температуры термических реакций на кривых исследованных нами образцов по сравнению с термограммами свежеобразованных неокристаллизованных гелей могут быть признаком, свидетельствующим о начавшихся, но еще очень слабо развитых процессах кристаллизации геля, не улавливаемых при их рентгеноструктурном анализе.

Электронномикроскопические снимки показали, что рудный осадок состоит из частиц неправильной формы и разных размеров, обнаруживающих явную тенденцию к образованию скоплений и агрегатов. Иногда эти агрегаты имеют удлиненную, шестоватую или игольчатую форму, характерную для гётита.

Для окончательного суждения о вещественном составе рудообразующих осадков были выполнены химические анализы образцов, отобранных в нескольких точках прибрежной части фумарольных полей в бухтах А и Д (см. рис. 16). Результаты анализов сведены в табл. 9. Следует иметь в виду, что эти данные характеризуют состав высушенных на воздухе образцов, и соотношения окисного и закисного железа в них искажены против реально существующего соотношения в исходном осадке.

При анализе полученных цифр прежде всего обращает на себя внимание высокая концентрация в образцах валового железа. Содержание Fe_2O_3+FeO в верхнем слое железистого ила составляет 45,44—53,77%, в нижнем восстановленном слое — 28,32—37,21%. Реальные концентрации железа в осадках, вероятно, несколько выше, так как анализируемые образцы содержат примесь солей морской воды, главным образом NaCl, попавших туда при высушивании пропитанных водой осадков, влажность которых составляет 86,52—86,76%. Это предположение подтверждается анализом одного из образцов черного ила (обр. 216-I), в котором после тщательной отмывки его от солей морской воды содержание окислов железа повысилось с 34,71% до 42,7% (обр. 216-III).

Характерная особенность железистых отложений Санторинской кальдеры — высокое содержание в них SiO_2. Можно было бы думать, что кремнезем входит в состав пирокластического материала и обломков вулканических пород, примесь которых фиксируется под микроскопом. Этому противоречат, однако, низкие концентрации Al_2O_3 и малые количества терригенной примеси. Выше уже говорилось, что обработанный хлорированным спиртом железистый осадок, из которого удалены все растворимые минералы железа, кроме частиц вулканического стекла и обломков вулканогенных пород, содержит свободный кремнезем в виде комочков опала и кремневых организмов. Эти наблюдения подтверждаются химическим анализом обработанного хлорированным спиртом

Таблица 9

Химический состав железорудных осадков

Компонент	Образец, №										
	69-I	69-II	214	215-I	215-II	215-III	216-I	216-II	216-III	216-IV	216-V
SiO_2	19,19	18,08	8,77	13,13	17,48	Не опр.	22,77	24,59	24,29	Не опр.	72,70
TiO_2	Нет	0,014	Нет	Сл.	Нет	0,025	Сл.	Нет	Нет	0,037	0,13
Al_2O_3	1,93	1,20	0,30	0,60	0,31	Не опр.	1,26	0,99	0,37	Не опр.	0,97
Fe_2O_3	50,53	49,05	53,34	47,43	44,87	49,26	30,57	21,82	41,48	37,21	0,12
FeO	0,94	0,18	0,43	0,43	0,57		4,14	6,50	1,22		0,22
CaO	1,56	1,52	1,53	1,28	1,53	Не опр.	1,65	2,34	1,05	Не опр.	0,85
MgO	0,18	0,70	0,99	1,05	0,90	» »	1,40	1,40	0,48	» »	0,05
MnO	0,23	0,26	0,04	0,01	0,06	0,012	0,02	0,06	0,06	0,012	0,02
P_2O_5	0,32	0,39	0,21	0,25	0,14	0,25	1,64	0,73	1,37	1,50	0,01
Na_2O	2,59	2,57	4,77	6,75	5,79	Не опр.	6,75	8,76	0,89	Не опр.	0,41
K_2O	0,42	0,42	0,48	0,60	0,70	» »	0,68	1,03	0,22	» »	0,30
H_2O^-	11,17	11,26	11,32	13,27	11,14	» »	9,72	6,75	9,13	» »	8,23
H_2O^+	7,80	9,22	10,31	5,58	8,44	» »	6,91	9,36	13,18	» »	5,97
CO_2	1,86	1,62	0,70	1,20	1,16	» »	1,36	3,10	Не опр.	» »	0,06
$C_{орг.}$	1,21	1,02	2,13	1,30	1,22	» »	3,50	3,45	2,32	» »	3,40
SO_3	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,23	Не опр.	» »	0,80	Не опр.	Не опр.	» »	Нет
$S_{пир.}$	» »	0,66	0,04	0,47	0,83	» »	0,76	0,13	0,07	» »	Не опр.
Cl	» »	1,42	3,33	7,86	4,85	» »	7,47	6,07	0,56	» »	0,17
$S_{элем.}$	» »	0,14	0,08	Нет	0,06	» »	1,73	1,44	1,46	» »	3,52
V	0,0038	0,0036	0,0051	Не опр.	Не опр.	» »	0,0099	Не опр.	Не опр.	» »	Не опр.
Cr	Нет	<0,0003	Нет	» »	» »	» »	<0,0003	Нет	» »	» »	» »
Ni	0,0003	0,0005	»	» »	» »	» »	0,0013	0,0014	» »	» »	» »
Co	0,0003	Нет	»	» »	» »	» »	0,0003	Нет	» »	» »	» »
Cu	0,0005	0,0006	0,0009	0,0027	» »	» »	0,0022	0,0031	» »	» »	» »
B	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,02	» »	» »	0,01	Не опр.	» »	» »	» »
Pb	» »	» »	» »	0,0285	» »	» »	0,0013	» »	» »	» »	» »
Zn	» »	» »	» »	0,0139	» »	» »	0,0022	» »	» »	» »	» »

Примечание. Образцы 69-I, 69-II—железистая пленка, покрывающая глыбы андезито-дацитов у уреза воды в бухте Д; обр. 214—красный осадок верхнего слоя из бухты Д; образцы 215-I, 215-II, 215-III—красный осадок верхнего слоя из разных участков бухты А; образцы 216-I, 216-II, 216-IV—черный осадок нижнего слоя из разных участков бухты А; обр. 216-III—черный осадок (обр. 216-II), отмытый от солей морской воды; обр. 216-V—тот же осадок, обработанный спиртом, насыщенным HCl.

черного осадка (обр. 216-V), который содержит SiO_2 — 72,7%, H_2O — 14,2%, $C_{орг.}$ +элементарной серы —7,22%, все остальные элементы в сумме составляют около 5% (табл. 9).

Для химизма железорудных осадков очень характерно практически полное отсутствие в них титана. TiO_2 был обнаружен лишь в трех из всех анализируемых проб в количестве 0,014%, 0,025% и 0,037% и связан с присутствующей в осадке пирокластикой. При удалении растворимых минералов железа содержание TiO_2 в обр. 216 повысилось до 0,13%. Андезиты и пемза, развитые на Санторине, содержат соответственно 0,84 и 0,51% TiO_2. Более низкие концентрации его в безжелезистом остатке исследованных нами образцов объясняются тем, что там, помимо пород и пирокластики, присутствует аутигенный кремнезем. Характерной геохимической особенностью санторинских рудных осадков являются крайне низкие концентрации большинства определенных там малых элементов. Содержание V составляет 36—$99,10^{-4}$%, Ni — 0—$14,10^{-4}$% и Cu — 9—$31,10^{-4}$%. Ниже границы определимости находятся Cr и Co. В верх-

нем слое железорудного осадка отмечены повышенные содержания Pb — 0,0285% и Zn — 0,0139, что дает основание предполагать их гидротермальный источник. Особое место в группе малых элементов занимает B, обнаруженный в верхнем слое рудного осадка в количестве 0,02%, в нижнем — 0,01%. Морские осадки, как правило, содержат высокие концентрации бора, что связано с высокими концентрациями его в морской воде, откуда в осадки он попадает благодаря процессам адсорбции. Многие исследователи отмечали способность различных железистых и железомарганцовых соединений интенсивно извлекать из морской воды и концентрировать бор (Валяшко, 1953; Сердюченко, 1956; Goldberg, Arrenius, 1958). А. С. Калугин обнаружил аутигенный турмалин в древних вулканогенно-осадочных железных рудах Алтая. По его мнению, входящий в состав турмалина бор содержался в рудном веществе, возможно, в виде сорбированных гидроокислами железа соединений (Калугин, Груздева-Пешкова и др., 1963). По рекомендации А. С. Калугина в лаборатории СНИИГГИМСа была проведена экспериментальная работа по осаждению соединений бора гидроокислами железа. Подробный ход исследования и его результаты изложены в работе С. И. Зубовой и Н. П. Резаповой (1964). Ими экспериментально был подтвержден факт сорбции бора гидратом окиси железа и установлен определенный предел прочной сорбции, составляющий 0,02—0,09%, в среднем 0,05%. Величины прочной сорбции близко соответствуют содержанию бора в рудных осадках Санторина. Авторы отмечают, что процесс насыщения гидроокислов железа бором происходит очень быстро — основная часть бора адсорбируется в течение первых суток.

В водах Санторинской кальдеры содержание B, по данным З. В. Пушкиной, не отличается от концентрации его в окружающей морской воде и составляет 5—5,5 *мг/л*. Это заставляет думать, что бор в составе вулканогенных растворов не поступает. Накопление бора в рудных осадках Санторинской кальдеры, вероятно, связано с интенсивной сорбцией его гидроокислами железа из морской воды. Еще Гольдшмидт (Гольдшмидт, Петерс, 1938), занимаясь изучением геохимии бора, указывал на повышенные его концентрации в железорудных осадках морского генезиса по сравнению с пресноводными и магматическими рудами. По мнению Гольдшмидта, источником бора в морских железистых осадках является морская вода.

Сравнивая химический состав верхнего и нижнего слоев железистого ила, можно видеть, что количество P_2O_5 в них неодинаково. В нижнем слое (обр. 216-I—IV) содержание P_2O_5 колеблется от 0,73 до 1,64%, составляя в среднем 1,31%; в верхнем (обр. 69-I—II, 214 и 215-I—III) содержится 0,14—0,39% P_2O_5, в среднем 0,26%.

Неравномерное распределение концентраций фосфора в рудных отложениях объясняется, по-видимому, неравномерным поступлением его в составе рудоносных гидротерм. Подтверждением этому являются данные З. В. Пушкиной, согласно которым содержание фосфора в морской воде различных фумарольных полей существенно не одинаково. В бухте А в воде верхнего горизонта содержится 0,024 *мг/л* фосфора, в бухте Б в десять раз больше — 0,24 *мг/л*. Очевидно, поступление фосфора из вулканического очага неравномерно не только в пространстве, но и во времени. Другой причиной пестрого размещения фосфора может быть неравномерное размещение в рудном осадке диатомовых, которые, согласно данным А. П. Виноградова (1944), способны концентрировать фосфор. Повышенные концентрации фосфора в нижнем черном слое рудного осадка минералогически связаны с обнаруженным там аутигенным вивианитом.

Нижний слой, в отличие от верхнего, характеризуется также чрезвычайно изменчивым распределением CO_2, средние содержания которого

в осадке значительно выше, чем в ржаво-буром верхнем слое. Все анализированные пробы черного ила содержат от 1,36 до 6,01% CO_2 (табл. 10, см. табл. 9), при среднем содержании 4,08%. В верхнем слое CO_2 распределяется более равномерно, концентрация меняется от 0,70 до 1,89%, составляя в среднем 1,40%. Неравномерное распределение CO_2 в черном иле связано с неравномерным распределением в нем карбонатов, которые образуют скопления мелких кристалликов, обогащающих одни участки осадка и почти полностью отсутствующие на других.

В верхнем слое карбонатный материал очень тонко рассеян в осадке, содержание его невелико, в шлифах карбонаты фиксируются с трудом, в иммерсионных препаратах обесцвеченной безжелезистой части образцов наблюдаются редкие, очень мелкие карбонатные частички.

Различный характер распределения карбонатного материала в верхнем и нижнем горизонтах отражает, по-видимому, разную степень процесса диагенетического перераспределения карбонатов, с большей полнотой прошедшего в нижнем слое.

Наиболее интересные и существенные различия в вещественном составе исследуемых осадков вскрываются при анализе форм железа, для определения которых использовался свежий неокисленный материал, хранившийся в банках, залитых специальной замазкой, не пропускающей воздуха (табл. 10).

Таблица 10

Формы железа в рудных осадках

Компонент	Обр. 215		Обр. 216а		Обр. 216б		Обр. 216 средн.	
	Ржаво-бурый осадок верхнего слоя		Черный осадок нижнего слоя					
$Fe_{вал.}$	33,097		24,30				24,30	
$Fe^{2+}_{раст.}$	0,36	1,09	19,26	80,89	19,74	82,84	19,50	81,86
$Fe^{3+}_{раст.}$	32,57	98,74	1,09	4,58	0,51	2,14	0,80	3,36
$Fe^{2+}_{облом.}$	0,01							
$Fe^{3+}_{облом.}$	0,10		0,49		0,47		0,48	
$Fe^{2+}_{гидротр.}$	0,017	0,05	3,34	14,03	3,46	14,52	3,40	14,27
$Fe^{2+}_{пир.}$	0,04	0,12	0,12	0,5	0,12	0,5	0,12	0,50
S по H_2S	0,0098		1,91		1,98		1,945	
Влажность								
$H_2O_{гигроск.}$	86,76		84,52		84,62		84,57	
SO_3			1,7		1,8		1,75	
CO_2	1,89		6,01		4,69		5,35	

Примечание. Для каждого образца в левой графе приводится содержание (%) на сухой остаток, в правой — содержание (%) от реакционноспособного железа.

Баланс форм железа, как известно, выражается суммой обломочного и реакционноспособного железа, последнее, в свою очередь, включает в себя легкорастворимые формы Fe^{2+}_{HCl} и Fe^{3+}_{HCl}, железо пиритное, а также, что особенно характерно для современных осадков — моносульфид железа — гидротроилит, легко разлагаемый HCl.

В табл. 10 указываются формы Fe в процентах на сухой осадок и на реакционноспособное железо. В верхнем красном осадке (обр. 215) реакционноспособное железо составляет 99,67% от валового. На долю железа, входящего в решетку силикатных минералов, главным образом обломков пород и вулканического стекла, приходится лишь 0,33%. Реак-

ционноспособное железо почти целиком, на 98,74%, представлено трехвалентной формой, в виде аморфных гидроокислов, о преобладании которых в верхнем слое осадка уже говорилось. Небольшие количества легкоподвижного закисного железа представлены разными соединениями, часть их связана, по-видимому, с карбонатами, ничтожная примесь которых может присутствовать в осадке, поскольку после увязывания CO_2 с CaO остаются доли процента избыточного CO_2. Часть закисного железа может входить также в состав аутигенных силикатов, присутствие которых отмечено при просмотре пепловой примеси, где изотропное аморфное вещество светло-зеленого цвета выполняет газовые полости в частицах вулканического стекла.

Ничтожные количества железа связаны с сульфидами. Последние могли возникать при прохождении через верхний слой осадка газовых эксгаляций, в составе которых присутствует H_2S. Очевидно, их следует рассматривать как эфемерные образования, которые в процессе окисления должны нацело исчезнуть из осадка. Вообще говоря, сульфидное железо в верхнем слое находится в столь малых концентрациях, что присутствием его, вероятно, можно пренебречь, тем более, что цифры содержаний не выходят за пределы аналитических ошибок и при детальном минералогическом изучении осадка никаких следов сульфидных минералов в нем обнаружено не было.

Черный железистый ил нижнего слоя представляет собой очень трудный объект для химического исследования, благодаря быстрому окислению на воздухе минералов закисного железа и темной окраске образцов, затрудняющей процесс титрования. Для большей достоверности результатов был сделан анализ двух параллельных проб влажного ила (табл. 10, обр. 216а и 216б). В нижнем слое так же, как и верхнем, резко преобладает реакционноспособное железо, составляющее больше 98% от валового. Минералогические формы реакционноспособного железа, однако, здесь принципиально иные, чем в верхнем рыжем осадке.

Если в верхнем слое 98,74% реакционноспособного железа находится в форме легкоподвижного Fe^{3+}, то в черном осадке преобладающая форма — растворимое Fe^{2+}, составляющее 80,89% реакционноспособного железа. Однако наряду с закисной формой в анализируемых пробах присутствует и подвижное окисное железо, количество которого в одной из проб составляет 1,09%, в другой — 0,51%. Мы считаем, что растворимое трехвалентное железо не является первичной, присущей осадку формой, а возникло за счет окисления части Fe^{2+} в процессе отбора пробы и подготовки ее к анализу, иначе трудно объяснить присутствие легко подвижных окисных форм в среде, богатой H_2S. Быстрое окисление темноокрашенного ила, меняющего буквально на глазах свой цвет, было отмечено при высушивании рудных образцов. Принимая во внимание это обстоятельство, можно утверждать, что в нижнем слое рудоносных осадков все реакционноспособное железо находится в двухвалентной форме, и мы имеем дело со сложной комбинацией аутигенных химико-минералогических форм закисного железа. Небольшая примесь обломочного железа (0,47—0,49%) входит в состав обломков пород и силикатных минералов пирокластики.

Набор аутигенных минералов в нижнем слое значительно богаче и разнообразней, чем в верхнем. Как было показано при анализе минерального состава осадка, здесь присутствуют рентгеноаморфные гидроокислы железа, являющиеся преобладающим компонентом, тонкодисперсный карбонатный материал, тончайшие частицы гидротроилита, редкие шарики пирита и крупные сферолиты вивианита.

Базируясь на данных химических анализов, мы попытались рассчитать количества названных минеральных групп и соотношение их в черном рудном осадке. Оказалось, что примерно 3% закисного железа

связано с CO_2 в карбонате, около 2% Fe^{2+} входит в состав вивианита, примерно 1% связан с ионом SO_3. Таким образом, в составе карбонатов, фосфатов и сульфатов присутствует всего около 6% легкоподвижного закисного железа, что, как видно из табл. 10, составляет весьма незначительную часть имеющегося в осадке растворимого Fe^{2+}.

Можно было бы думать, что оставшаяся большая часть Fe^{2+} входит в состав железистых силикатов типа хлоритов. Этому предположению, однако, противоречит химический состав осадка, содержание Al_2O_3 в котором всего 0,37—1,26%, а SiO_2 — 22,77—24,59%. Если вспомнить, что там содержится примесь пепловых частиц и свободный кремнезем в виде комочков опала и створок диатомей, то станет совершенно очевидным, что оставшееся количество закисного железа не может быть связано с силикатными минералами и, следовательно, присутствует в осадке в виде свободных гидроокислов двухвалентного железа. Этому не противоречат данные рентгеноструктурного анализа, оптических, термических и электронномикроскопических исследований, согласно которым преобладающим компонентом рудных образований является рентгеноаморфный гель водной окиси железа (гидрат закиси нижнего слоя переходит в гидрат окиси при взаимодействии с кислородом воздуха).

Впервые на возможное существование в черном железорудном осадке Санторинской области свободных гидроокислов Fe^{2+} указал Хардер (Harder, 1964), который считал, что черный ил целиком сложен этим веществом.

Детальное химико-минералогическое изучение осадка показало, что нижний железорудный слой имеет более сложный и разнообразный минералогический состав. В нем наряду со свободными гидроокислами Fe^{2+} присутствуют карбонаты, сульфиды (моносульфид и дисульфид), сульфаты, фосфаты и, возможно, также силикаты железа, т. е. весьма своеобразный парагенез железистых минералов, включающий и такие несвойственные осадочным породам формы, как сульфаты и свободные гидроокислы.

Примерные содержания железистых минералов в нижнем слое рудного осадка, высчитанные по данным химических анализов, следующие (%):

Гидроокислы Fe^{2+}	30
Карбонаты	7
Вивианит	4
Гидротроилит	5,25
Пирит	0,25
Сульфат Fe^{2+}	3,25

Гидроокислы железа составляют несколько больший процент осадка, поскольку илы содержат значительные количества адсорбированной воды. Дополнение до 100% состоит из растворимых солей морской воды, попавших в осадок при его высушивании, элементарной серы — 1,73%, являющейся продуктом окисления сероводорода, и примеси пеплового материала.

ГЕНЕЗИС РУДНЫХ НАКОПЛЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Бесспорно, что железорудные осадки Санторинской кальдеры обязаны своим происхождением подводной вулканической деятельности. Материал, слагающий руды, в подавляющей своей части, за исключением обломков пород и пирокластики, поступал в морскую воду в составе низкотемпературных сероводородно-углекислых гидротерм, имеющих низкий $pH \approx 5$, возможно несколько меньший. Основные компоненты, мигрирующие в составе гидротерм и обогащающие морскую воду над фумароль-

ными полями,— Fe, Mn, SiO_2, P (Пушкина, 1966), из малых элементов, возможно, Pb и Zn. Состав рудоносных гидротерм, естественно, в значительной степени определяет состав железорудных осадков, которые, как было показано, характеризуются повышенным содержанием SiO_2, незначительно обогащены P, Pb и Zn и совершенно не содержат титана. Причины низких концентраций марганца в рудном осадке будут рассмотрены несколько позже.

Очень важен для понимания генезиса железорудных осадков вопрос о формах миграции железа. Зная, что растворы, транспортирующие рудные компоненты, были кислыми, можно допустить, что железо шло в двухвалентной форме, поскольку при величине *pH* порядка 5, трехвалентное железо в растворе существовать не может. Ценные данные, подтверждающие это положение, приведены в работе Беренда (Behrend, 1936), где он ссылается на материалы греческих ученых Георгаласа и Лиатсикаса, проводивших непосредственные систематические наблюдения над деятельностью подводных источников в период извержения Санторина 1925—1926 гг. и в течение нескольких лет после его завершения. Они обратили внимание на изменение окраски морской воды в местах выхода газовых струй. Поднимающаяся от источников вода, по свидетельству этих исследователей, в первый момент, в отличие от обычной голубой морской воды, имеет грязную темно-зеленую окраску, быстро сменяющуюся красновато-коричневой.

Это явление может иметь единственное объяснение — зеленая окраска воды связана с поступающим в составе гидротерм закисным железом, которое при соприкосновении с кислородом быстро окисляется, образуя коллоидные частицы гидроокиси трехвалентного железа, коагулирующие в морской воде и падающие на дно в виде красно-оранжевых хлопьев. Процесс окисления и коагуляции, как уже отмечалось, происходит очень быстро.

