

Л. С. СЕЛИВАНОВ

**О ПРОИСХОЖДЕНИИ ХЛОРА И БРОМА В СОЛЯНОЙ
МАССЕ ОКЕАНА¹**

Выяснение ряда особенностей состава морской воды уже давно поставило на очередь вопрос о своеобразном происхождении соляной массы океана, не связанном или связанном только частично с речным сносом в него элементов суши. Было установлено, что количество хлора, бора, серы к другим элементам в океана значительно превышает то, что могли бы доставить в него выветрившиеся массивные породы. Поэтому стало необходимым найти иные источники химических элементов, которые могли бы придать воде океана известный нам состав ее. Среди таких источников, которые можно подвергнуть геохимическому изучению в настоящее время, не связанных с гипотетическими представлениями о процессах, происходивших некогда на земной поверхности, наибольшего внимания, несомненно, заслуживают вулканы. Ряд замечаний по этому поводу см. у акад. В. И. Вернадского (стр. 415, 416 и др. 1933—1936).

Для решения вопроса о степени участия вулканических процессов в ряде факторов, определяющих солевой состав воды океана, необходимо, однако, составить количественное представление о масштабе явления, установить сходство состава продуктов вулканической деятельности, с одной стороны, и морской воды — с другой. Желательно также выяснить если не абсолютное, то хотя бы относительное содержание основных химических элементов в атмосфере и атмосферных осадках, посредством которых в значительной мере осуществляется перенос вещества от вулкана к морю.

Между элементами, которые могли бы быть привлечены для решения этой задачи, следует выбрать те, которые, будучи достаточно характерными для вулканических продуктов, попав в море, по возможности полностью сохранились бы в растворе, не переходя из него в значительных количествах в морские осадки (как, например, фтор и калий) или обратно в атмосферу (как, например, иод). Среди таких элементов можно выделить с наибольшим удобством хлор и бром.

1

Наша первая задача должна, таким образом, заключаться в том, чтобы выяснить, хотя бы ориентировочно, то минимальное количество солей и газообразных продуктов, которое выбрасывается ежегодно в атмосферу, а через нее в море, посредством вулканической деятельности.

Известно, что основная масса твердых вулканических эксгаляций состоит из хлоридов аммония, натрия и других металлов, в газах же обычно

¹Настоящая работа выполнена в Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР.

в значительных количествах содержится хлористый водород и иногда свободный хлор. В дальнейшем мы будем вести подсчеты количеств одного только хлора в его различных формах.

При оценке общей массы хлора, так же как и других выбрасываемых вулканами продуктов, дело затрудняется, к сожалению, совершенной недостаточностью количественных наблюдений, несмотря на то, что значение этих выделений и порядок явления уже давно начали выясняться. В этом отношении показательна теория — ложная, но дающая представления о масштабе явления, — предложенная еще в первой половине прошлого века Добени (Ch. Daubeny) (1858), считавшим, что весь азот, связанный животными и растениями в слагающих их органических соединениях, — вулканического происхождения (из NH_4Cl вулканических эксгалций). Наблюдения над отдельными действующими вулканами дали позднее возможность произвести подсчет масс, выброшенных при извержении газообразных и других продуктов. Так например, Штоклаза (I. Stoklasa) (1906) полагает, что при извержении Везувия в 1906 г. было выброшено $5 \cdot 10^6$ центн. азота в виде NH_4Cl и, следовательно, $1,26 \cdot 10^5$ т хлора. Но помимо этого было выделено, как и при всяком извержении, неучтенное количество HCl и других соединений хлора, которые даже в период затишья деятельности этого вулкана заметно концентрируются в водах атмосферных осадков. Так, Боттини (O. Bottini) (1939) нашел, что воды дождей окрестностей Везувия содержат до 0.173 г/л хлора, из которого часть приходится на HO , поднимающую рН воды до 2.78. На кислые дожди близ этого вулкана обратил внимание еще Э. Зюсс (E. Suess) (1902).

По данным С. Набоко (1940) найдем, что для побочного кратера Ключевской сопки — Билокая количество хлора, выделенного в виде его соединений в атмосферу в течение только двух часов, равно приблизительно $n \cdot 10^2$ т (полагая, как и ниже, среднее содержание хлора в выброшенных продуктах равным 1% по весу или 0.25% по объему).

По подсчету Цийса (E. Zies) (1929) в Долине 10 000 дымов ежегодно выделяется в атмосферу $1.25 \cdot 10^6$ т HCl .