Какова же дальнейшая судьба осевших на дне гелей трехвалентного железа и каким образом можно представить себе механизм образования в Санторинской кальдере двух железорудных слоев, имеющих близкий химический, но совершенно различный минералогический состав?

Как известно, в обычных осадочных породах закисное железо присутствует в силикатной, карбонатной и сульфидной формах, причем все минералы закисного железа образуются в процессе диагенеза.

Теоретическое обоснование процессов преобразования в диагенезе элементов с переменной валентностью и прежде всего железа, детально и полно было дано в ряде работ Н. М. Страхова. Установлено, что основным фактором, регулирующим эти процессы, является содержание в осадках $C_{орг.}$

Можно было бы думать, что и в нашем случае под действием органического вещества происходит редукция окисного железа верхнего слоя и формирование минералов закисного железа. Это предположение, однако, опровергается данными по содержанию органического вещества в рудных осадках и качественным составом присутствующей там органики.

В верхнем слое содержание $C_{орг.}$ составляет 1,21—2,13%, в нижнем — 2,32—3,50%, при этом основная часть органического вещества представлена фитобентосом — это обрывки свежих, совершенно не разложенных тканей донной растительности, в изобилии встречающейся в мелководной прибрежной части кальдеры близ острова Нео Камени. Значительные колебания содержаний $C_{орг.}$ в осадках связаны с неравномерным распределением в них обрывков водорослей. Ясно, что присутствующее в рудных осадках $C_{орг.}$ не может воздействовать на окисные формы в качестве редуцента, тем более, что при высоких содержаниях в рудах железа на редукцию его должны расходоваться бо́льшие количе-

ства $C_{орг.}$, и процессы редукции под действием органики, как показал Н. М. Страхов, протекают в осадке медленно.

По-видимому, при формировании минералов закисного железа в вулканогенном процессе в качестве восстановителя действует H_2S, присутствие которого в некоторых источниках Санторина не вызывает сомнений. В том случае, если сероводородные источники выходят в местах, не содержащих железистых осадков, H_2S проходит сквозь слой морской воды, частично окисляется с выделением хлопьев самородной серы, а частично уходит в атмосферу. Примером таких сероводородных безжелезистых фумарольных полей может служить поле бухты Е (см. рис. 16) у восточного края острова Нео Камени. Если же в пределах одного фумарольного поля присутствуют углекислые гидротермы, выделяющие железо, и гидротермы, содержащие H_2S, и сероводород проходит сквозь толщу железистого ила, состоящего из гидроокислов трехвалентного железа, неизбежно должны иметь место восстановительные процессы и преобразование форм железа, протекающие под влиянием H_2S.

Выше уже отмечалось, что оба слоя железистого ила имеют одну и ту же величину $pH=5{,}2$. Окислительно-восстановительный потенциал их, естественно, существенно различен. Верхний слой, состоящий из гидроокислов трехвалентного железа, имеет Eh положительный, порядка $+260+270$ *mv*, в нижнем слое Eh — отрицательный, около —40 *mv*, среда восстановительная. Окислительно-восстановительный потенциал осадков определялся в лаборатории физико-химического эксперимента ИГЕМа.

Очень тщательные детальные исследования взаимодействия H_2S с гидроокисью Fe^{3+} с изучением скорости реакции, продуктов ее и механизма их образования были проведены японским ученым Т. Кумаи (1957, 1958, 1960). Он установил зависимость конечных продуктов реакции от pH среды. При pH выше 4,5—5, независимо от количества гидроокиси железа и концентрации сероводорода, образуются сульфиды железа; при pH ниже 4,5—5 образования сульфидов железа не происходит, и сероводород восстанавливает гидроокись Fe^{3+} согласно уравнению: $2Fe(OH)_3+H_2S+4H^+=2Fe^{2+}+S+6H_2O$. При этом восстановление сопровождается повышением pH раствора. Образование сульфидов начинается лишь после того, как pH суспензии превысит 4,5—5.

В описании опыта отмечено, что при пропускании сероводорода через красно-коричневую суспензию гидроокислов Fe^{3+} с $pH<4{,}5$ она постепенно меняет окраску на желтую и мутно-белую, pH раствора повышается, и при достижении величины 4,5—5 суспензия очень быстро окрашивается в черный цвет, свидетельствующий о начавшемся образовании сульфидов.

Соотношение в осадке восстановленного железа и новообразованных сульфидов является функцией начального pH раствора, исходных количеств гидроокиси Fe^{3+} и концентрации H_2S, а также времени их взаимодействия.

Было установлено также, что pH среды определяет и состав образующихся сульфидов — в щелочной среде с pH выше 10 в осадок выпадает только полуторасернистое железо — Fe_2O_3, с уменьшением величины pH увеличивается количество образующегося моносульфида железа, который в кислой среде является преобладающей формой.

Суммируя изложенное выше, механизм формирования Санторинских железорудных осадков можно представить следующим образом.

Основной рудный компонент — железо — поступает в бассейн в составе гидротерм, имеющих низкую температуру и преимущественно углекислый состав; железо в гидротермах находится в закисной форме, главным образом в виде карбонатов и бикарбонатов. При смешении гидротерм с содержащей кислород морской водой закисные формы железа быстро окисляются, переходя в гелевидные хлопья аморфной гидроокиси

трехвалентного железа, которые падают на дно и образуют слой ржаво-бурого очень тонкого железистого ила. Расположенные тут же сероводородные источники поставляют H_2S, который, проходя через железистый осадок, состоящий из гидроокислов Fe^{3+}, вступает с ними во взаимодействие, восстанавливая трехвалентное железо. Этот процесс сопровождается некоторым повышением *pH*, что приводит к образованию сульфидов, главным образом моносульфида — гидротроилита, окрашивающего осадок в черный цвет. Наблюдаемая величина *pH* осадка (5,2), как раз соответствует величине *pH*, при которой, согласно данным Т. Кумаи, происходит образование сульфидов.

Восстановленные сероводородом ионы железа частично связываются с CO_2, образуя тонкорассеянные частички железистого карбоната, садка которого вызвана, по-видимому, уходом в воздух избыточных количеств CO_2. Очень небольшая часть ионов двухвалентного железа соединяется с SO_3 и P_2O_5, образуя сульфаты и вивианит; возможно, происходит также образование незначительных порций силикатов железа.

Такая трактовка механизма формирования рудного осадка, содержащего сложный комплекс минералов закисного железа, не противоречит изложенным выше экспериментальным данным Т. Кумаи.

Существование верхнего слоя окисленного ила может быть связано с полным исчерпанием поступающего снизу сероводорода в нижележащих слоях. Какая-то часть H_2S достигает верхних горизонтов, но не успевает прореагировать с гидроокислами Fe^{3+}, частично окисляется кислородом морской воды, частично же уходит в атмосферу. Это подтверждается существованием в пределах фумарольного поля с железистым илом единичных источников с запахом H_2S.

Рудообразующий осадок в целом на данном этапе своего существования находится в состоянии неустойчивого равновесия и контролируется двумя противоположно направленными процессами — поверхностным окислением за счет кислорода морской воды и процессом редукции окисных форм вулканогенным сероводородом.

Конкретное соотношение минералогических форм в осадке является функцией многих факторов: *pH* среды, количества и состава вулканических газов, концентрации сероводорода, скорости накопления осадка и, наконец, времени его существования.

По мере накопления верхнего слоя и поступления снизу новых порций H_2S все новые и новые горизонты рыжего ила будут попадать в сферу деятельности восстановительных процессов, при этом будет формироваться разнообразный, но неустойчивый парагенез минералов закисного железа.

Выше было отмечено высокое содержание в рудных осадках свободной SiO_2, не входящей в состав пепловой примеси. Анализ проб морской воды близ выходов термальных источников также показал высокое содержание в них SiO_2. По данным З. В. Пушкиной (1966), содержание кремнезема в верхнем слое воды фумарольных полей составляет 10—14 *мг/л*, при 0,14—0,19 *мг/л* в окружающей морской воде. Факт поступления кремнезема с гидротермами, таким образом, несомненен. Большой интерес в связи с этим представляет вопрос о механизме его осаждения.

Как известно, в обычном осадочном процессе садка кремнезема в морских бассейнах происходит исключительно биогенным путем.

Изучение рудного осадка под микроскопом показало, что в нем широко развиты кремневые организмы — скелеты разного вида диатомовых, реже радиолярии, редкие и мелкие спикулы губок (см. табл. II). Наряду с органогенным кремнеземом рудный осадок содержит мелкие тонкорассеянные комочки опала. Эта форма концентрации SiO_2 имеет подчиненное значение, но тем не менее присутствует в осадке в заметных количествах. Каково же происхождение частиц аморфной SiO_2 в рудном осадке?

Из работ Краускопфа, Окамото и других исследователей известно, что растворимость аморфной SiO_2 при нормальной температуре составляет 100—140 *мг/л*, с повышением температуры растворимость кремнезема растет и при $t=85$—95° достигает 300—380 *мг/л* (Krauskopf, 1956).

Концентрация кремнезема в пробах воды над фумарольными полями в Санторинской кальдере, как было сказано, составляет 10—14 *мг/л*, т. е. вода близ источников содержит SiO_2 в количествах, весьма далеких от насыщения, что исключает возможность хемогенной садки даже в непосредственной близости от вулканогенных источников.

Н. М. Страхов, говоря о механизме осаждения гидротермального кремнезема, отмечал большую сложность этого процесса и зависимость его от типа гидротерм. В случае высачивания кислых гидротерм, несмотря на пересыщение воды кремнеземом, вызываемое охлаждением растворов, химической разгрузки не происходит благодаря стабильности растворов в кислой среде и разбавлению их морской водой, поэтому садка SiO_2 может идти только биогенно (Страхов, 1963).

Г. Хардер (Harder, 1964) считает возможным два способа химического осаждения аморфного кремнезема в вулканогенном железорудном процессе. Первый способ — соосаждение положительно заряженных золей гидроокислов железа и отрицательно заряженных ионов кремнекислоты, и второй, в принципе не на много отличающийся от первого, это адсорбция кремнекислоты свежеобразованными гидроокислами железа.

Точка зрения Хардера противоречит данным Краускопфа (Krauskopf, 1956), согласно которым кремнезем из морской воды не осаждается под влиянием содержащихся там частиц кальцита, окислов железа, глинистых минералов и т. д.

В осадках кальдеры, за пределами фумарольных полей с собственно рудными накоплениями свободный кремнезем присутствует также в основном в биогенной форме; обнаруженные там редкие мелкие комочки опала представляют несомненно диагенетические образования и возникают при растворении кремневых остатков, радиолярий, спикул губок, значительная часть которых в осадках замещена карбонатным веществом.

По-видимому, и в рудном осадке опал возникает в диагенезе при растворении кремневых организмов. Краускопф отмечал, что извлечение SiO_2 из ненасыщенных растворов — свойство живых организмов, которым кремнезем нужен для построения раковин, последние после смерти организмов растворяются. Процесс растворения обычно протекает очень медленно, однако при повышении температуры скорость его значительно возрастает (Krauskopf, 1956). Известно также, что растворимость твердых фаз кремнезема не одинакова и что максимальной растворимостью обладает биогенно осажденный кремнезем.

Все изложенное дает нам право считать, что садка SiO_2 при высачивании гидротерм в Санторинской кальдере идет биогенным путем, а образование мелких комочков опала происходит в осадке в диагенезе за счет растворения кремневых организмов.

Низкие концентрации в рудном осадке Mn связаны с его большей, чем у Fe, геохимической подвижностью. Согласно данным Л. П. Листовой (1961), осаждение железа и марганца из раствора при окислении и изменении реакции среды от слабокислой до щелочной происходит не одновременно — железо выпадает быстрее марганца при pH около 7, а марганец дольше остается в растворе, для его осаждения требуется $pH>8$.

Садка основных порций вулканогенного марганца происходит не у выходов гидротерм, как это имеет место при осаждении железа, а за пределами фумарольных полей в кальдере, где наиболее тонкие осадки

западин содержат до 0,5—0,69% Mn при содержании его в рудном осадке не более 0,02%.

По данным З. В. Пушкиной, концентрация марганца в верхних горизонтах морской воды над фумарольными полями составляет 1,0—3,5 *мг/л*, тогда как основной рудный компонент — железо — содержится там всего лишь в количестве 0,5—0,6 *мг/л*, в единичных пробах повышаясь до 1—2 *мг/л*, причем, как уже было сказано, железо находится не в растворенной, а в коллоидно-дисперсной форме и довольно равномерно распределяется в толще воды по вертикали. Эти факты подтверждают вывод о быстром осаждении железа и гораздо большей подвижности марганца, не накапливающегося в рудном осадке.

Фосфор в гидротермах содержится в небольших количествах, по З. В. Пушкиной, концентрация его обычно колеблется в пределах 0,02—0,04 *мг/л*. Вода одной из бухт содержит 0,2—0,24 *мг/л* фосфора (Пушкина, 1966). По-видимому, поступление фосфора в бассейн происходило неравномерно, что нашло свое отражение в различных его содержаниях в верхнем и нижнем слоях рудного осадка. В черном иле P концентрируется в аутигенном вивианите, в красном он, вероятно, находится в равномерно рассеянной форме.

Отсутствие данных по содержанию малых элементов в водах фумарольных полей затрудняет решение вопроса об их источнике. Крайне низкие концентрации V, Cr, Ni, Co и Cu в рудных осадках и незначительное обогащение их Pb и Zn позволяют считать, что первые пять элементов в составе рудоносных гидротерм не выносятся, а Pb и Zn имеют вулканогенный источник. Поступление этих элементов, так же как и P, происходит, вероятно, неравномерно, благодаря чему разные горизонты рудного осадка содержат неодинаковые количества Pb и Zn (в верхнем слое Pb—0,0285%, Zn—0,0139%; в нижнем Pb—0,0013%, Zn—0,0022%).

Причиной высоких концентраций бора в железистых осадках при обычном содержании его в воде близ источников, является, как было показано выше, адсорбция его гидроокислами железа.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe, Mn, Ti, P И ПЯТИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (V, Cr, Ni, Co, Cu) В ДОННЫХ ОСАДКАХ САНТОРИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КРИТСКОГО БАССЕЙНА

Рассмотрев основные особенности механизма и химизма вулканогенно-осадочного железорудного процесса в кальдере Санторина, интересно выяснить форму и степень влияния этого процесса на близлежащие осадки, определить геохимический фон вулканогенного железонакопления и его специфику по сравнению с нормально осадочным рудообразованием.

Специфика эта состоит прежде всего в том, что некоторые элементы имеют сложный источник поступления их в осадок. Установлено, что железо и марганец в осадках кальдеры присутствуют по крайней мере в двух основных формах — в составе твердых продуктов вулканической деятельности — обломках пород и пирокластике — и в виде гелей гидроокислов железа и марганца, идущих в составе вулканогенных гидротермальных растворов.

Мы начнем с анализа распределения валовых содержаний всех изученных элементов, а затем попытаемся выявить закономерности размещения гидротермально внесенных порций железа и марганца.

Чтобы по возможности полно охарактеризовать особенности распределения каждого элемента в поверхностном слое осадков, были определены их средние содержания в осадках разного гранулометрического состава и составлены карты размещения элементов на площади Санторинской вулканической зоны и окружающих ее частей Средиземного моря. Поскольку осадки этого района характеризуются пестрым распределением $CaCO_3$, содержание которого колеблется от 0 до 60—70%, карты были составлены не только для натурального осадка, но и для бескарбонатного вещества.

В дополнение к этим картам для железа и марганца как элементов, имеющих неодинаковый источник и наиболее сложный характер распределения, были составлены более подробные карты процентных содержаний их в осадках собственно Санторинской вулканической зоны, включающей кальдеру и непосредственно прилегающие к островам участки закальдерного мелководья. В этой зоне распределение элементов в натуральных осадках мало чем отличается от распределения их в бескарбонатном материале благодаря общей низкой карбонатности внутрикальдерных илов, что позволяет ограничиться демонстрацией одной из карт.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

Железо

Данные по содержанию железа в верхнем слое различных типов осадков в кальдере Санторина и на окружающей ее широкой площади морского дна приведены в табл. 11, из которой видно, что в целом осад-

ки внутри кальдеры обогащены железом по сравнению с гранулометрически однотипными отложениями за кальдерой, причем наиболее резко разница эта выявляется при сравнении концентраций железа в натуральном осадке. Однако и при пересчете на бескарбонатное вещество, осадки внутри кальдеры оказываются более богатыми железом, чем те же типы илов вне вулканической зоны.

Таблица 11

Распределение железа (%) в различных типах осадков

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный сухой осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный сухой осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески*	6	3,38	5,76	4,40	3,95	6,19	4,67	4	1,02	2,00	1,64	3,31	4,52	3,86
Крупные алевриты	10	4,08	4,79	4,52	4,24	5,17	4,93	11	2,61	3,69	3,22	3,37	4,16	3,80
Мелкоалевритовые илы	19	4,23	17,15	5,97	4,37	17,54	6,37	16	1,89	2,91	2,36	2,95	4,57	3,61
Известково-глинистые илы								6	2,03	2,61	2,43	4,84	6,89	5,53

* В группу внутрикальдерных типов включены образцы пляжных песков закальдерного мелководья с восточной стороны острова Тира, аналогичные по вещественному составу внутрикальдерным вулканогенно-терригенным пескам.

Напомним, что в процессе отбора проб при подъеме дночерпателя, как правило, частично или целиком размывается верхний наиболее обводненный 1,5—2-сантиметровый слой, который в самых тонких внутрикальдерных илах содержит обычно значительно более высокие концентрации железа, чем нижележащие слои. Отобрать пробы верхнего железистого горизонта, к сожалению, удалось лишь на единичных станциях, количества содержащегося там железа были учтены при построении карт процентных содержаний, но приведенные в работе средние содержания железа в поверхностном слое мелкоалевритовых илов внутри кальдеры несомненно несколько занижены, поскольку на большинстве станций самый верхний железистый слой отдельно не отбирался и не анализировался.

Существуют две основные причины обогащения железом внутрикальдерных осадков. Повышенное содержание железа в грубозернистых песчано-алевритовых илах, развитых вокруг островов, связано с их минералогическим составом — широким развитием там таких высокожелезистых компонентов вулканических пород, как магнетит и пироксены, накапливающихся в этих осадках в результате процессов естественного шлихования. В мелкоалевритовых илах причиной высоких концентраций железа является поствулканическая деятельность, в результате которой термальные воды поставляют значительные количества растворенного железа, которое локализуется, как будет показано дальше, преимущественно в тонких осадках внутрикальдерных западин. Именно эти илы в отдельных пробах самого верхнего слоя содержат максимальные количества железа — до 17,54%. Среднее, заведомо заниженное содержание железа в мелкоалевритовых илах — 6,37% при 3,61% в бескарбонатном веществе аналогичных илов за кальдерой. Концентрация железа в натуральных осадках внутри кальдеры очень незначительно отличается от концентрации его в бескарбонатном материале благодаря общей низкой карбонатности внутрикальдерных илов.

За пределами Санторинской вулканической зоны распределение железа в натуральном осадке незакономерно и беспорядочно, что связано

с неравномерным «разбавлением» вулканогенно-терригенного материала карбонатами. При пересчете на бескарбонатное вещество картина меняется, выявляется максимальное обогащение железом самых тонких известково-глинистых илов. Причина этого становится ясна при анализе распределения железа в гранулометрическом спектре закальдерных осадков (табл. 12).

Соединения железа существенно обогащают тонкие фракции осадков, особенно субколлоидную фракцию <0,001 *мм*. В связи с этим понятно обогащение железом тонких известково-глинистых осадков, содержание глинистой фракции в которых больше 60%. Для бескарбонатной части остальных типов закальдерных илов (пески, крупные и мелкие алевриты) характерно равномерное распределение железа, что связано с близким минералогическим составом алевритовых и песчаных фракций гранулометрически разных отложений.

Таблица 12

Распределение железа в гранулометрическом спектре закальдерных илов

Фракция (*мм*)	Содержание железа (%)	
	Ст. 1351 (мелкоалевритовый ил)	Ст. 1344 (известково-глинистый ил)
>0,1	1,81	0,98
0,1 —0,01	1,95	2,79
0,01—0,001	2,93	3,63
<0,001	3,49	6,14

С еще большей наглядностью и детальностью особенности распределения железа в поверхностном слое осадков вскрываются при анализе карт процентных содержаний (рис. 18). На карте, составленной для натуральных осадков, четким пятном повышенных концентраций железа выделяется Санторинская вулканическая зона, внутри которой наиболее высокие значения связаны с самыми тонкими осадками внутрикальдерных западин. Содержание железа в карбонатных осадках обширной акватории Эгейского моря вокруг Санторинских островов невелико (1—3%), распределение его довольно равномерно.

При пересчете на бескарбонатное вещество картина распределения железа существенно меняется, и на карте выделяются две области повышенных концентраций — Санторинская вулканическая зона и большая площадь распространения известково-глинистых осадков в центральных частях Критской котловины, где как уже было сказано, железо связано с тонким глинистым материалом. Среднее содержание железа там составляет 5—6%.

В пределах Санторинской зоны (рис. 19) самые большие концентрации железа приурочены к наиболее тонким мелкоалевритовым илам, выполняющим самые глубокие участки дна кальдеры. В центральных частях северной котловины вырисовывается пятно максимальных концентраций, составляющих в среднем 6—8%, а в верхнем 2-сантиметровом слое — до 11—17%. В центре южной впадины содержание Fe — 5—6%. В песчано-алевритовых илах внутри кальдеры, исключая осадки впадин, а также в пределах узкой песчаной прибрежной полосы с внешней стороны острова содержание железа составляет 4—5%.

Незначительное повышение содержания железа (5,11—5,17%) наблюдается в илах, образующих небольшой «язык», отходящий от фумарольного поля с железорудным осадком у острова Нео Камени, причем направление «языка» соответствует направлению течения. Повышенной концентрацией элемента характеризуются также осадки некоторых участков прибрежной внутрикальдерной песчаной полосы. Так, в северо-восточной части кальдеры они содержат 5—6% железа, что связано с широким развитием в этой части острова Тира ожелезненных туфов.

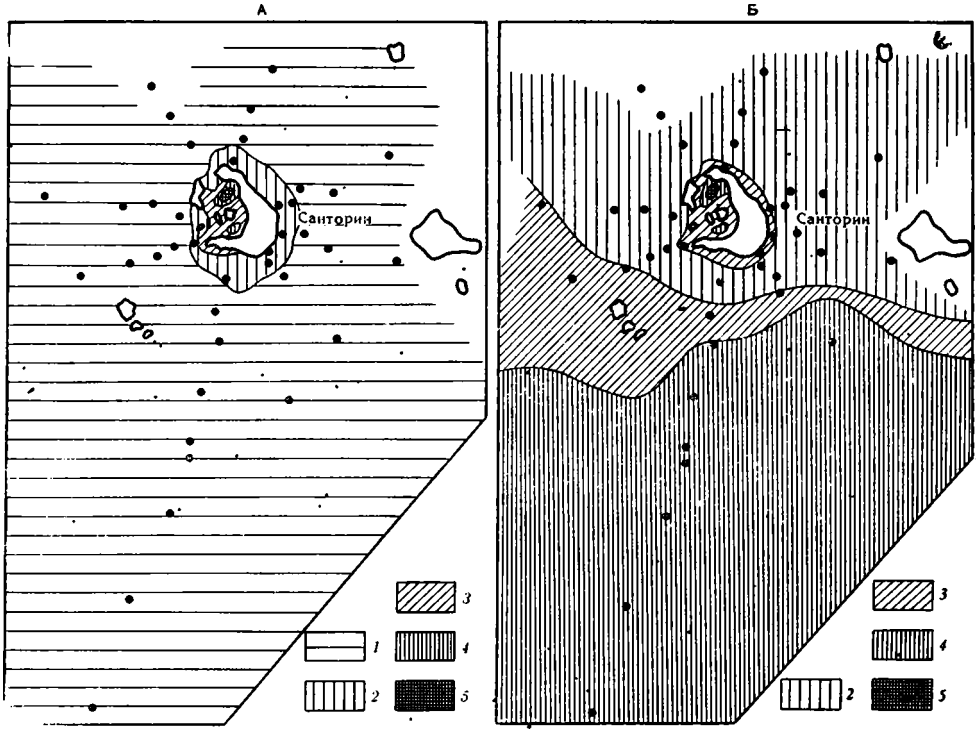


Рис. 18. Схема распределения железа в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

А — в натуральном осадке, Б — в бескарбонатном веществе
1 — 1—3%; *2* — 3—4%; *3* — 4—5%; *4* — 5—6%; *5* — >6% (на всех картах распределения точками показаны места взятия проб)

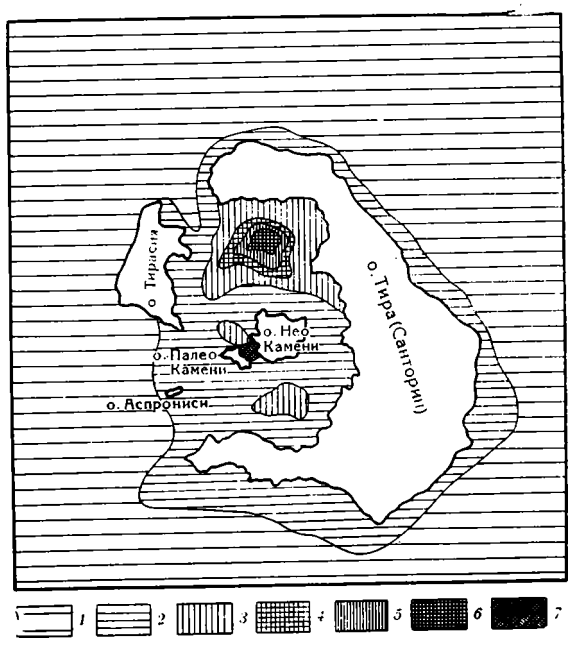


Рис. 19. Распределение железа в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны

1 — <4%; *2* — 4—5%; *3* — 5—6%; *4* — 6—7%; *5* — 7—8%; *6* — >8% (до 17,54%); *7* — >25% (руда)

Концентрации марганца во всех типах осадков внутри кальдеры и за ее пределами (табл. 13) возрастают по мере перехода от песков к более тонким мелкоалевритовым и глинистым илам. Эта закономерность имеет место для натуральных осадков, еще более отчетливо она проявляется в пересчете на бескарбонатное вещество.

Таблица 13

Распределение марганца (%) в различных типах осадков

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный сухой осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный сухой осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	0,10	0,14	0,12	0,11	0,15	0,14	6	0,02	0,04	0,04	0,06	0,10	0,09
Крупные алевриты	10	0,12	0,18	0,15	0,13	0,19	0,17	11	0,06	0,13	0,09	0,07	0,16	0,11
Мелкоалевритовые илы	19	0,20	0,62	0,35	0,23	0,69	0,38	15	0,08	0,13	0,10	0,11	0,21	0,15
Известково-глинистые илы								7	0,08	0,11	0,10	0,20	0,26	0,22

Сравнение средних содержаний марганца в осадках внутри кальдеры и вне ее показывает, что марганец, подобно железу, обогащает внутрикальдерные илы. Это вызвано теми же причинами, какие действуют при накоплении железа. Первая причина — разница в минералогическом составе терригенной части осадков. В осадках кальдеры широким развитием пользуются обломки развитых на суше андезито-дацитов и отдельных слагающих их компонентов, в частности пироксенов; в закальдерных илах преимущественное развитие получают обломки вулканического стекла и пемза. Содержание (%) MnO в обломках пород и пироксенах выше, чем в стекле и пемзе.

Андезито-дациты	0,16—0,18
Пироксены	0,51
Пемза	0,09
Вулканическое стекло	0,05

Вторая, основная, причина относительно высоких концентраций Mn в кальдере — поступление элемента в составе термальных растворов. Степень обогащения марганцем тонких осадков внутри кальдеры значительно выше, чем железом, что связано, как это было показано выше, с большей геохимической подвижностью марганца.

Вне вулканической зоны Санторина наблюдается обычное, в целом незначительное, но закономерное возрастание средних содержаний марганца от песков к тонким глинистым илам.

Карты распределения марганца в поверхностном слое (рис. 20) напоминают карты процентных содержаний железа. Натуральные осадки только внутри кальдеры содержат >0,10% марганца, за кальдерой распределение его довольно равномерное, содержания небольшие (0,02—0,1%).

При пересчете на бескарбонатное вещество, кроме небольших пятен высоких концентраций марганца в кальдере, выделяется обширная область развития тонких известково-глинистых илов с повышенным (0,2—0,3%) содержанием элемента.

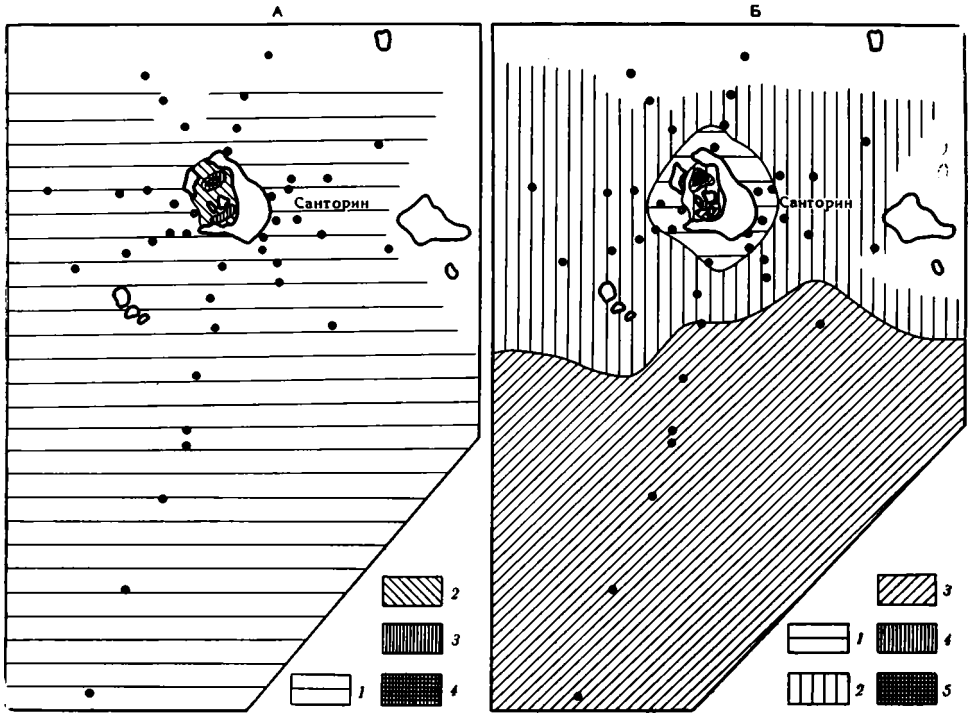


Рис. 20. Распределение марганца в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

А — в натуральном осадке: *1*—0,02—0,10%; *2*—0,10—0,20%; *3*—0,20—0,40%; *4*—0,40—0,60%; Б — в бескарбонатном веществе: *1*—0,05—0,15%; *2*—0,15—0,20%; *3*—0,20—0,30%; *4*—0,30—0,40%; *5*—0,40—0,70%

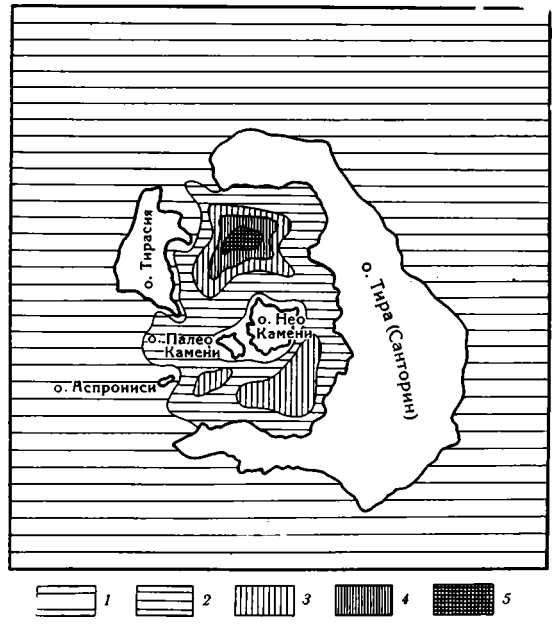


Рис. 21. Распределение марганца в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны

1—0,05—0,15% *2*—0,15—0,20%; *3*—0,2—0,4%; *4*—0,4—0,6%; *5*—>0,5 (до 0,69%)

Распределением Mn в Санторинской кальдере (рис. 21) также в целом напоминает распределение там железа. Оба эти элемента, правда, в разной степени обогащают наиболее тонкие осадки западин, причем у марганца эта тенденция проявляется более четко, чем у железа. В центральной части северной котловины содержание Mn составляет 0,4—0,6%, в единичных пробах до 0,69%, в осадках южных впадин —0,2—0,4%.

Фосфор

Распределение фосфора по типам осадков и по площади отличается наибольшей равномерностью (табл. 14). Из табл. 14 видно, что содержание фосфора в осадках различного гранулометрического состава внутри кальдеры не меняется, в целом оно несколько выше, чем в аналогичных осадках закальдерного пространства.

Таблица 14

Распределение фосфора (%) в различных типах осадков

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	0,05	0,08	0,06	0,06	0,08	0,07	4	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05	0,03
Крупные алевриты	10	0,05	0,06	0,06	0,05	0,08	0,07	11	0,04	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05
Мелкоалевритовые илы	19	0,04	0,07	0,06	0,04	0,08	0,07	16	0,03	0,05	0,04	0,04	0,10	0,06
Известково-глинистые илы								7	0,04	0,04	0,04	0,08	0,11	0,09

Незначительное обогащение фосфором внутрикальдерных илов может быть связано с развитием там диатомовых водорослей, которые по данным А. П. Виноградова (1944), способны концентрировать в среднем 0,5—1% фосфора. В закальдерных илах содержание диатомовых ниже, чем в осадках кальдеры.

Другой причиной несколько повышенных концентраций фосфора внутри кальдеры могут быть некоторые различия в петрографическом составе осадков — более высокое содержание внутри кальдеры обломков андезито-дацитов, содержание фосфора в которых в среднем равно 0,1%; в обломках пемзы и вулканического стекла, широко развитых за кальдерой, фосфор содержится в количестве 0,03—0,07%.

За кальдерой в натуральном осадке разного гранулометрического состава фосфор также распределен весьма равномерно. При пересчете на бескарбонатное вещество содержание его, естественно, возрастает и отчетливо выступает обычная установленная Н. М. Страховым на примере других водоемов закономерность — возрастание концентрации фосфора от песков и алевритов к известково-глинистым илам; однако возрастание это незначительно, и различия в распределении фосфора по типам осадков невелики.

Карты площадного распределения фосфора (рис. 22) показывают, что в натуральном осадке область относительно повышенных концентраций фосфора (0,05—0,07%) совпадает с площадью Санторинской кальдеры. Закальдерное пространство моря характеризуется равномерным распределением элемента, содержание которого составляет 0,02—0,05%.

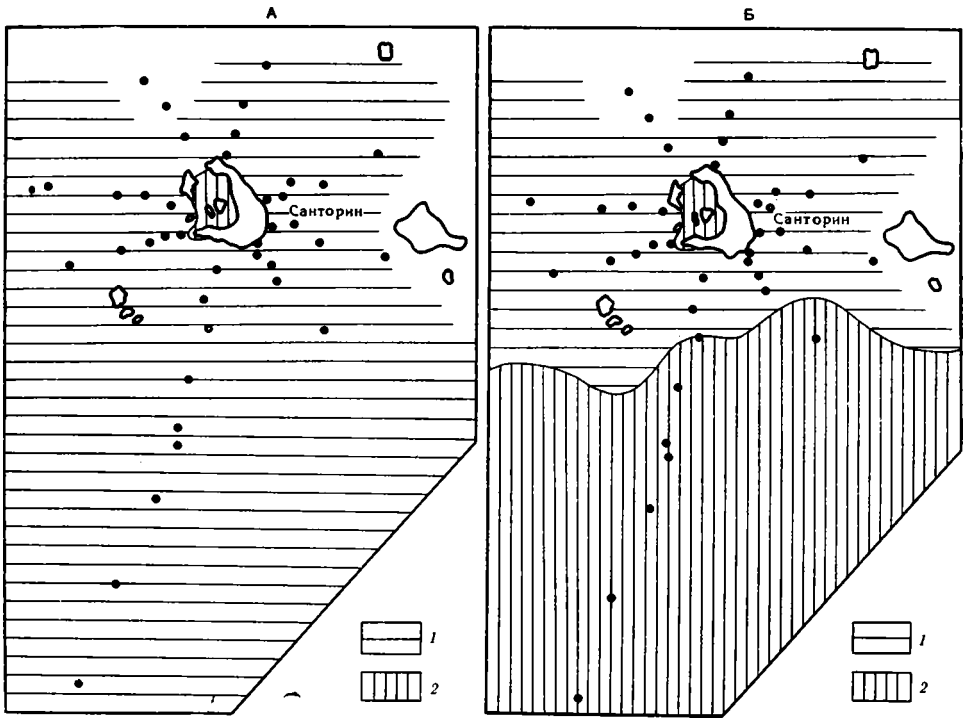


Рис. 22. Распределение фосфора в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

А — в натуральном осадке; Б — в бескарбонатном веществе
1—0,02—0,05%; *2*—0,05—0,10%

При пересчете на бескарбонатное вещество различия в содержании фосфора в кальдерных и закальдерных осадках сглаживаются, а в южной части бассейна, в области развития известково-глинистых осадков вырисовывается зона повышенных концентраций (0,07—0,10%), отражающая обычную связь элемента с тонкодисперсными компонентами осадка.

Титан

Анализируя данные по распределению титана в осадках разного гранулометрического типа в кальдере и за ее пределами (табл. 15) трудно отметить сколько-нибудь значительные колебания содержаний элемента в различных осадках. Тем не менее, несомненно, имеет место общее обогащение титаном внутрикальдерных илов и в меньшей степени крупноалевритовых осадков за кальдерой. При пересчете на бескарбонатное вещество наиболее высокое среднее содержание титана оказывается в самых тонких известково-глинистых илах, широко развитых на площади бассейна.

Более наглядно и отчетливо характер распределения титана в поверхностном слое осадков виден на картах процентных содержаний (рис. 23).

В натуральных осадках пятно повышенных концентраций приурочено к зоне развития песчаных и крупноалевритовых илов в кальдере Санторина и в непосредственно прилегающей к островам полосе закальдерного мелководья. Это и естественно, поскольку осадки этой зоны обс-

Таблица 15

Распределение титана (%) в различных типах осадков

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	0,32	0,51	0,41	0,37	0,52	0,44	4	0,10	0,20	0,16	0,32	0,39	0,36
Крупные алевриты	10	0,34	0,42	0,39	0,38	0,43	0,40	11	0,26	0,44	0,35	0,33	0,45	0,43
Мелкоалевритовые илы	19	0,29	0,42	0,38	0,33	0,44	0,40	16	0,15	0,31	0,23	0,25	0,60	0,36
Известково-глинистые илы								7	0,17	0,27	0,23	0,45	0,61	0,53

гащены минералами тяжелой фракции андезито-дацитовых пород, накапливающимися здесь в результате процесса естественного шлихования. Эти минералы отличаются высоким содержанием титана — в магнитной части тяжелой фракции, состоящей в основном из магнетита, среднее содержание TiO_2 составляет 3,83%, в пироксенах — 1,72%, в андезито-дацитах Санторина — 0,40—0,50%.

Карта процентных концентраций титана в осадках Санторинской вулканической зоны (рис. 24) имеет большое сходство с картой распределе-

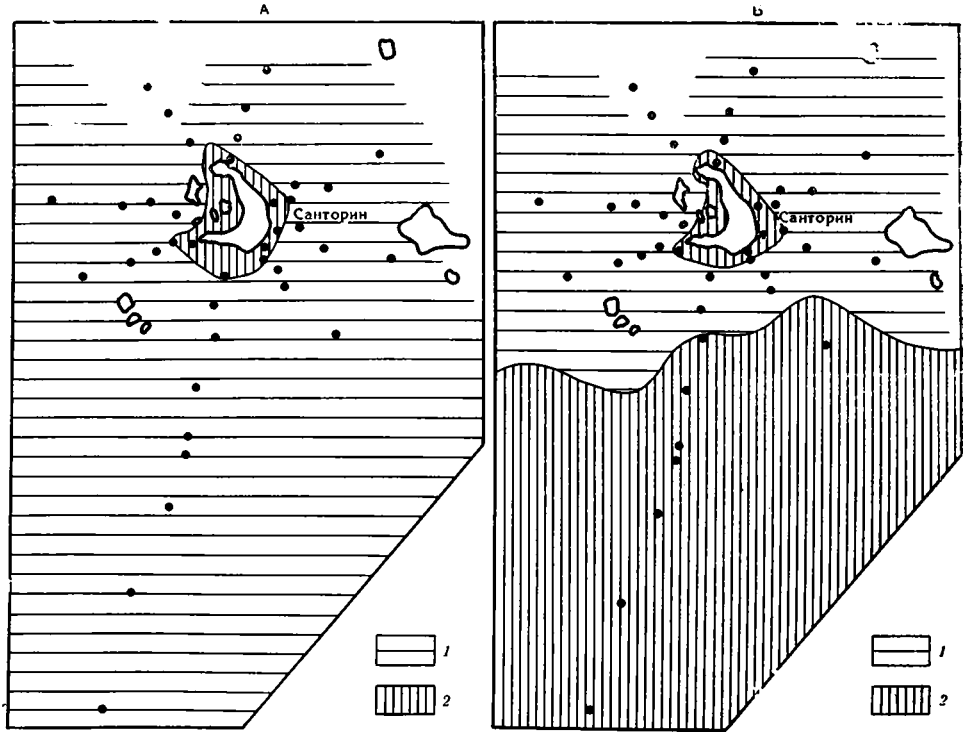


Рис. 23. Распределение титана в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

А — в натуральном осадке: *1*—0,10—0,35%; *2*—0,35—0,50%; Б — в бескарбонатном веществе: *1*—0,3—0,4%; *2*—0,4—0,6%

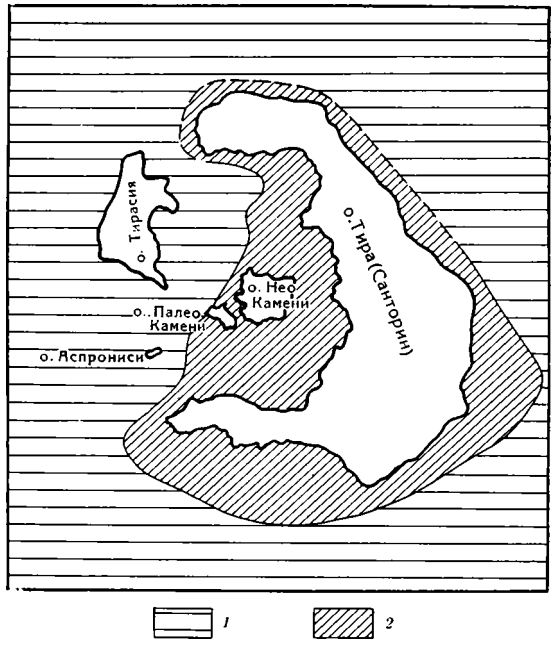


Рис. 24. Распределение титана в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны

1—<0,4%; *2*—>0,4%

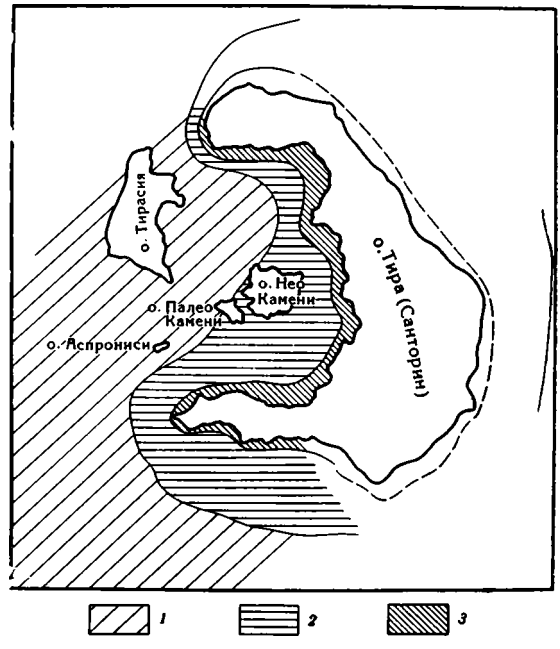


Рис. 25. Распределение минералов тяжелой подфракции в алевритовой фракции осадков Санторинской вулканической зоны

1—<5%; *2*—5—10%; *3*—>10%

ния там тяжелой подфракции алевритовой фракции (рис. 25), что также подтверждает связь титана с минералами тяжелой фракции.

Если исключить разбавляющее влияние карбонатного материала, на карте распределения титана, кроме Санторинской вулканической зоны, выделяется обширная область относительно повышенного содержания титана, совпадающая с областью развития известково-глинистых осадков в глубоководной части бассейна (см. рис. 23).

Причина существования в поверхностном слое осадков двух максимумов концентрации титана — одного в области развития песчано-алевритовых пород Санторинской вулканической зоны и второго в самых тонких известково-глинистых илах Критского бассейна — заключается, по-видимому, в существовании разных источников этого элемента. Одним источником титана является пирокластика и обломки вулканических пород и главным образом минералы тяжелой фракции андезито-дацитов, максимальное содержание которых наблюдается в прибрежных участках Санторинской вулканической зоны. С ними связан первый максимум повышенных концентраций титана. Другим источником элемента служат тонкодисперсные частицы глинистых минералов, поступающие в бассейн при размыве кор выветривания материковой суши и близлежащих островов и концентрирующиеся в глубоководных участках моря, создавая там второй, пелагический максимум.

Разный минералогический состав осадков Санторинской вулканической зоны и закальдерных частей бассейна, особенно его глубоководных участков, находит свое отражение в распределении титана в гранулометрическом спектре этих осадков (табл. 16).

Таблица 16

Распределение титана (%) в гранулометрическом спектре поверхностного слоя осадков

Фракция (*мм*)	В кальдере		За кальдерой
	Ст. 1016 (мелкоалевритовый ил)	Ст. 1024 (мелкоалевритовый ил)	Ст. 1344 (известково-глинистый ил)
>0,1	0,58	0,63	0,12
0,1 —0,01	0,54	0,56	0,49
0,01—0,001	0,54	0,58	0,77
<0,001	0,36	0,32	0,79

Приведенные в табл. 16 цифры показывают, что наиболее высоким содержанием титана характеризуются тонкодисперсные фракции закальдерных известково-глинистых илов, чем и объясняется существование области повышенных концентраций титана в глубоководной части бассейна, где осадки более чем на 60% состоят из частиц <0,01 *мм*.

Ванадий

Характеристика геохимического фона, на котором происходит процесс вулканогенного железонакопления в Санторинской зоне, не была бы полной без анализа размещения в осадках малых элементов, что особенно интересно в связи с существованием в этом районе термальных источников, позволяющих предполагать вулканогенный привнос микроэлементов. Несомненный интерес представляет также изучение поведения малых элементов в вулканогенно-осадочном железорудном процессе, выяснение влияния вулканизма на их распределение в осадках.

Содержание пяти элементов — V, Cr, Ni, Co и Cu — определялось в спектральной лаборатории ГИНа методом количественного спектрального анализа с параллельным химическим контролем отдельных образцов.

Для каждого элемента были составлены карты площадного распределения, а также таблицы и графики размещения их в различных типах осадков. Остальные элементы определялись полуколичественно, что не дало возможности установить определенных закономерностей распределения их на площади бассейна и по типам пород.

Таблица 17

Распределение ванадия в различных типах осадков в 10^{-4} %

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	76	130	107	79	141	116	6	28	75	54	61	104	79
Крупные алевриты	9	101	178	142	105	201	152	11	54	99	72	60	97	83
Мелкоалевритовые илы	19	117	188	155	121	203	166	16	42	89	58	66	100	87
Известково-глинистые илы								7	40	60	52	80	137	115

В табл. 17 приведены данные по распределению ванадия в различных осадках. При анализе таблицы прежде всего обращает на себя внимание существенная разница в содержании ванадия в илах внутри кальдеры и за ее пределами. Внутрикальдерные осадки содержат в 1,5—2,5 раза больше ванадия, чем аналогичные типы илов за кальдерой. Эта закономерность проявляется как для натурального сухого осадка, так и при пересчете на бескарбонатное вещество. Среднее значение содержания ванадия даже в самых тонких известково-глинистых илах за кальдерой остается ниже средних содержаний V в любом из типов внутрикальдерных илов. Максимально обогащены ванадием внутри кальдеры мелкоалевритовые илы, а среди последних самые тонкие осадки северной внутрикальдерной западины, где среднее содержание V — $176{,}10^{-4}$%, в мелкоалевритовых илах южной части кальдеры — $154{,}10^{-4}$%.

В натуральных осадках моря вне вулканической зоны Санторина ванадий распределяется равномерно; при пересчете на бескарбонатное вещество появляется четкий максимум в глубоководных известково-глинистых илах.

С большой наглядностью отмеченные выше особенности распределения ванадия проявляются при анализе карт процентных содержаний элемента в поверхностном слое илов (рис. 26). На всей площади моря, исключая кальдеру, в натуральном осадке содержатся близкие количества ванадия, не превышающие $100 \cdot 10^{-4}$%, а, как правило, колеблющиеся в пределах $40—70 \cdot 10^{-4}$%. Пятном повышенных концентраций выделяются осадки кальдеры.

После пересчета на бескарбонатное вещество внутрикальдерный максимум сохраняется, а в южной части бассейна вырисовывается обширная область повышенных содержаний ванадия, совпадающая с областью распространения известково-глинистых илов.

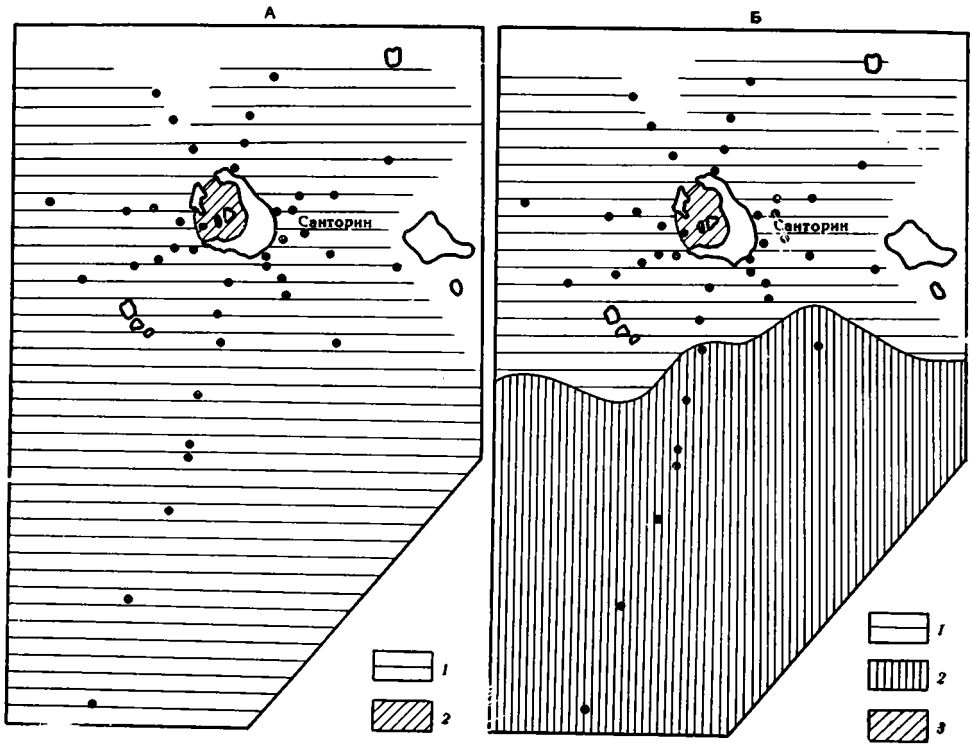


Рис. 26. Распределение ванадия в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна (%)

А — в натуральном осадке: *1* — 40—100×10⁻⁴; *2* — 100—200×10⁻⁴; Б — в бескарбонатном веществе: *1*—60—100×10⁻⁴; *2*—100—120×10⁻⁴; *3*—120—200×10⁻⁴

Хром

В кальдере по типам пород в натуральном осадке и бескарбонатном веществе хром распределяется равномерно (табл. 18). Содержание его невысокое и очень близко соответствует содержанию (20—30·10⁻⁴%) хрома в песках и крупных алевритах за кальдерой.

Таблица 18

Распределение хрома в различных типах осадков в 10^{-4} %

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	20	40	27	20	47	29	6	9	23	17	11	54	34
Крупные алевриты	10	16	33	26	16	38	28	11	16	45	25	18	53	29
Мелкоалевритовые илы	19	18	40	31	19	45	34	16	34	69	56	41	150	88
Известково-глинистые илы								7	62	94	78	150	189	170

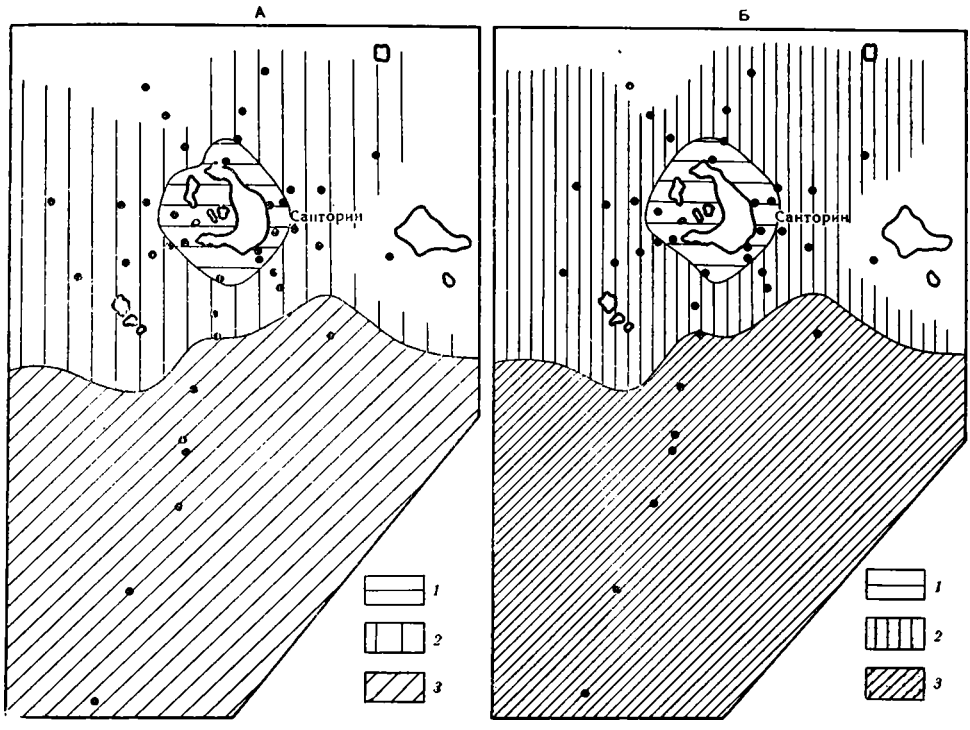


Рис. 27. Распределение хрома в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна (%)

А — в натуральном осадке: *1*—10—40×10⁻⁴; *2*—40—60×10⁻⁴; *3*—60—100×10⁻⁴; Б — в бескарбонатном веществе: *1*—15—50×10⁻⁴; *2*—50—150×10⁻⁴; *3*—150—200×10⁻⁴

В закальдерных осадках распределение хрома упорядочено — от песков содержание его растет к алевритам и максимума достигает в известково-глинистых илах. Особенно отчетливо этот максимум выражен при пересчете на бескарбонатное вещество.

Площадное распределение хрома точно отражает отмеченную выше закономерность — рост концентраций от песков и крупных алевритов к мелким алевритам и известково-глинистым илам.

Санторинская вулканическая зона для хрома представляет зону четко выраженного минимума. От островной мелководной зоны к открытому морю содержание Cr в осадках растет, достигая максимума в обширной пелагической области Критской котловины. Карты процентных содержаний хрома в натуральном осадке и бескарбонатном веществе (рис. 27) точно повторяют друг друга, меняются лишь абсолютные величины содержания элемента.

Никель

Характер распределения никеля по типам пород в кальдере и за кальдерой, так же как и абсолютные значения его концентраций, отличаются большим сходством с распределением и содержанием в осадках хрома (табл. 19).

Прогрессивное возрастание концентраций никеля от песков и крупных алевритов к мелкоалевритовым и известково-глинистым илам проявляется в закальдерных отложениях, особенно отчетливо и резко в их бескарбонатном остатке.

Таблица 19

Распределение никеля в различных типах осадков в 10^{-4} %

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	12	18	14	12	21	15	6	3	22	13	4	36	26
Крупные алевриты	10	10	28	17	10	32	18	11	7	43	19	8	51	22
Мелкоалевритовые илы	19	14	34	22	15	38	23	16	36	66	54	44	135	82
Известково-глинистые илы								7	65	103	81	162	207	177

Содержание элемента в крупнозернистых осадках (пески и крупные алевриты) минимально как в кальдере, так и за ее пределами.

Площадное распределение никеля в натуральном осадке и в бескарбонатном веществе (рис. 28) полностью повторяет схему распределения по площади моря хрома.

У никеля, так же как и у хрома, выделяются околоостровной минимум и обширный пелагический максимум, между которыми располагается область промежуточных концентраций. Средние величины содержания хрома и никеля в разных типах осадков близки.

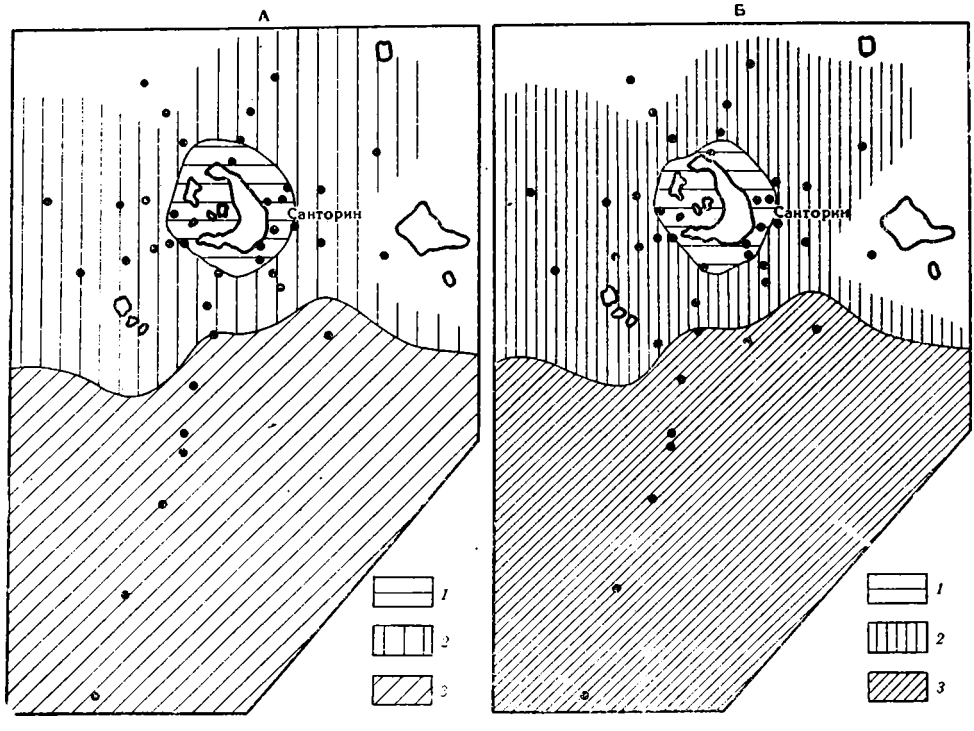


Рис. 28. Распределение никеля в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна (%)

А — в натуральном осадке: *1*—10—40×10^{-4}; *2*—40—60×10^{-4}; *3*—60—100×10^{-4}; Б — в бескарбонатном веществе: *1*—10—50×10^{-4}; *2*—50—150×10^{-4}; *3*—150—200×10^{-4}

Кобальт

Распределение по типам осадков кобальта в кальдере и за кальдерой в принципе аналогично распределению хрома и никеля (табл. 20).

Таблица 20

Распределение кобальта в различных типах осадков в 10^{-4} %

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	10	18	14	10	19	15	6	3	17	10	6	26	17
Крупные алевриты	10	12	21	16	13	24	18	11	8	19	12	9	20	15
Мелкоалевритовые илы	19	12	26	18	13	29	20	16	14	26	18	19	44	27
Известково-глинистые илы								7	22	31	26	52	62	57

Кобальт, так же как хром и никель, показывает непрерывный рост концентраций от песков и крупных алевритов к мелкоалевритовым и известково-глинистым илам. Можно отметить лишь более постепенный характер нарастания концентраций и не столь четко выраженный максимум в известково-глинистых илах у кобальта по сравнению с никелем и хромом.

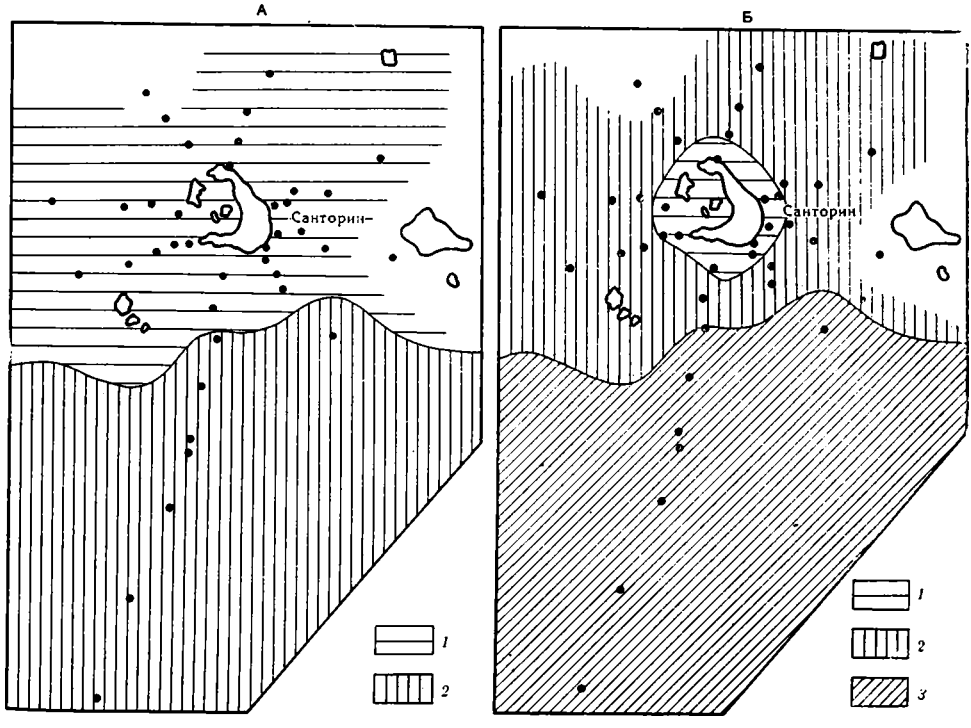


Рис. 29. Распределение кобальта в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна (%)

А — в натуральном осадке, Б — в бескарбонатном веществе: *1*—10—20×10⁻⁴; *2*—20—30×10⁻⁴; *3*—30—60×10⁻⁴

Распределение кобальта на площади моря, естественно, также очень сходно с никелем и хромом. Правда, в натуральном осадке разница в содержании кобальта во внутрикальдерных осадках и в аналогичных типах илов за кальдерой столь ничтожна, что характерный для никеля и хрома минимум вокруг Санторина не выделяется; он появляется лишь при пересчете содержаний кобальта на бескарбонатное вещество, и в этом случае карта распределения кобальта полностью повторяет схему распределения никеля и хрома (рис. 29).

Медь

Данные, приведенные в табл. 21, позволяют утверждать, что осадки внутри кальдеры содержат меди больше, чем гранулометрически аналогичные типы илов в закальдерной части моря.

По типам пород медь внутри кальдеры распределяется довольно равномерно, повышение концентраций от песков к алевритам весьма незначительно.

В закальдерных илах медь, как прочие изученные элементы, распределяется более закономерно — концентрации растут от песков и алевритов к мелкоалевритовым и известково-глинистым илам, что с наибольшей четкостью проявляется после пересчета на бескарбонатное вещество.

Карта процентных содержаний меди в натуральном осадке отличается большой простотой — на фоне близких концентраций в $30—60 \cdot 10^{-4}$%, характеризующих все внутрикальдерные илы и большую часть закальдерного пространства,— выделяется кольцо относительного минимума, расположенное вокруг внешней стороны Санторинской островной группы (рис. 30).

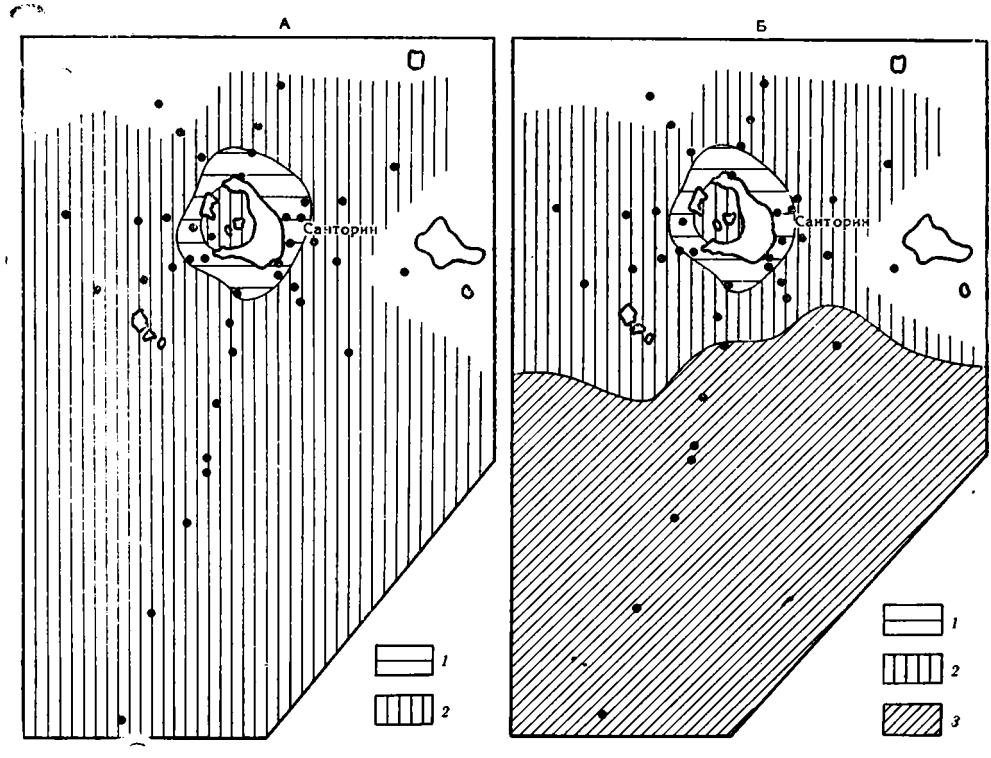


Рис. 30. Распределение меди в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна (%)

А — в натуральном осадке: *1* — 10–30×10^{-4}; *2* — 30—60×10^{-4}; Б — в бескарбонатном веществе *1*—10—30×10^{-4}; *2*—30—70×10^{-4}; *3*—70—100×10^{-4}

Таблица 21

Распределение меди в различных типах осадков в 10^{-4} %

Тип осадка	В кальдере							За кальдерой						
	Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество			Число образцов	Натуральный осадок			Бескарбонатное вещество		
		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.		Мин.	Макс.	Сред.	Мин.	Макс.	Сред.
Пески	6	24	63	37	25	71	41	6	6	17	10	10	26	19
Крупные алевриты	10	34	66	47	35	72	51	11	12	32	25	13	48	28
Мелкоалевритовые илы	19	32	66	48	35	70	52	16	20	45	31	26	70	41
Известково-глинистые илы								7	32	59	44	82	118	98

При пересчете на бескарбонатное вещество проявляется обычный для изученного района пелагический максимум в районе Критской котловины.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОСАДКАХ САНТОРИНСКОЙ ЗОНЫ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Как уже отмечалось, железо и марганец в осадках Санторинской зоны имеют по крайней мере два основных источника накопления. Один — вулканические термальные растворы, другой — пирокластический материал и обломки вулканогенных пород суши.

В ходе осадкообразования частицы различного происхождения смешиваются в разных соотношениях, и поэтому данные по валовому содержанию элементов в осадках не дают представления о соотношении различных генетических типов железа и марганца, о роли вулканогенного фактора в их накоплении в разных частях моря и в различных осадках.

Выяснение многих важных сторон вулканогенно-осадочного процесса требует количественной оценки доли гидротермально внесенных элементов и прежде всего основного рудного компонента — железа. Без этого трудно определить границы вулканогенного железонакопления, оценить масштабы влияния поствулканической деятельности на химический состав близлежащих осадков.

Зная, что железо из вулканогенных растворов находится в осадке в виде свободных гидроокислов, образующих гелевые сгустки или покрывающих терригенные частицы тонкой непрозрачной пленкой, мы попытались использовать метод прямого отделения гидротермального железа путем растворения его в метиловом спирте, насыщенном газообразным HCl. Экспериментальная часть работы, ход ее и результаты подробно описаны в статье (Бутузова и др., 1967).

Опыты показали, что обрабатывая осадки хлорированным спиртом, можно удалить все свободные окислы и гидроокислы железа, практически не затрагивая железа, входящего в состав силикатных минералов, что дает нам право судить о соотношении в осадках разных генетических типов железа, основываясь на разности содержания этого элемента в исходных и обработанных спиртом образцах.

В табл. 22 приведены цифры содержания железа в исходных (I) и обесцвеченных (II) образцах внутрикальдерных осадков. Разница между ними (III) приходится на долю свободных окислов и гидроокислов, растворимых в хлорированном спирте. В основном это железо имеет

Таблица 22

Содержание генетически различных типов железа (%) в верхнем слое внутрикальдерных осадков

Тип осадка	Станция	I Валовое содержание железа в бескарбонатном веществе (исходные образцы)	II Содержание железа в обломках пород и пирокластике (образцы, обработанные хлорированным спиртом)	III Содержание железа из вулканогенных растворов
Мелкие алевриты северной части кальдеры	1015	5,65	2,91	2,74
То же	1016	6,08	2,82	3,26
» »	1023	7,26	2,68	4,58
» »	1024	7,98	2,63	5,35
Мелкие алевриты южной части кальдеры	1033	5,00	3,04	1,96
То же	1039	6,00	2,92	3,08
Крупные алевриты	1008	5,17	2,92	2,25
» »	1007	5,11	2,77	2,34
» »	1025	5,60	2,73	2,87

гидротермальное происхождение, и лишь незначительную часть составляет железо вулканокластическое, извлекаемое из осадка при растворении магнетитовых зерен.

Из табл. 22 видно, что максимальные содержания растворимого железа приурочены к наиболее тонким илам внутрикальдерных впадин, особенно самой глубокой, северной. В этих осадках гидротермального железа обычно в 1,5, а иногда в 2 раза больше, чем железа вулканокластического, содержание же растворимого железа в самом верхнем 1,5—2-сантиметровом слое осадков, развитых в северной впадине, составляет 75—80% от валового железа.

Существенно, что соотношение гидротермального и вулканокластического железа в разных гранулометрических отложениях различно. В тонких мелкоалевритовых илах преобладает железо, поступающее в бассейн в составе гидротерм. В более грубых осадках и особенно прибрежных песках возрастает роль терригенного железа в составе различных компонентов вулканических пород и, прежде всего, в составе минералов тяжелой фракции, накапливающихся там в результате процессов естественного шлихования.

В разделе о минералогии осадков указывалось, что тяжелые минералы алевритовой и мелкопесчаной фракции представлены главным образом пироксенами — авгитом и гиперстеном, в сумме составляющими 70—75%, остальные 25—30% приходятся на рудные непрозрачные минералы, среди которых преобладает магнетит. Все эти минералы высокожелезистые и присутствие их в осадках существенно влияет на суммарное содержание в них железа. Содержание минералов тяжелой фракции в гранулометрически различных типах осадков не одинаково (табл. 23).

Максимальные количества тяжелых минералов концентрируются в прибрежных песках, как раз там, где минимальна роль гидротермального железа; в самых же тонких осадках впадин, с которыми связаны наиболее высокие концентрации гидротермального железа, содержание тяжелых минералов минимально. Генетически разные типы железа как бы компенсируют друг друга, нивелируя различия в суммарных процентных

Таблица 23

Содержание тяжелой фракции (%) в осадках Санторинской зоны

Тип осадка	Содержание тяжелой фракции	
	от фракции 0,1—0,01 *мм*	от осадка
Прибрежные пески	5,72—17,9	2,42—10,15
Крупные алевриты	3,79—7,00	0,96—2,48
Мелкие алевриты	2,30—6,19	0,08—1,69

концентрациях элемента в осадках, что еще больше затрудняет оценку истинного масштаба обогащения осадков гидротермальным железом, если основываться на данных валовых содержаний элемента.

Анализ данных о содержании в осадках различных генетических типов железа позволяет утверждать, что локализация железистой взвеси, выпадающей из раствора сразу же при высачивании гидротерм, определяется чисто экзогенными факторами, среди которых решающую роль играют геоморфологические и гидродинамические условия. При благоприятной обстановке — затишные участки, глубокие бухты — часть рудного материала может осесть и захорониться в непосредственной близости от вулканического очага, образуя линзу высококачественной руды, почти лишенной примеси терригенного и пирокластического материала, как это имеет место в пункте А (см. рис. 16) у острова Нео Камени. Основная же часть железистых хлопьев разносится волнениями, течениями и вообще любыми движениями морской воды и распределяется во внутрикальдерных осадках в соответствии с законами гидродинамики и морфологией морского дна, максимально обогащая самые тонкие осадки в западинах, где формируются зоны зачаточного рудообразования.

Геоморфологическое строение Санторинской области весьма благоприятно для локализации и захоронения рудных частиц. Кальдера Санторина представляет собой практически замкнутую котловину, окруженную со всех сторон островами и мелководными участками, расположенными на подводном барьере, сообщение с открытым морем осуществляется в основном через узкий северо-западный канал. Кальдера поэтому является естественной ловушкой для разносящейся морской водой гидротермальной железистой взвеси, препятствует выносу ее в открытое море.

Закальдерные илы гидротермального железа практически не содержат. Об этом свидетельствует прежде всего вещественный состав осадков. Микроскопические исследования в шлифах и иммерсионных препаратах показали, что внутри кальдеры все компоненты песчаных и алевритовых осадков, как правило, покрыты сплошной ржаво-бурой пленкой гидроокислов железа, а в тонких илах широко развиты хлопья и сгустки железистых гелей. Подобные образования в закальдерных осадках отсутствуют, песчаные и алевритовые частицы свободны от железистых рубашек.

Другим убедительным доказательством отсутствия в закальдерных отложениях ощутимых количеств гидротермального железа может служить разный характер соотношения железа и титана в осадках кальдеры и гранулометрически близких отложениях закальдерных участков моря (рис. 31).

Рассматривая графики, нетрудно убедиться, что для закальдерных илов существует четкая прямая корреляционная зависимость между

этими элементами, а для осадков внутри кальдеры никакой связи железа с титаном не существует. Объяснение этому явлению нужно искать в минералогическом составе отложений и, следовательно, в их генезисе.

В обломках вулканических пород, пирокластическом материале и отдельных слагающих их компонентах титан и железо находятся в прямой количественной связи, разной у разных минералов. Полевые шпаты, как известно, бедны и железом и титаном, темноцветные же компоненты — пироксены и рудные минералы — характеризуются высокими содержаниями обоих элементов. В магнитной части тяжелой фракции санторинских осадков Fe составляет 13,95%, Ti — 3,78%, в пироксенах содержится $FeO+Fe_2O_3$—16,25%, TiO_2 — 1,72%. Прямая связь между содержанием титана и железа в отдельных компонентах, слагающих осадки, естественно, предполагает существование такой зависимости и во всем осадке, но, конечно, лишь в том случае, если он целиком сложен однородным терригенным материалом и пирокластикой.

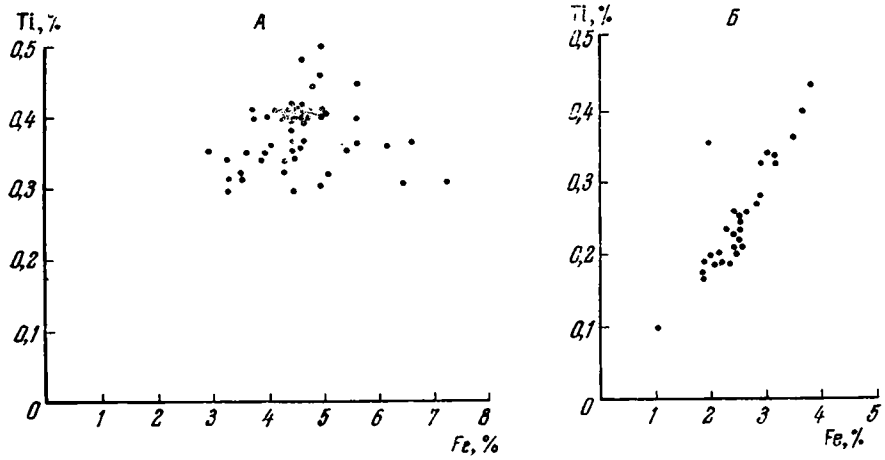


Рис. 31. Соотношение содержаний железа и титана в верхнем слое осадков Санторинской вулканической зоны

А — в кальдере, Б — за кальдерой

Титан в составе гидротерм, как было показано выше, не выносится, частицы гидротермального железа практически лишены примеси титана, поэтому присутствие в осадке этих частиц в значительном количестве нарушает прямую зависимость между железом и титаном и приводит к незакономерному и беспорядочному соотношению этих элементов, что и имеет место во внутрикальдерных илах. Из приведенных фактов следует, что влияние вулканогенных растворов на осадкообразование локально, зона этого влияния не выходит за пределы кальдеры вулкана.

Зная площадь распространения железистых осадков, их мощность и концентрацию железа, можно подсчитать абсолютные массы металла, накапливающиеся в кальдере, а также ориентировочно оценить темпы железонакопления, т. е. количество железа, поставляемое вулканическим очагом ежегодно. Общее количество гидротермального железа в верхнем 5-сантиметровом слое внутрикальдерных илов примерно 60—65 тыс. *т*, а в железорудном осадке фумарольного поля около 700—1000 *т*. Эти цифры заведомо ниже реальных количеств, поскольку в расчет не был включен самый верхний слой, мощность которого, правда, не велика — 1,5—2 *см*, но содержание железа высокое — до 17%.

Зная историю развития вулканизма Санторина, можно подсчитать абсолютную скорость накопления внутрикальдерных осадков вообще и

железорудных в частности и тем самым определить примерную цифру ежегодного выноса гидротермального железа. Образование Санторинской кальдеры имело место в середине второго тысячелетия до н. э. Исходя из этого можно считать, что абсолютный возраст всех рыхлых осадков, развитых внутри кальдеры, около 3500 лет. Мощность внутрикальдерных илов во впадинах 1—1,5 *м*. Предположив, что темп осадконакопления в течение этого времени существенно не менялся, получаем, что время образования верхнего 5-сантиметрового слоя, содержащего подсчитанные запасы железа, равно примерно 120—150 лет. Следовательно, в год поступало и рассеивалось в осадках кальдеры около 500—550 *т* железа. Время образования железорудного осадка на фумарольном поле близ вулканического очага еще меньше и измеряется первыми десятками лет, ежегодное поступление железа, накапливающегося в бухте, оценивается в 50—100 *т*. Общее количество железа, ежегодно выносимого в бассейн в составе вулканических растворов, можно ориентировочно оценить величиной 550—650 *т*.

При длительном существовании источника металла и примерно тех же темпах его поступления, в пределах Санторинской вулканической зоны может образоваться железорудное месторождение с небольшими линзами высококачественных руд близ вулканического очага на фоне более бедных железистых осадков с изменчивым содержанием элемента.

Заканчивая анализ распределения железа в поверхностных осадках Санторинской зоны, еще раз подчеркнем, что поствулканическая деятельность Санторина оказывает весьма существенное, если не решающее влияние на геохимию железа только внутри кальдеры вулкана. За пределами кальдеры влияние вулканизма сказывается лишь в обилии пирокластического материала в илах; железо, транспортируемое рудными растворами, в формировании осадков не участвует.

Марганец, так же как и железо, поступает в осадки Санторинской зоны из различных источников. Один из них — вулканические растворы, другой — обломочный пирокластический материал.

Оценить долю гидротермального марганца в осадках можно, сравнив анализы исходных образцов и тех же образцов, обработанных спиртом, насыщенным HCl (табл. 24). Опыты показали, что при такой обработке гидротермальный марганец, так же как и железо, уходит в раствор, марганец из решеток силикатных минералов не выносится.

Таблица 24 ясно показывает, что в кальдерных илах, и особенно в осадках западин, преобладает гидротермальный марганец, поступающий из рудоносных растворов. Содержание в илах остаточного марганца не зависит от общего количества элемента и близко соответствует среднему содержанию марганца в исходных вулканических породах (в андезитодаците — 0,13%, в пемзе — 0,07%, в вулканическом стекле — 0,03—0,04%). Гидротермальный марганец в самых тонких осадках впадин составляет 80—87% валового марганца, тогда как железо из гидротерм в этих же осадках составляет всего 54—65%. Еще более наглядно степень обогащения марганцем внутрикальдерных илов выявляется при сравнении отношения средних содержаний Mn/Fe (марганцового модуля) в рудном осадке, мелкоалевритовых илах внутри кальдеры и в закальдерных отложениях:

Рудный осадок	0,0003
Мелкоалевритовые илы кальдеры	0,06
Закальдерные илы	0,03

Из приведенных цифр видно, что величина среднего отношения Mn/Fe в илах внутри кальдеры в два раза выше, чем в закальдерных осадках и в 200 раз выше по сравнению с рудным веществом фумароль-

Таблица 24

Содержание марганца в исходных и обесцвеченных образцах верхнего слоя внутрикальдерных осадков

Тип осадка	Станция, №	I Валовое содержание марганца в бескарбонатном веществе	II Содержание марганца в обломках пород и пирокластике (образцы, обработанные хлорированным спиртом)	III Содержание марганца из вулканогенных растворов
Мелкие алевриты северной части кальдеры	1015	0,51	0,09	0,42
То же	1016	0,69	0,09	0,60
» »	1023	0,61	0,08	0,53
» »	1024	0,47	0,06	0,41
Мелкие алевриты южной части кальдеры	1033	0,39	0,11	0,28
То же	1039	0,33	0,10	0,23
Крупные алевриты	1008	0,16	0,09	0,07
То же	1007	0,19	0,09	0,10
» »	1025	0,40	0,10	0,30
» »	1035	0,25	0,11	0,14
» »	1037	0,17	0,11	0,06

ных полей. Это объясняется бо́льшей геохимической подвижностью марганца по сравнению с железом, благодаря чему гидротермальный марганец не осаждается в непосредственной близости от вулканического очага вместе с железом, а мигрирует дальше, отлагаясь в наиболее глубоких участках Санторинской кальдеры. Другой причиной интенсивного накопления марганца в верхнем слое илов является более активная, чем у железа, миграция его снизу из восстановленных слоев в окислительную зону.

О МЕХАНИЗМЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Сводные данные по распределению элементов в различных осадках в кальдере Санторина и вне ее (табл. 25 и рис. 32) позволяют утверждать, что для закальдерного пространства характерно общее для всех элементов возрастание концентраций от песков к мелким алевритам и известково-глинистым илам (в пересчете на бескарбонатное вещество). Площадное распределение элементов также показывает существование общего пелагического максимума в зоне развития известково-глинистых илов.

Степень обогащения глубоководных осадков у разных малых элементов не одинакова. Наиболее отчетливо пелагический максимум выражен у Ni, Cu и Cr, в меньшей степени у Co и V. Относительные концентрации Ni, Cu, Cr, Co и V приведены в табл. 25.

При сравнении средних содержаний элементов в известково-глинистых илах Критского моря с пелагическими осадками других современных водоемов (табл. 26) в общих чертах проявляется установленная Н. М. Страховым (Страхов и др., 1967) зависимость концентрации элементов от площадных размеров водоемов.

Однако эта зависимость отчетливо проявляется лишь для ванадия и меди — содержания их последовательно возрастают от небольшого по величине Черного моря к Средиземному и далее Атлантическому и Тихо-

Таблица 25

Распределение химических элементов в современных осадках центральной части Критского бассейна

Тип осадка	Средние содержания элементов																					
	%												$\times 10^{-4}$ %									
	Fe		Mn		P		Ti		CO_2		$C_{орг.}$		V		Cr		Ni		Co		Cu	
Пески	4,40	1,64	0,12	0,04	0,06	0,02	0,41	0,16	3,26	25,04	0,34	0,59	107	54	27	17	14	13	14	10	37	10
	4,67	3,86	0,14	0,09	0,07	0,03	0,44	0,36			0,37	1,40	116	79	29	34	15	26	15	17	41	19
	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Крупные алевриты	4,52	3,22	0,15	0,09	0,06	0,04	0,39	0,35	2,86	5,63	0,33	0,34	142	72	26	25	17	19	16	12	47	25
	4,93	3,80	0,17	0,11	0,07	0,05	0,40	0,43			0,36	0,40	152	83	28	29	18	22	18	15	51	28
	1,06	0,98	1,2	1,2	1	1,7	0,9	1,2			0,97	0,29	1,3	1,05	0,96	0,85	1,2	0,85	1,2	0,88	1,2	1,5
Мелкоалевритовые илы	5,97	2,36	0,35	0,10	0,06	0,04	0,38	0,23	3,18	12,63	0,47	0,38	155	58	31	56	22	54	18	18	48	31
	6,37	3,61	0,38	0,15	0,07	0,06	0,40	0,36			0,50	0,59	166	87	34	88	23	82	20	27	52	47
	1,36	0,93	2,7	1,7	1	2	0,9	1			1,35	0,42	1,4	1,10	1,2	2,6	1,5	3,15	1,3	1,6	1,3	2,5
Известково-глинистые илы		2,43		0,10		0,04		0,23		23,49		0,50		52		78		81		26		44
		5,53		0,22		0,09		0,53				1,11		115		170		177		57		98
		1,46		2,4		3		1,5				0,80		1,45		5,0		6,8		3,4		5,2

Примечание. Для каждого типа осадков вверху приводится содержание элементов в натуральном осадке, в средине—в пересчете на бескарбонатное вещество, внизу — относительные концентрации (на бескарбонатное вещество). Для каждого элемента в левой графе дается его содержание в кальдере, в правой — за кальдерой.

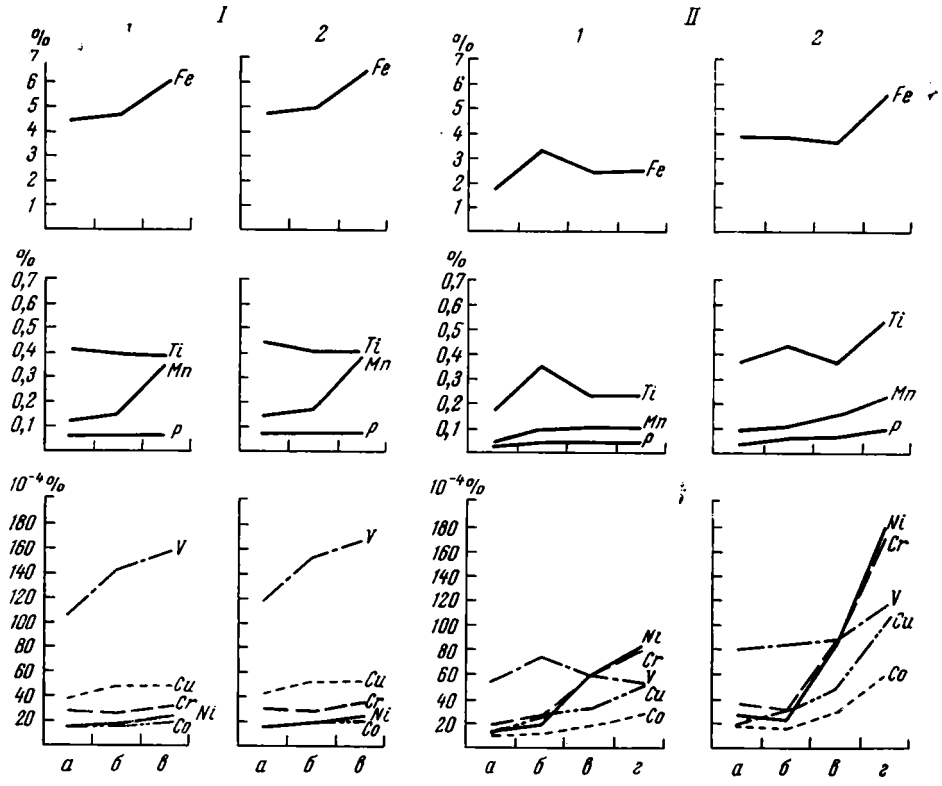


Рис. 32. Распределение элементов (%) в верхнем слое осадков центральной части Критского бассейна

I — в кальдере, II — за кальдерой; *1* — от натурального осадка, *2* — от бескарбонатного вещества; *а* — пески, *б* — крупные алевриты, *в* — мелкоалевритовые илы, *г* — известково-глинистые илы

му океанам. Процентные содержания хрома, никеля и кобальта в осадках Критского моря выше не только по сравнению с черноморскими илами, но и пелагическими осадками Атлантического океана, а концентрация хрома даже значительно выше, чем в тихоокеанских илах. Причину этого, вероятно, надо искать в петрографическом составе водосборных площадей.

Известно, что на территории восточного Средиземноморья, в Альпийской геосинклинальной зоне, широким распространением пользуются породы офиолитовой формации (рис. 33), в составе которой широко развиты основные эффузивы и туфы и ультраосновные интрузивные породы (Казьмин, 1965). По данным Казьмина, эти породы характеризуются повышенными по сравнению с кларком содержаниями хрома — в основных породах 0,01—1,0%, а в ультраосновных — 0,03—1,0%, что является немаловажным фактором, определяющим необычно высокие концентрации хрома в пелагических илах Критского моря. Обогащение осадков Ni и Co также связано с высокими содержаниями этих элементов в ультраосновных породах офиолитовой формации (Ni — 0,01—1,0%; Co — до 0,1%).

При размыве водосборных площадей материковой суши в глубоководные зоны Критского моря заносятся лишь самые тонкие фракции речных взвесей, которые и являются главными носителями малых элементов. Более грубозернистая часть гранулометрического спектра пелагических осадков состоит из продуктов вулканической деятельности и облом-

Таблица 26

Распределение микроэлементов в пелагических илах некоторых современных бассейнов (10^{-4} %)

Осадки разных бассейнов	V	Cr	Ni	Co	Cu
Осадки Атлантического океана (по Страхову и др., 1967)	140	86	140	38	130
Осадки Тихого океана (по Страхову и др., 1967)	130	78	300	110	400
Осадки Тихого океана (по Goldberg, Arrhenius, 1958),	450	93	320	160	740
Осадки центральной части Критского бассейна (бескарбонатное вещество)	115	170	177	57	98
Осадки Черного моря (бескарбонатное вещество, по Страхову и др., 1962)	84—120	73—84	74—91	15—39	36—59

ков вулканических пород Санторина, содержание микроэлементов в которых невелико. Дополнительным аргументом в пользу существования различных источников и форм нахождения микроэлементов в пелагических илах являются различия в распределении этих элементов в гранулометрическом спектре осадков внутри кальдеры и вне ее (табл. 27).

Значительное обогащение микроэлементами тонких фракций закальдерных илов по сравнению с осадками Санторинской вулканической зоны является следствием различий в минералогическом составе и генезисе тонких фракций разных участков моря.

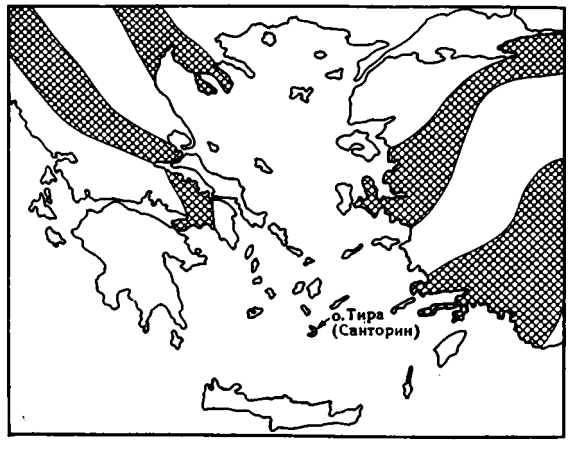


Рис. 33. Схема распространения офиолитовых формаций на водосборных площадях Эгейского моря (по В. Г. Казьмину, 1965)

Выше говорилось, что фракция <0,01 *мм* осадков вулканической зоны состоит из свежей неизмененной тонкоперетертой пирокластики, главным образом вулканического стекла. Та же фракция глубоководных осадков состоит из глинистых минералов — преимущественно гидрослюд,— образованных при размыве кор выветривания водосборов.

Четкая и простая картина распределения элементов в бассейне осложняется при рассмотрении осадков Санторинской кальдеры.

Из сравнения цифр средних содержаний элементов в осадках (см. табл. 25) ясно, что внутрикальдерные илы заметно обогащены

Таблица 27

Распределение малых элементов в гранулометрическом спектре осадков внутри кальдеры и вне ее (10^{-4} %)

Фракция (*мм*)	V		Cr		Ni		Co		Cu	
>0,1	69	45	16	27	11	27	13	12	27	32
0,1 —0,01	144	69	40	69	19	43	21	20	47	53
0,01—0,001	100	138	45	206	17	80	20	17	58	66
<0,001	137	171	90	247	53	148	13	21	69	84

Примечание. Для каждого элемента в левой графе приводится его содержание в кальдере (среднее из четырех образцов), в правой — за кальдерой (среднее из трех образцов).

медью и весьма существенно ванадием по сравнению с гранулометрически близкими осадками остальных частей исследуемой площади моря. Факт обогащения Санторинской вулканической зоны этими элементами наводит прежде всего на мысль о влиянии вулканизма на концентрацию их в осадках. Это влияние могло проявляться двояко,— с одной стороны, за счет поступления элементов в составе гидротермальных растворов вместе с железом, марганцем и кремнеземом, а с другой, за счет высокого содержания элементов в твердых продуктах вулканической деятельности, как это имеет место в Охотском море, где осадки, развитые вдоль гряды вулканических островов, существенно обогащены ванадием (Остроумов, Силина, 1952).

К сожалению, мы не располагаем прямыми данными о содержании малых элементов в водах фумарольных полей. Однако имеется целый ряд косвенных доказательств отсутствия вулканогенного выноса большинства малых элементов, в том числе и ванадия. Прежде всего это общие соображения относительно стадии и температурного режима поствулканической деятельности Санторина. Известно, что в вулканическом процессе микроэлементы переносятся в виде хлоридов в кратковременную высокотемпературную стадию существования вулкана. Отсутствие или крайняя бедность микроэлементами — характерная черта низкотемпературных углекислых гидротерм.

Температура углекислых источников Санторина не превышает 30—40° С; в составе вулканогенных растворов, как было показано, переносятся железо и марганец в виде бикарбонатов, кремнезем и частично фосфор. Из малых элементов возможен вынос свинца и цинка, о чем свидетельствует небольшое обогащение ими некоторых образцов рудного осадка. Ограниченное число исследованных на эти элементы образцов руды и отсутствие данных по распределению их в отложениях кальдеры и закальдерных участков не позволяют сделать более определенный вывод относительно масштабов и форм миграции свинца и цинка в вулканогенном процессе. Изучение химического состава рудных тел подтверждает отсутствие вулканогенного выноса интересующих нас элементов V, Cr, Ni, Co и Cu. Железорудные осадки фумарольных полей, как уже отмечалось, характеризуются чрезвычайно низкими концентрациями этих микроэлементов. Хром, никель и кобальт в рудных отложениях практически отсутствуют, а содержание меди и ванадия значительно ниже, чем в любом из типов кальдерных и закальдерных илов. Напомним, что содержание в рудных осадках V — 0,0036—0,0099%, Cu — 0,0005—0,0031%, причем механизм накопления этих ничтожных порций элементов не имеет ничего общего с вулканизмом, а связан с процессами сорбции. В. Н. Холодов (1966), изучая распределение ванадия в древ-

них железорудных месторождениях осадочного и вулканогенно-осадочного генезиса, не отмечает сколько-нибудь повышенных концентраций ванадия в вулканогенно-осадочных железных рудах по сравнению с морскими осадочными рудами.

Из изложенного следует, что повышенные концентрации ванадия и частично меди в илах Санторинской кальдеры не связаны непосредственно с проявлениями вулканизма, с поступлением элементов в составе гидротерм.

Предположение о влиянии вулканических процессов на накопление ванадия в кальдере через минералогический состав вулканогенных осадков также оказывается несостоятельным. Оно опровергается прежде всего данными по содержанию малых элементов в вулканических породах Санторина (табл. 28).

Таблица 28

Среднее содержание (%) V, Cr, Ni, Co и Cu в вулканических породах Санторина

Тип породы	V	Cr	Ni	Co	Cu
Андезито-дациты	0,0051	0,0013	0,0009	0,0010	0,0020
Пемза	0,0022	0,0003	0,0003	0,0003	0,0011

Для сравнения приведем цифры средних содержаний (%) пяти малых элементов в главных типах пород по А. П. Виноградову (табл. 29).

Нетрудно видеть, что вулканические породы Санторина характеризуются низкими значениями содержания всех малых элементов и особенно ванадия по сравнению с содержанием этих элементов в близких по составу магматических породах земной коры. Содержание же ванадия в осадках кальдеры в 2,5—3,5 раза, а меди в 2—2,5 раза выше, чем содержание этих же элементов в андезито-дацитах. Характерно также, что повышенные концентрации меди и главным образом ванадия локализованы строго внутри кальдеры, тогда как обломки вулканических пород и пирокластический материал широко распространены и с внешней стороны Санторинских островов, за кальдерой; причем именно там, в полосе развития закальдерных песков и крупных алевритов содержание меди минимально, а ванадия — столько же, сколько и в более удаленных от островов осадках.

Таблица 29

Среднее содержание (%) V, Cr, Ni, Co, Cu в главных типах пород
(по А. П. Виноградову, 1956)

Тип пород	V	Cr	Ni	Co	Cu
Ультраосновные: дуниты, перидотиты, пироксениты	$1{,}4\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-1}$	$1{,}2\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-2}$	$8\cdot10^{-3}$
Основные: базальты, габбро-нориты и др.	$2\cdot10^{-2}$	$3\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$4{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-2}$
Средние: диориты, андезиты	$1\cdot10^{-2}$	$5{,}6\cdot10^{-3}$	$5{,}5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$
Кислые: граниты, липариты, риолиты	$4\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$	$8\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-3}$
Осадочные: глины, сланцы	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$9{,}5\cdot10^{-3}$	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}7\cdot10^{-3}$
Две части кислых + одна часть основных пород	$9\cdot10^{-3}$	$1{,}17\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$7\cdot10^{-3}$

Итак, предположение о непосредственной связи относительно повышенных концентраций ванадия и меди в осадках кальдеры с проявлениями вулканизма фактическим материалом и теоретическими соображениями не подтверждается. Вероятно, основной причиной обогащения внутрикальдерных илов ванадием и частично медью в данном случае может быть активная сорбция их свободными гидроокислами трехвалентного железа, локализация которых, как было показано, строго ограничена территорией кальдеры.

Геохимическая связь ванадия с гидроокислами трехвалентного железа не вызывает сомнения и доказана на многочисленных природных объектах и экспериментально. Известно, что ванадий способен образовывать коллоидные растворы, где частицы всегда имеют отрицательный заряд, и поэтому могут сорбироваться положительно заряженными коллоидами гидроокислов железа. Как известно, большинством исследователей признается два основных пути извлечения малых элементов из ненасыщенной ими морской воды. Это — биогенное извлечение микроорганизмами и процессы сорбции. В ряде случаев добавляется еще и третий путь — сульфидообразование и соосаждение с сульфидами железа. Известно, что морская вода резко ненасыщена редкими металлами. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1937) предположил, что низкая концентрация малых элементов в морской воде связана с явлениями адсорбции, особенно при осаждении гидроокислов железа. Среди многочисленных работ, посвященных процессам сорбции, большой интерес представляет экспериментальное исследование К. Краускопфа (1963). В опытах по адсорбции в качестве адсорбентов были взяты основные адсорбирующие в море вещества — гидроокислы железа и марганца, глина, органическое вещество и апатит. Самые общие результаты опытов приведены в табл. 30.

Таблица 30

Сводка результатов опытов по адсорбции
(по К. Краускопфу, 1963)

Металл	Среднее извлечение (%) элемента из морской воды					
	Гидратированная Fe_2O_3	Гидратированная MnO_2	Апатит	Глина	Планктон	Торф
Zn	95		86	99	40	99
Cu	96	96	77	94	54	
Pb	86		96	96		96
Ni	33	99	8	10	8	
Co	35	93	15	18	8	
Mg	50		<5	96	98	99
Ag	22	(8)	26	20	49	54
Cr	10	94	12	8	10	
Mo	25	50	10	35	15	53
W	80	99	5		Около 8	
V^{IV}	>96		19	27	16	
V^{V}	95	23	17	33	<3	

Концентрация адсорбата 0,6—$2{,}5 \cdot 10^{-4}$% — для первых семи элементов, 2—$10 \cdot 10^{-4}$% — для последних пяти; концентрация адсорбента: Fe_2O_3, MnO и апатит — 0,112—0,1 *г/л*, $t = 18$—23° С, *pH* — 7,7—8,2.

Согласно данным табл. 30, основным адсорбентом для ванадия служат гидроокислы трехвалентного железа, все другие вещества воздействуют на него очень слабо. Интенсивно адсорбируется гидроокислами железа и медь, однако в отличие от ванадия, она активно извлекается

также и другими веществами, особенно гидроокислами марганца и глиной. Придавая очень большое значение адсорбционным процессам, Краускопф подчеркивает, что эти процессы в отличие от обычного осаждения — кумулятивны, т. е. насколько бы малой ни была концентрация иона, добавление свежего адсорбента уменьшит ее еще больше.

При обсуждении результатов лабораторных опытов, автор отмечает, что полученные цифры можно использовать лишь для качественных выводов и сравнений, поскольку в эксперименте невозможно учесть всего многообразия природных условий — температуры, *pH*, солености, концентрации адсорбента и адсорбируемых ионов, а также времени их взаимодействия. Установленная опытным путем связь ванадия с гидроокислами железа находит подтверждение на многочисленных природных объектах.

В. Н. Холодов (1966), обобщивший большой материал по размещению ванадия в различных типах осадочных пород и месторождений, указал на связь крупных промышленных концентраций ванадия с оолитовыми морскими осадочными железными рудами, подчеркнув при этом, что связь ванадия с гидроокислами трехвалентного железа основана на большой адсорбционной способности их по отношению к ванадию. Концентрация ванадия в осадочных месторождениях морских железных руд вполне сопоставима с содержанием этого элемента в вулканогенно-осадочных рудах.

Итак, существование четкой парагенетической связи ванадия с гидроокислами трехвалентного железа можно считать неоспоримым доказанным фактом, и неизбежное следствие этой связи — обогащение ванадием внутрикальдерных осадков, содержащих большое количество свободных гидроокислов трехвалентного железа, поступающего в кальдеру в составе рудоносных гидротерм.

Лишним подтверждением связи ванадия с гидротермально внесенным железом служат результаты определения ванадия в исходных внутрикальдерных осадках и в тех же образцах, где после обработки хлорированным спиртом удалена пленка свободных гидроокислов железа (табл. 31).

Таблица 31

Содержание железа (%) и пяти малых элементов в исходных и обесцвеченных образцах внутрикальдерных илов

(среднее из 15 образцов)

Характер материала	Fe	V	Cr	Ni	Co	Cu
Исходные осадки	4,97	0,0140	0,0028	0,0020	0,0018	0,0052
Те же образцы, обработанные хлорированным спиртом	2,80	0,0035	0,0015	0,0009	0,0006	0,0015

Из табл. 31 видно, что при обработке образцов хлорированным спиртом вместе с железом в раствор в той или иной степени переходят и микроэлементы. Остаточные количества этих элементов, не перешедших в раствор при обесцвечивании, очень близко соответствуют содержанию их в вулканических породах и пирокластике, в чем нетрудно убедиться, сравнив данные табл. 28 и 31.

Естественно считать, что оставшаяся в осадке часть малых элементов входит в состав твердых продуктов вулканической деятельности — обломков пород и отдельных слагающих их компонентов. В раствор же перешли малые элементы, адсорбированные на гидроокислах железа и, возможно, отчасти, на глинистых частицах.

Анализируя табл. 31, нетрудно видеть, что соотношение между растворенной — адсорбированной — и оставшейся в осадке терригенной формами у разных элементов существенно разное. Растворимая форма преобладает для ванадия, существенную роль играет для меди, несколько меньшую для кобальта, у хрома и никеля доли растворимой и терригенной форм примерно равны. Итак, причиной обогащения внутрикальдерных, наиболее богатых железом, илов ванадием и в меньшей степени медью является парагенетическая связь этих элементов с гидроокислами железа, в основе которой лежат процессы сорбции. Эта связь наиболее четко проявляется для ванадия. Как показали опыты Краускопфа (1963), любые другие адсорбенты воздействуют на него чрезвычайно слабо.

Важно подчеркнуть, что в обогащении внутрикальдерных илов участвует не гидротермальный вулканогенный ванадий, а средиземноморский, поступающий в кальдеру извне.

Может вызвать недоумение низкая концентрация ванадия и меди в железорудных осадках фумарольных полей, которые содержат всего 0,0036—0,0099% ванадия и 0,0005—0,0031% меди при среднем содержании железа около 30%. Надо сказать, что остальные исследованные элементы содержатся в рудном осадке в количествах, не выходящих за пределы аналитических ошибок.

По-видимому, причиной низких концентраций элементов, парагенетически связанных с железом в осадках фумарольных полей, служит чрезмерно высокое содержание адсорбента, большая скорость его образования, что в условиях затрудненного водообмена в бухте препятствует сорбции больших порций микроэлементов, находящихся, как известно, в морской воде в очень небольших количествах.

При размыве рудного осадка железистые частицы, разносясь по кальдере, получают возможность сорбировать новые порции растворенных или тонковзвешенных в морской воде элементов, тем самым повышая их концентрации в осадках кальдеры.

Итак, анализ фактического материала показал, что в осадках изученной площади Средиземного моря микроэлементы присутствуют по крайней мере в четырех основных формах:

1) в составе вулканогенных пород и отдельных слагающих их компонентов (пироксены, рудные минералы и т. д.);

2) в решетке глинистых минералов;

3) в сорбированном комплексе глинистых минералов;

4) в сорбированном комплексе гелей гидроокислов железа и марганца.

В осадках внутри кальдеры преобладают первая и четвертая формы, причем последняя наиболее широко развита в мелкоалевритовых илах внутрикальдерных западин. В грубозернистых осадках за кальдерой ведущей формой нахождения микроэлементов является первая — обломки вулканогенных пород и пирокластика. В пелагической зоне преобладают вторая и третья формы нахождения малых элементов.

О ВЕРТИКАЛЬНОМ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЛЬДЕРНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Как известно, явление перераспределения элементов с переменной валентностью в диагенезе в результате окислительно-восстановительных процессов было установлено давно и детально изучено и объяснено Н. М. Страховым (1948, 1962; Страхов, Бродская, 1954). Химическое изучение илов окислительной и восстановительной зон в Санторинской кальдере показало, что там также имеет место вертикальное перерас-

пределение ряда элементов, в той или иной степени обогащающих верхний окисленный слой осадка. Надо сказать, что на зоны подразделяются лишь мелкоалевритовые илы. В песках и крупных алевритах граница между зонами не фиксируется, верхний слой осадков до 15—20 *см* имеет однородный состав. Мощность окисленного слоя в мелкоалевритовых илах внутри кальдеры составляет 3—5 *см*. Небольшая площадь кальдеры позволяет предполагать близкие темпы образования осадков и, следовательно, синхронность верхнего слоя на всей площади кальдеры, что дает возможность оценить интенсивность вертикальной миграции элементов в кальдерных илах, сравнивая их средние содержания в верхнем слое (0—5 *см*) и в подстилающем его осадке.

Данные по определению средних валовых содержаний элементов в окисленном и восстановительном слоях приведены в табл. 32.

Таблица 32

Средние содержания (%) элементов в мелкоалевритовых илах окислительной и восстановительной зон Санторинской кальдеры (24 обр.)

Элемент	Окислительная зона (0—5 *см*)	Восстановительная зона (5—20 *см*)	Степень обогащения верхнего слоя
Fe	5,29	4,71	1,12
Mn	0,34	0,16	2,13
P	0,062	0,057	1,09
Ti	0,41	0,41	1,0
V	0,0159	0,0143	1,12
Cr	0,0030	0,0029	1,05
Ni	0,0020	0,0020	1,0
Co	0,0018	0,0018	1,0
Cu	0,0049	0,0054	0,9

Для большей наглядности в табл. 32 даны цифры относительного обогащения элементами верхнего слоя осадка, полученные путем деления среднего содержания каждого элемента в верхнем слое на содержание его в нижнем. Эти цифры отражают интенсивность вертикальной миграции, степень подвижности каждого элемента.

Из табл. 32 также видно, что изученные элементы в разной степени обогащают верхний слой осадка и темпы их перераспределения не одинаковы. Наиболее подвижный элемент — марганец; среднее содержание его в окисленном слое в 2,13 раза выше, чем в восстановленном. Степень обогащения верхнего слоя железом значительно ниже и измеряется величиной 1,12; интенсивность перераспределения марганца, следовательно, почти в два раза выше по сравнению с железом. Процессы перераспределения железа и марганца в осадках кислородной зоны Черного моря недавно были подробно исследованы В. Ф. Севастьяновым и И. И. Волковым (1965). Они обратили внимание на высокую интенсивность восстановительных процессов в осадках и значительно бо́льшую геохимическую подвижность в диагенезе марганца по сравнению с железом, причину чего авторы видят в более высоком значении окислительно-восстановительного потенциала марганца и в невозможности образования им прочных закисных соединений в восстановительной зоне.

Титан, никель, хром и кобальт в илах Санторинской кальдеры в диагенезе практически неподвижны. Это и естественно, поскольку в миграции могут участвовать лишь подвижные, реакционноспособные формы элементов. Железо и марганец, как было сказано, присутствуют

в осадках кальдеры в двух основных формах — в форме подвижных свободных гидроокислов и в составе обломочных минералов и пирокластики, поэтому верхний слой даже в расчете на валовое содержание элементов обогащен железом и марганцем. Основным источником титана, никеля, кобальта и хрома в илах кальдеры служит пирокластический материал и обломки вулканических пород и минералов. Очевидно, эти элементы в миграции и перераспределении участвовать не могут, а в диагенезе они неподвижны. Подвижность ванадия обусловлена тесной связью его с частицами аморфной гидроокиси железа. Степень обогащения верхнего слоя ванадием и железом абсолютно одинакова (табл. 32).

В ходе вертикальной миграции элементов своеобразно ведет себя медь. Содержание меди в отличие от всех остальных элементов выше в нижнем восстановленном слое сравнительно с осадком окислительной зоны. Причину этого, вероятно, нужно искать в образовании неподвижных сульфидов меди в восстановительной зоне осадков.

О ВЛИЯНИИ ВУЛКАНИЗМА НА ГЕОХИМИЮ ОСАДКОВ

Подводя итог изучению характера распределения и поведения элементов в ходе осадкообразования в вулканически активном районе, естественно еще раз остановиться на вопросе о силе и формах влияния вулканизма на химический состав илов.

Воздействие Санторина на геохимию близлежащих осадков связано, с одной стороны, с твердой фазой — пирокластикой и обломками вулканогенных пород, развитых на островах, а с другой,— с поствулканической гидротермальной деятельностью.

Если рассматривать центральную часть Критского бассейна в целом, исключая осадки Санторинской кальдеры, то влияние вулканизма сказывается только благодаря обилию в осадках твердых продуктов вулканической деятельности, причем влияние это проявляется главным образом в узкой полосе пляжных песков и крупных алевритов, примыкающей к Санторинскому архипелагу. Эти осадки обогащены тяжелыми минералами вулканических пород — магнетитом и пироксенами, характеризующимися высоким содержанием железа и титана. Концентрация малых элементов в пирокластическом материале и вулканических породах Санторина низкая и воздействие вулканизма на распределение их в закальдерных осадках количественно ничтожно. С удалением от Санторинских островов доля вулканогенного материала в осадках падает, абсолютные содержания изученных элементов и закономерности их размещения на площади моря ничем не отличаются от концентрации и распределения этих элементов в нормальном осадочном процессе. Распределение элементов контролируется одними и теми же факторами, среди которых основную роль играют состав и размеры минеральных частиц, геоморфологическая обстановка, биохимические процессы, а также, возможно, для малых элементов процессы сорбции. Роль гидротермального источника в накоплении элементов в осадках закальдерной части бассейна практически равна нулю.

Иные факторы контролируют распределение элементов в осадках кальдеры вулкана Санторин. Все изученные элементы в кальдерных илах можно подразделить на три группы в зависимости от источника поступления в бассейн седиментации и факторов, контролирующих распределение их в осадках.

В первую группу входят Fe, Mn, SiO_2, в очень незначительной степени P, возможно Pb и Zn. Эти элементы поступают в морскую воду Санторинской кальдеры в составе поствулканических термальных раство-

ров, что естественно влияет на характер распределения их в осадках, но влияние это строго ограничивается площадью кальдеры и проявляется для разных элементов существенно неодинаково.

Гидротермальная деятельность контролирует распределение в осадках кальдеры главным образом железа и марганца. Фосфор из вулканического очага поступает в столь незначительных количествах, что влияние его сказывается лишь на составе рудоносных осадков близ пунктов высачивания гидротерм. Распределение же SiO_2 аутиг, в существенных количествах поступающего в гидротермах, контролируется в основном биогенными процессами. Решение вопроса о роли вулканогенных растворов в распределении свинца и цинка требует дальнейших исследований. Все элементы первой группы вносятся в осадок также с пирокластическим материалом и обломками вулканических пород, т. е. в твердой фазе, но этот фактор играет в их распределении второстепенную роль сравнительно с гидротермальным вносом.

Для элементов второй группы гидротермальный источник исключен, в составе вулканогенных растворов они не переносятся. Сюда относятся титан и малые элементы (V, Cr, Ni, Co, Cu). Распределение элементов второй группы контролируется в основном распределением терригенных и пирокластических частиц, их минералогическим и гранулометрическим составом. Отсутствие титана, ванадия, хрома, никеля и меди в термальных растворах исключает прямое влияние поствулканической деятельности на накопление их в илах. И все же поведение некоторых элементов в осадках кальдеры,— прежде всего, ванадия и, частично, меди в значительной степени связано с вулканическим гидротермальным процессом. Связь эта косвенная и проявляется через обильное поступление в кальдеру свежих гелей гидроокислов железа, имеющего гидротермальный источник. Эти гели, являясь хорошими адсорбентами по отношению к ванадию и в меньшей степени к меди, извлекают элементы из морской воды, обогащая ими осадки кальдеры. Малым элементам безразлично происхождение адсорбирующих их окислов железа. Локализация вулканогенного железорудного процесса контролирует распределение в осадках тех элементов, носителем которых являются гидроокислы железа.

Таким образом, распределение ванадия и в меньшей степени меди находится под косвенным контролем поствулканической гидротермальной деятельности. Наконец, третью группу составляют $CaCO_3$, $C_{орг.}$ и в значительной степени SiO_2 аутиг. Роль вулканизма для элементов этой группы ограничивается гидротермальным привносом SiO_2. Общим для этих соединений является то, что несмотря на разный источник поступления в бассейн, распределение их связано с протекающими в море биогенными процессами.

В итоге следует еще раз подчеркнуть, что влияние гидротермальной вулканической деятельности на геохимию осадков строго локально. Максимально это влияние сказывается в накоплении богатых вулканогенным железом осадков в небольших внутрикальдерных околоостровных лагунах, на дне которых расположены термальные источники, т. е. в непосредственной близости от вулканического очага. С удалением от очага эффективность воздействия гидротермального источника падает, а за пределами кальдеры влияние это практически неуловимо. Набор элементов, поступающих в составе термальных растворов, весьма ограничен. Это — Fe, Mn, SiO_2, в очень незначительных количествах P, из малых элементов, возможно, Pb и Zn.

СОПОСТАВЛЕНИЕ САНТОРИНСКИХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ НАКОПЛЕНИЙ С ДРЕВНИМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ТИПА ЛАН-ДИЛЛЬ

Возросший за последнее время интерес к вопросам влияния вулканизма на осадкообразование и осадочное рудообразование способствовал накоплению большого фактического материала по вулканогенно-осадочным рудам железа. Имеющихся сведений оказалось достаточно для того, чтобы выделить и довольно подробно изучить особый генетический тип месторождений железа, который разные исследователи предлагают называть либо эксгалятивно-осадочным, либо подводным гидротермально-осадочным, либо — в наиболее общей форме — вулканогенно-осадочным типом. Отбросив детали, специфические черты и индивидуальные особенности отдельных месторождений, можно сказать, что в основе выделения этого типа лежит эндогенная природа рудных компонентов и экзогенный способ их отложения и фиксации в осадке.

В настоящее время нет достаточных оснований для подразделения вулканогенно-осадочных месторождений на более дробные генетические группы с учетом формы переноса рудных компонентов, их фазового (эксгаляции или гидротермы) и химического состава, температурного режима и т. д. Более того, генезис целого ряда рудных месторождений до сих пор разными авторами трактуется по-разному, вулканогенно-осадочная природа многих из них вызывает споры.

Изучение особенностей седиментации и осадочного рудообразования в областях современного вулканизма в значительной степени способствует установлению определенных критериев для доказательства вулканогенно-осадочного генезиса древних месторождений и для более дробной генетической их классификации.

Классическим примером, прототипом вулканогенно-осадочных железных руд являются девонские месторождения Лан-Дилль. Эти месторождения подробно изучены и описаны целым рядом немецких ученых, среди которых можно назвать Рёслера, Хардера, Шнейдерхёна, Кегеля, Штюцеля, Липперта и др. В русской литературе подробное описание железорудных месторождений типа Лан-Дилль, геологических условий их формирования, структуры, состава и генезиса дано в работе Л. Н. Формозовой (1963б). Руды этого типа очень широко распространены в природе. Кроме классических, наиболее полно изученных месторождений в мульдах Лан-Дилль на юго-востоке Рейнских сланцевых гор железорудные залежи того же состава и генезиса развиты в девонских отложениях Гарца, Тюрингии и Восточных Судет. Характерная особенность рудных залежей — их пространственная близость с вулканическими породами, что служит прямым указанием на генетическую связь рудонакопления с процессами вулканизма и на отложение рудного вещества на небольшом расстоянии от центров извержений. Рудные тела состоят из

серии линз, в которых отдельные прослои сложены минералогически разными типами. Руда обычно содержит примесь пеплового материала и по простиранию переходит, с одной стороны, в кремнистые породы, с другой, в известковистые отложения, часто содержащие остатки морской фауны (Формозова, 1963б).

Минералогический состав руд довольно однообразен. Наиболее обычные минералы — окислы и гидроокислы железа — магнетит, гематит, гидрогематит. Сидерит и сульфиды железа (пирит, марказит) образуют отдельные прослои, силикаты железа (хлориты) в составе руд играют подчиненную роль, развиты локально.

Говоря о химическом составе руд, нужно отметить существенные колебания как в содержании основного рудного компонента — железа, — так и сопровождающих его кремнезема, марганца и фосфора. Концентрация железа меняется от 22—26% в известковистых рудах до 50—51% в малоизвестковых высококремнистых разностях. Содержание фосфора в целом невелико — 0,1—0,3 до 1,15%, марганца — десятые доли процента.

К сожалению, мне не удалось найти данных по содержанию в рудах месторождения Лан-Дилль малых элементов. Хардер (Harder, 1960) в качестве характерной особенности железных руд типа Лан-Дилль отмечает низкие концентрации в них Ni, Co, Cu, Zn, As, Mo, Zr и других малых элементов.

Другим примером железных руд широко распространенного типа Лан-Дилль могут быть месторождения Югославии района Вареш в восточной части Средней Боснии (Формозова, 1963а). По возрасту большинство месторождений относится к нижнему триасу. Сложная тектоника затрудняет установление взаимоотношений руд и вмещающих пород, с ней, вероятно, связана территориальная разобщенность вулканических пород и рудных залежей.

Вещественный состав руд Вареша близок составу руд Лан-Дилль. Минералогически они представлены окислами и гидроокислами железа, сидеритом, сульфидами железа. Прослои сидерита, помимо конкреций пирита и марказита, часто содержат включения галенита, сфалерита и халькозина, гематитовые и гидрогематитовые разности — включения барита в виде линзочек и неправильных скоплений. Силикаты железа, так же как и в девонских рудах Лан-Дилль, развиты слабо.

Руды Вареша характеризуются повышенным содержанием кремнезема, а также марганца, который, подобно фосфору, распределен в рудном веществе неравномерно. Концентрация марганца в отдельных прослоях достигает 9,41% (Hëmm, 1955).

На территории СССР близкие по типу железорудные месторождения развиты среди девонских отложений Алтая, а также в южной части Западной Сибири и Восточном Казахстане. Изучением этих месторождений занимается большой коллектив геологов, возглавляемый А. С. Калугиным. Эти руды, подобно рудам Лан-Дилль, пространственно связаны с вулканогенными породами, как правило приурочены к области перехода вулканических пород в вулканогенно-осадочные. Рудные тела имеют линзовидное строение, обычно слоисты, содержат примесь пепловых частиц. Основным компонентом неметаморфизованных железорудных слоев является однородный тонкочешуйчатый гематит. В составе нерудной части преобладает пепловый материал и обломки вулканогенных пород.

Концентрация железа в рудных прослоях обычно 30—40%, реже до 50—55%, характерно высокое содержание кремнезема. Говоря об особенностях химизма Алтайских железных руд, А. С. Калугин (1964) указывает на низкие содержания в них таких элементов как Cu, Pb, Mo, As, Sb, Co, Mn, P.

Н. М. Страхов выделил и описал основные общие черты, характерные для железорудных накоплений вулканогенно-осадочного типа (Страхов, 1963). В качестве характерных особенностей этого типа месторождений Н. М. Страхов отмечает большое число и небольшие размеры рудных линз, локализующихся обычно в депрессиях и западинах, изменчивое содержание в рудах железа, сложный минералогический состав руд, в которых, кроме гематита и магнетита, могут присутствовать силикаты и сульфиды железа, причем количественные соотношения этих минералов в разных месторождениях разные.

Весьма характерны структурно-текстурные особенности вулканогенно-осадочных железных руд. В отличие от обычных осадочных накоплений в них отсутствуют оолитовые образования, а руда бывает либо массивной — тонкозернистой или раскристаллизованной — либо слоистой. Отмечается также тяготение рудных линз к очагам вулканических извержений (Страхов, 1963).

При сопоставлении древних вулканогенно-осадочных руд типа Лан-Дилль с современными накоплениями железа в Санторинской кальдере нельзя не отметить большое сходство их химического и минералогического состава, структурно-текстурных признаков, морфологии и пространственной локализации рудных тел и других признаков. Древние вулканогенно-осадочные руды, подобно Санторинским, тяготеют к очагам вулканических извержений, располагаясь обычно внутри вулканогенных комплексов, либо в непосредственной близости от них. Рудные тела обладают слоистостью и состоят обычно из серии небольших линз, приуроченных к впадинам и пониженным участкам морского дна. Руды, как правило, содержат примесь пеплового материала, минералогический состав их в разных прослоях неодинаков. Набор железистых минералов в современных и древних рудах практически один и тот же. Это прежде всего окислы и гидроокислы железа, сульфиды, сидерит.

Близок и геохимический облик руд. Характерная особенность — высокое содержание в них SiO_2, концентрация кремнезема тем выше, чем ближе к очагу извержения расположена рудная линза. Концентрация марганца и фосфора в вулканогенно-осадочных железных рудах непостоянна, распределение их неравномерно не только в разных месторождениях, но и часто в пределах одного и того же рудного пласта и даже отдельной линзы. Концентрация малых элементов в рудах, как правило, находится на очень низком уровне. Однако часто в отдельных месторождениях наблюдаются повышенные содержания некоторых элементов, чаще всего Ba, Pb, Zn и Cu. Так, алтайские руды характеризуются повышенным содержанием бария, сидеритовые руды района Вареш содержат включения галенита, сфалерита и халькозина, а гематитовые разности — барита, т. е. руды обогащены Pb, Zn, Cu и Ba.

По данным Л. Н. Формозовой (1963а), небольшие залежи колчеданно-баритовых руд, содержащих Pb и Zn, встречаются и в Рейнских сланцевых горах (Раммельсберг и Мегген) и в Югославии (Воровица и др.).

В рудных накоплениях Санторинской кальдеры обнаружены повышенные содержания свинца и цинка. Эта же особенность присуща и вулканогенно-осадочным рудам марганца (Страхов, Залманзон и др., 1967).

Общность химического и минералогического состава, морфологии и пространственной локализации рудных тел современных и древних месторождений дает нам право предполагать и близкие условия их образования. А если это так, то детали минералогии, химизма, физико-химической обстановки, а главное механизм формирования Санторинских рудных осадков может в какой-то степени способствовать выяснению многих неясных вопросов генезиса подобных месторождений древних вулканогенно-осадочных железных руд.

Один из наиболее сложных и дискуссионных вопросов о генезисе месторождений данного типа — вопрос об источнике железа, формах его переноса и фиксации в осадке. Многие исследователи — Циссарц, Харборт, Шнейдерхён, Рамдор и некоторые другие полагают, что источником железа в рудах были высокотемпературные вулканические эксгаляции $FeCl_3$, которые при взаимодействии с водой давали гидроокислы железа. Непосредственные определения температуры и состава Санторинских источников опровергают представления этих исследователей и позволяют считать, что источником железа в рудах, имеющих близкий к Санторинским вещественный состав, были низкотемпературные сероводородно-углекислые гидротермы, содержащие Fe^{2+}.

Изучение минералогии и механизма формирования рудных осадков Санторина позволяет несколько иначе и более определенно, чем это делалось раньше, интерпретировать минералогический состав древних руд и генезис слагающих их минералов. Так, например, часто наблюдаемое присутствие в рудах карбонатов и сульфидов железа Рёслер (Rösler, 1962) связывает с изменением химического состава гидротерм, а образование силикатов объясняет непосредственным выпадением из раствора железо-силикатного геля.

Детальное изучение состава термальных источников Санторина, а также железорудных осадков и вмещающих их отложений, показало, что для объяснения генезиса минералов закисного железа не обязательно привлекать влияние $C_{орг.}$, которого, кстати сказать, в рудах часто бывает очень немного, и тем более изменение физико-химических условий среды и состава рудоносных гидротерм, что трудно себе представить в столь незначительный промежуток времени, необходимый для образования рудной линзы. Формирование минералов закисного железа, как было показано на примере рудных осадков Санторина, может происходить при взаимодействии гидроокислов Fe^{3+} с вулканогенным сероводородом. Что же касается хлоритов, довольно часто встречающихся в составе древних вулканогенно-осадочных железных руд и практически отсутствующих в современных рудных осадках, то они образуются, по-видимому, в диагенезе из неустойчивых гидроокислов Fe^{2+}, аморфного кремнезема и разложившихся пепловых частиц.

Нельзя согласиться с Рёслером, считающим железо-силикатный гель первичным рудным продуктом, поскольку этот гель, по данным Крумбейна и Гаррелса, образуется при pH — 7—7,8, и нейтральном Eh. Осадки, образующиеся при высачивании кислых гидротерм, имеют более низкий pH (Санторинские рудные осадки — 5,2), а минералы закисного железа образуются в восстановительной среде с отрицательным Eh. Образование окисных — гематитовых и магнетитовых — руд происходило в результате процессов дегидратации и собирательной кристаллизации рентгеноаморфных гидроокислов Fe^{3+}.

Более широкие и детальные сопоставления вулканогенно-осадочных железных руд древних эпох с современными железорудными накоплениями требуют поисков и исследования новых объектов рудообразования в областях современного вулканизма, находящихся на разных стадиях развития. Накопление фактического материала по современным рудным процессам в сочетании с изучением месторождений древних вулканогенно-осадочных руд поможет раскрыть многие неясные стороны и специфические черты вулканогенно-осадочного рудообразования и способствовать дальнейшему развитию учения об эффузивно-осадочном типе литогенеза.

ЛИТЕРАТУРА

Башарина Л. А. 1964. Эксгаляции базальтовых и андезитовых лав Камчатских вулканов.— В кн.: Труды 2 Всесоюзного вулканологического совещания. М., изд-во «Наука»

Безруков П. Л., Лисицын А. П. 1960. Классификация осадков современных водоемов.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, **32**.

Бутузова Г. Ю., Дворецкая О. А., Степанец М. И. 1967. Опыт применения хлорированного спирта для удаления свободных гидроокислов железа из современных осадков Санторинской вулканической зоны.— Литол. и полезн. ископ., № 4.

Валяшко М. Г. 1953. Некоторые черты геохимии бора.— В кн.: Химия боратов. Рига, Изд-во АН ЛатвССР.

Виноградов А. П. 1944. Химический элементарный состав организмов моря.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, № 5.

Виноградов А. П. 1956. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, № 1.

Гольдшмидт В. М., Петерс К. 1938. К геохимии бора.— В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. Пер. с нем. и англ. М.— Л., ГОНТИ.

Горшков Г. С., Набоко С. И. 1962. Современный вулканизм Камчатско-Курильской дуги.— В кн.: Вопросы вулканизма. М., Изд-во АН СССР.

Дзоценидзе Г. С. 1965. Влияние вулканизма на образование осадков. М., изд-во «Недра».

Емельянов Е. М. 1965. Карбонатность современных донных отложений Средиземного моря.— В кн.: Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря. М., изд-во «Наука».

Емельянов Е. М., Михайлов О. В., Шимкус К. М. 1965. Некоторые особенности геоморфологического строения и тектонического развития Средиземного моря.— Там же.

Зеленов К. К. 1961. Подводные и наземные гидротермальные процессы и их роль в осадочном рудообразовании.— Труды лабор. вулканол. АН СССР, вып. 19.

Зеленов К. К. 1964. Железо и марганец в эксгаляциях подводного вулкана Бану Вуху (Индонезия).— Докл. АН СССР, **155**, № 6.

Зубова С. И., Резапова Н. М. 1964. Об источнике бора аутигенного турмалина в вулканогенно-осадочных рудах Алтая.— Труды Сиб. научн.-исслед. ин-та геол., геофиз. и мин. сырья, вып. 35.

Иванов В. В. 1958. Основные стадии гидротермальной деятельности вулканов Камчатки и Курильских островов и связанные с ними термальные воды.— Геохимия, № 5.

Казьмин В. Г. 1965. Тектоника северо-восточного Средиземноморья и условия образования офиолитовых формаций в северо-западной части Сирии и сопредельных территориях — Канд. дисс. Рукопись (Фонды ГИНа).

Калугин А. С. 1964. Вулканогенно-осадочный тип железорудных месторождений юга Сибири.— В кн.: Проблемы генезиса руд. М., изд-во «Недра».

Калугин А. С., Груздева-Пешкова А. В. и др. 1963. Сингенетичные железные и марганцевые руды вулканогенных формаций среднего палеозоя Алтая. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР.

Копченова Е. В., Карюкина В. Н. 1948. К методике выделения тонкодисперсных минералов из бокситов Каменского района.— Сов. геология, сб. 29.

Краускопф К. Б. 1963. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ.

Куман Т. 1957—1960. Исследование реакции гидроокиси железа (III) с сероводородом. На японск. яз.

Куман Т. 1957. Поглощение сероводорода суспензией гидроокиси железа (III).— Нихон кагаку дзасси, 78, № 8. На японск. яз.

Кумаи Т. 1958. Условия образования сернистого железа.— Нихон кагаку дзасси, 79 № 6. На японск. яз.
Кумаи Т. 1960. Ассоциация ионов трехвалентного железа с сульфат-ионами.— Нихон кагаку дзасси, 81, № 11. На японск. яз.
Лисицын А. П., Петелин В. П. 1956. К методике предварительной обработки проб морских осадков в судовых условиях.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 19.
Листова Л. П. 1961. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М., Изд-во АН СССР.
Малинин С. И. 1952. О недостатках агрегатного метода механического анализа.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 27, вып. 1.
Малинин С. И. 1954. О водном механическом анализе современных морских осадков.— Труды Ин-та океанол. АН СССР, 8.
Мархинин Е. К. 1966. Вулканизм Курильских островов (его роль в выносе вещества из мантии и формировании коры).— Автореф. докт. дисс. М.
Михайлов О. В. 1965. Рельеф дна Средиземного моря.— В кн.: Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря. М., изд-во «Наука».
Мурдмаа И. О. 1961. Современные морские осадки в районе вулканической зоны Курильских островов.— В кн.: Современные осадки морей и океанов М., Изд-во АН СССР.
Набоко С. И. 1959. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. Труды Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 16.
Нётт Л. 1955. Железорудные месторождения Югославии.— В кн.: Железорудные месторождения мира, т. 2, М., ИЛ.
Остроумов Э. А., Силина О. М. 1952. О некоторых закономерностях распределения ванадия в современных морских отложениях.— Докл. АН СССР, 86, № 2.
Прокопцев Н. Г. 1965. Методы изучения механического состава современных осадков Средиземного моря в Лаборатории литологии ЧЭНИС ИО АН СССР.— В кн.: Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря. М., изд-во «Наука».
Прокопцев Н. Г., Стельмах О. Л. 1963. Установка пипетки Васильева для полного анализа механического состава грунтов.— Океанология, 1, вып. 1—6.
Пушкина З. В. 1966. Железо, марганец, фосфор, кремнезем в водах кальдеры острова Санторин.— Литол. и полезн. ископ., № 2.
Рожкова Е. В. 1957. Применение центрифужного анализа для изучения минералогического состава бокситов.— В кн.: Современные методы минералогического исследования горных пород, М., Госгеолтехиздат.
Севастьянов В. Ф., Волков И. И. 1965. Перераспределение железа и марганца при окислительно-восстановительных процессах в донных отложениях кислородной зоны Черного моря.— Литол. и полезн. ископ., № 4.
Сердюченко Д. П. 1956. Минералы бора и титана в некоторых осадочно-метаморфических породах.— Труды ГИН АН СССР, вып. 5.
Страхов Н. М., 1948. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его контролирующие.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
Страхов Н. М. 1962. Основы теории литогенеза, т. 2. М., Изд-во АН СССР.
Страхов Н. М. 1963. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат.
Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева и др. 1954. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР.
Страхов Н. М., Залманзон Э. С. 1955. Распределение аутигенноминералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.— Изв. АН СССР, серия геол., № 1.
Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Белова И. В. и др. 1967. Малые элементы в осадочном марганцеворудном процессе.— Литол. и полезн. ископ., № 3.
Формозова Л. Н. 1963а. Вулканогенно-осадочная формация триаса Динарид и связанные с ней железорудные месторождения.— Бюлл. МОИП, 38, вып. 4.
Формозова Л. Н. 1963б. Эксгаляционно-осадочные месторождения железных руд типа Лан-Дилль и геологическая обстановка их образования.— В кн.: Вулканогенно-осадочные и терригенные формации. Труды ГИН АН СССР, вып. 81.
Холодов В. Н. 1966. Ванадий.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах, т. 3. М., изд-во «Наука».
Цюрупа И. Г. 1958. Влияние степени окристаллизованности соединений железа на их растворимость.— Труды Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, 53.
Цюрупа И. Г. 1961. К вопросу выделения свободного (несиликатного) железа и алюминия из почв глин.— Почвоведение, № 4.
Behrend F. 1936. Eisen und Schwefel fordernde Gasquellen auf den Kameni Inseln.— In: Reck H. Santorin der Werdegang eines Inselvulkans und sein Ausbruch 1925—1928, Bd. 2 Kapitel 12. Berlin.
Deb B. C. 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removal.— J. Soil Sci., 1. N 1, 2.

Dion H. G. 1944. Iron oxides removal from clays and its influence on base exchange properties and x-ray diffraction parents of clays.— Soil Sci., 58, N 6.
Ddrosdoff M. 1941. The determination of free oxides in soil colloides.— Soil Sci, 6, N 1.
Drosdoff M., Truog E. 1933. A method for removing and determining the free iron oxides in soil colloides.— J. Amer. Soc. Argon., 27, N 4.
Fouqué F. 1879. Santorin et ses éruptions. Paris.
Galanopoulos A. G. 1957. Zur Bestimmung des Alters der Santorin — Kaldera.— N. J. Geol. u. Paleontol., Monatsh. 9.
Galanopoulos A. G. 1960. Tsunami observed on the coasts of Greece from antiquity to present time.— Annali Geofis., 13.
Galanopoulos A. G. 1964. Die ägyptischen Plagen und der Auszug Israels aus geologischer Sicht.— Z. S. Altertum, 10.
Georgalas G. C. 1959. L'éruption du volcan de Santorin en 1939—1941, les éruptions des dômes Smith et Reck et de l'entonnoir jumeau.— Bull. volcan., ser. 2, 21.
Georgalas G., Liatsikas N. 1932. Contribution a l'étude des eruptuons de 1925—1926 et 1928 du volcan de Santorin.— Bull. Comm. thallasographique hellénique, 12.
Georgalas G., Liatsikas N. 1936. Die historische Entwickelung des Nautilusausbruches Santorin. Berlin.
Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 13, N 2/3.
Goldschmidt V. M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals rocks.— Chem. Soc.
Harder H. 1954. Beitrag zur Petrographie und Genese der Hämatiterze des Lahn-Dill — Gebietes.— Heidelberg Beiträge, z. Min. u. Petrogr., 4, H. 1/2.
Harder H. 1960. Rezente submarine vulkanische Eisenausscheidungen von Santorin, Griechenland.— Fortschr. Min. u. Petrogr., 38, H. 2.
Harder H. 1964. Können Eisensäuerlinge die Genese der Lahn Dill — Erze erklären?— Beiträge z. Min. u. Petrogr., 9, H. 5.
Jeffries C. D. 1941. A method of preparing soils for petrographic analysis.— Soil Sci., 52, N 6.
Krauskopf K. B. 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.— Geochim. et cosmochim. acta, 10, N 1—2.
Ktenas C. A. 1925. Les phénomènes exposifs de l'éruption du volcan de Santorin.— C. R. Acad. Sci., Paris, 181.
Liatsikas N., Georgalas G. 1936. Petrographie und Chemismus der Dafnilaven. Santorin. Berlin.
Mackenzie R., Meldau R. 1959. The ageing of sesquioxide gels. 1. Iron oxide gels.— Min. Mag., 32, N 245.
Neeb G. 1943. Composition and distribution of samples.— In: The Shellins expedition geological results, sect. 1.
Neuman van Padang M. 1936. Die Geschichte des Vulkanismus Santorins von ihren Anfängen bis zum zerstörenden Bimssteinausbruch um die Mitte des 2. Jahrtausend vor Christus, Santorin, Berlin.
Niggli P. 1923. Taveyannarsandstein und Eruptivgesteine der jungmediterranen Kettengebirge. Schweiz.— Min. u. Petrogr. Mitt. Zürich, 2.
Ninkovich D., Heezen B. C. 1965. Santorini Tephra.— In: Proceedings of the Seventeenth Symposium of the Colston Research Society. Bristol.
Oekonomidis G. T. 1932. Die Vulkane der Inseln von Santorini. Teil 1. Tektonik — Vulkanismus — N. J. Min., Geol. u. Paläontol., 65.
Pègues, l'abbé, 1842. Histoire de Santorin où Théra. Paris.
Reck H. 1936. Die Geologie der Ring — Inseln und der Kaldera von Santorini. Berlin.
Reis W., Stübel A. 1868. Geschichte und Beschreibung der vulkanischen Ausbruche bei Santorin von der ältesten Zeit bis auf die Gegenwart. Heidelberg.
Rösler H. 1962. Zur Entstehung der oberdevonischen Eisenerze vom Typ Lahn-Dill in Ostthüringen. Berlin.
Stefanovits P. 1955. Bestimmung des freien Aluminium — und Eisengehaltes der Boden mittels Komplexon.— Agrokemia és Talajtau, 4, N 4.
Symons G. J. 1888. The eruption of Krakatoa and subsequent phenomens. London.
Tamm O. 1934. Über der Oxalatmethode in der chemischen Bodenanalyse.— Medd. fr. Stat. Skogsförk, H. 27.
Verbeek R. D. M. 1886. Krakatau. Batavia.
Washington H. S. 1926. Santorini eruption of 1925. Bull. Geol. Soc.— America, 37, N 1—4.
Williams H. 1941. Calderas and their origin. Calif. Univ., Dept.— Geol. Sci., Bull., 25, N 6.
Williams H. 1942. The geology of Crater Lake National Park, Oregon... Carnegie Inst.— Washington Publ., N 540.

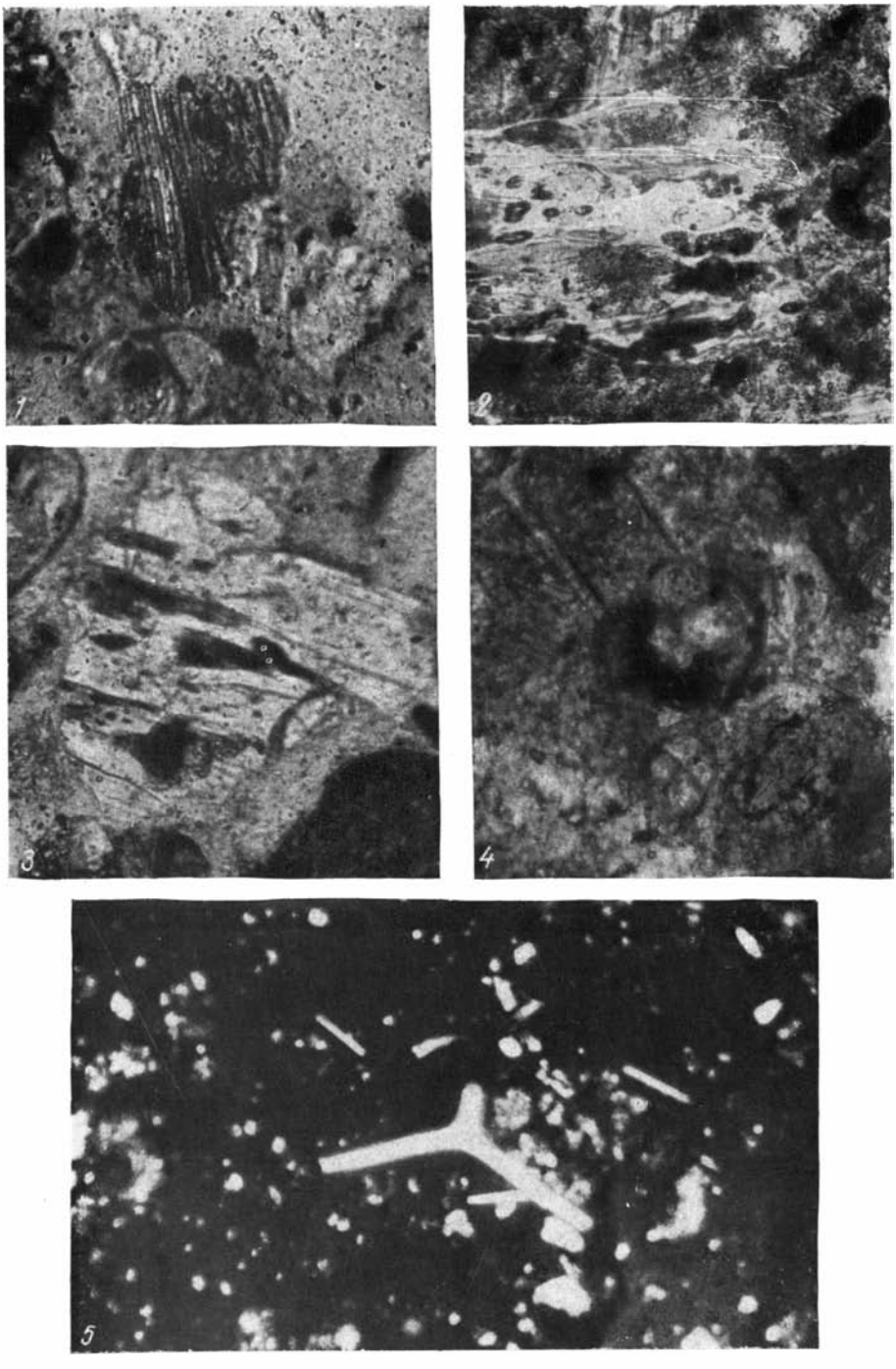


Таблица I. Аутигенные образования в осадках

1—2 — частицы вулканического стекла (*1*) и пемзы (*2*), газовые пустоты в которых выполнены зеленым изотропным хлоритоподобным веществом. Увел. 200, без анализатора; *3*—зерно полевого шпата, отдельные участки в котором замещены хлоритом (темное). Увел. 200, без анализатора; *4* — шарики пирита внутри раковины фораминиферы. Увел. 200; *5* — замещенные кальцитом спикулы губок. Увел. 200, с анализатором

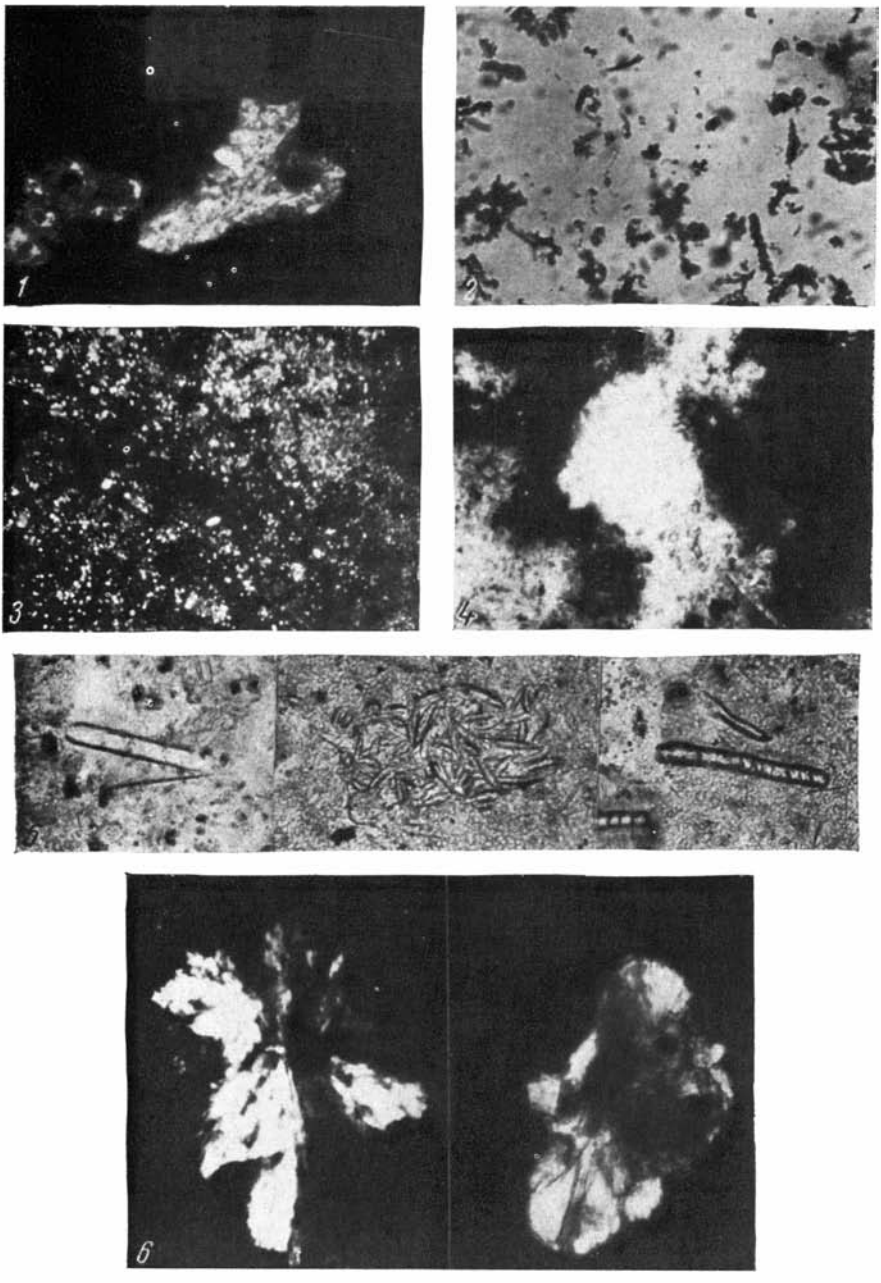


Таблица II. Состав железорудных осадков

1 — обломок андезито-дацита в верхнем слое железорудного осадка. Увел. 80, без анализатора; *2* — удлиненные агрегаты железистых частиц (верхний слой рудного осадка). Увел. 200, без анализатора; *3* — кристаллики карбонатов в нижнем слое рудного осадка. Увел. 80, без анализатора; *4* — гидротроилит (черное) в нижнем слое рудного осадка. Увел. 80, без анализатора; *5* — скопления диатомовых в рудном осадке. Увел. 100, без анализатора; *6* — кристаллы вивианита в нижнем слое рудного осадка. Увел. 30, без анализатора

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . 5

Глава первая. ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА РАБОТ . . . 7
Краткий обзор предыдущих исследований . . . 7
Материал и методика работы . . . 8

Глава вторая. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ САНТОРИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ . . . 13
Тектоническое положение . . . 13
Физико-географические черты . . . 14
Геологическое строение . . . 15
История развития вулкана Санторин . . . 20

Глава третья. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ДОННЫХ ОСАДКОВ . . . 23
Классификация осадков и распределение их на площади моря . . . 23
Механический состав осадков . . . 27
Состав грубообломочного материала и песчано-алевритовых фракций . . . 34
Состав пелитовой фракции осадков . . . 37
Распределение в осадках карбонатов . . . 42
Распределение органического вещества и аутигенной SiO_2 . . . 45
Постседиментационные изменения осадков . . . 46

Глава четвертая. РУДНЫЕ НАКОПЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КАЛЬДЕРЕ ВУЛКАНА САНТОРИН, ИХ СОСТАВ И ГЕНЕЗИС . . . 49
Характер газово-гидротермальной деятельности вулкана Санторин, состав газов, гидротерм и вулканических возгонов . . . 49
Железорудные осадки, их химический и минералогический состав . . . 56
Генезис рудных накоплений железа . . . 64

Глава пятая. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Fe, Mn, Ti, P И ПЯТИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ (V, Cr, Ni, Co, Cu) В ДОННЫХ ОСАДКАХ САНТОРИНСКОЙ ВУЛКАНИЧЕСКОЙ ЗОНЫ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ КРИТСКОГО БАССЕЙНА . . . 70
Распределение валовых содержаний элементов . . . 70
Железо . . . 70
Марганец . . . 74
Фосфор . . . 76
Титан . . . 77
Ванадий . . . 80
Хром . . . 82
Никель . . . 83
Кобальт . . . 85
Медь . . . 86
Распределение в осадках Санторинской зоны железа и марганца гидротермального происхождения . . . 87
О механизме концентрации малых элементов . . . 92
О вертикальном перераспределении элементов в кальдерных отложениях . . . 100
О влиянии вулканизма на геохимию осадков . . . 102

Глава шестая. СОПОСТАВЛЕНИЕ САНТОРИНСКИХ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ НАКОПЛЕНИЙ С ДРЕВНИМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ТИПА ЛАНДИЛЛЬ . . . 104

ЛИТЕРАТУРА . . . 108

CONTENTS

ITRODUCTION 5

Chapter I. HISTORY OF INVESTIGATION, MATERIAL AND METHODS OF WORK 7
Brief review of previous investigations 7
Material and methods of research 8

Chapter II. PHYSICO-GEOGRAPHICAL FEATURES, GEOLOGICAL STRUCTURE AND THE HISTORY OF SANTORIN VOLCANIC ZONE 13
Tectonic position 13
Physico-geographical features 14
Geological structure 15
History of the development of Santorin volcano . 20

Chapter III. MAIN TYPES OF BOTTOM SEDIMENTS 23
Classification of sediments and their distribution over the sea floor . 23
Mechanical composition of sediments 27
Composition of the coarse clastic material of the sandy-aleuritic fractions . 34
Composition of the pelitic fraction of sediments 37
Carbonate distribution in the sediments 42
Distribution of organic matter and authigenous SiO_2 45
Postsedimentation changes in the sediments 46

Chapter IV. ORE ACCUMULATION OF IRON IN SANTORIN VOLCANO CALDERA, THEIR COMPOSITION AND GENESIS 49
Character of gas-hydrothermal activity of Santorin volcano, composition of gases, hydrothermae and volcanic sublimates 49
Iron-bearing sediments, their chemical and mineralogical composition . . . 56
Genesis of iron ore accumulations 64

Chapter V. THE DISTRIBUTION OF Fe, Mn, Ti, P AND FIVE MINOR ELEMENTS (V, Cr, Ni, Co, Cu) IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE SANTORIN VOLCANIC ZONE AND IN THE CENTRAL PART OF CRETE BASIN 70
Distribution of bulk composition of elements 70
Iron 70
Manganese 74
Phosphorus 76
Titanium 77
Vanadium 80
Chromium 82
Nickel . . . 83
Cobalt 84
Copper 86
Distribution of iron and manganese of a hydrothermal origin in the sediments of Santorin zone 87
On the mechanism of minor elements concentration 92
On the vertical redistribution of elements in caldera deposits 100
On the effect of volcanism on the geochemistry of sediments 102

Chapter VI. CORRELATION OF SANTORIN IRON ORE ACCUMULATIONS WITH THE OLD IRON ORE DEPOSITS OF LANN-DILL TYPE 104

BIBLIOGRAPNY 108

Галина Юрьевна Бутузова

Современный вулканогенно-осадочный железорудный процесс в кальдере вулкана Санторин (Эгейское море) и его влияние на геохимию осадков

Труды, вып. 194

Утверждено к печати Геологическим институтом АН СССР

Редактор издательства *Л. В. Миракова.* Технический редактор *Р. М. Денисова*
Сдано в набор 14/X 1968 г. Подписано к печати 10/II 1969 г. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1
Усл. печ. л. 9,98. Зак. 5403. Уч.изд. л. 9,1. Т-00977. Тираж 900 экз. *Цена 92 к.*

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

92 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»