Несомненно, однако, что эти числа дают несколько преуменьшенное представление об общем количестве хлора, выделяемого вулканами, так как в одних случаях не учтены газообразные продукты, а в других — твердые. Интересные определения количества газообразных продуктов, выделяющихся при излиянии лавы, провел недавно Верхуген (J. Verhoogel) (1939) на вулкане Намлагира (Африка). Он нашел после длительных наблюдений, что выброшенные газы составляют 0.7% по весу от количества излившейся магмы. Соотношения того же порядка нашел Риттман (Rittmann) (1930) при наблюдениях за извержением Везувия в 1928 г. Заппер (K. Sapper) (1929) сообщает результаты подсчетов количества лавы и рыхлых масс, выброшенных действующими вулканами земли за период 1500—1914 гг. Он приходит к заключению, что за это время ежегодно выбрасывалось в среднем 7s км^3 лавы и около $\frac{3}{4} \text{ км}^3$ рыхлых продуктов. Автор считает, однако, что эти цифры снижены по сравнению с истинными, так как при подсчете, вероятно, упущены существенные выбросы. Если принять удельный вес лавы равным 2.7, а среднее содержание хлора в газах 1% по весу, то эти 7в км^3 выброшенных продуктов должны были выделить $1.6 \cdot 10^6$ т хлора в виде HCl и свободного хлора.

Величина того же порядка получается на совершенно иных основаниях. В начале этого века Готье (A. Gautier) (1900), а за ним Чемберлин (R. Chamberlin) (1908) впервые определяли состав газов, выделяющихся при прокаливании массивных кристаллических пород. Позднее аналогичные опы-

ты были поставлены Шеперд (E. Shepherd) и Мервин (H. Merwin) (1927, 1938) и недавно Х. Никогосьяном (1940). Данные всех этих исследователей свидетельствовали о весьма близкой аналогии, существующей между газами, выделенными из породы, с одной стороны, и вулканическими газами—с другой. В отличие от других исследователей, Шеперд, методика которого была, повидимому, наиболее совершенной, нашел среди выделявшихся газов также свободные хлор и фтор. Он, а позднее также Джаггар (T. Jaggar) (1940) исследовали в этом отношении многочисленные лавы; они же сообщают ряд анализов газов, выделяемых вулканами Килауэа и Мауна-Лоа, которые оказались весьма сходными с газами, выделенными из лав и пород. На основании своих данных Шеперд пришел к заключению, что 1 м³ породы может выделить при 1200° 90 м³ газа. Им было установлено также, что плутонические породы содержат в большинстве случаев в 3—4 раза более газа, чем лавы и, следовательно, первые выделяют при излиянии ³/₄ потенциально заключенного в них газа. Считая, как и прежде, что хлор составляет в них 1% по весу (что соответствует 0.25% по объему, так как основная масса выделяющегося газа состоит из паров воды), найдем, что 7/8 км³ твердых вулканических продуктов должны выделить при извержении 0.9 • 10⁵ т хлора. Если учесть различные основания, которые послужили базой для этих расчетов, а также их исключительно ориентировочный характер, то следует признать совпадение этих данных вполне удовлетворительным.

Мы приходим, таким образом, к заключению, что количество хлора, ежегодно выделяемого в атмосферу из лавы одними только действующими вулканами при современной интенсивности вулканической деятельности, составляет величину порядка не меньше $n \cdot 10^5$ т. Есть все основания, однако, считать количество хлора, выделенного в атмосферу, еще более значительным, так как эти данные не учитывают: 1) вулканических проливаний на дне океана; 2) продуктов, выделяемых лавой уже после ее излияния—на примере Долины 10 000 дымов можно видеть, насколько интенсивной может быть эта последующая деятельность; 3) вероятных пропусков крупных вулканических извержений подсчеты количества лавы которых послужили базой для наших данных (эта возможность уже отмечалась Заппером), и 4) солей, выносимых из глубин земли термальными водами, также связанными часто с вулканической деятельностью. Конечно, трудно оценить влияние этих неизвестных факторов. Одни только поствулканические выделения газов дают порядок $n \cdot 10^6$ т, который, следовательно, нужно считать минимальным для масштаба протекающих в настоящее время процессов. Мы полагаем поэтому, что не сделаем большой ошибки, повысив эту величину — $n \cdot 10^6$ т, в 10 раз, т. е. до $n \cdot 10^7$ т.

В настоящей заметке мы не будем останавливаться подробно на содержании хлора в атмосфере и осадках — это составит предмет одной из наших последующих статей. Мы хотели бы только отметить, что общее количество хлора, содержащееся в атмосфере, повидимому, значительно выше того, которое вносится в нее ежегодно посредством вулканической деятельности. Действительно, если массу всей атмосферы принять равной $5.11 \cdot 10^{15}$ т (см. Хемпфри) (W. Humphreys) (1921), а процентное содержание в ней хлора $n \cdot 10^{-5}$ %, что является скорее минимальной величиной (см. нашу работу в Трудах Биогеохимической лаборатории, 1939), то абсолютное содержание в ней этого элемента будет равным, ориентировочно, $n \cdot 10^5$ т, что значительно превышает вносимые вулканами $n \cdot 10^6$ — $n \cdot 10^7$ т. Количество хлора порядка $n \cdot 10^{10}$ т, повидимому, возвращается ежегодно из атмосферы в море вместе с осадками. Все эти цифры слишком велики для

того, чтобы влияние вулканов на режим хлора в атмосфере могло быть значительным. В силу этих причин изучение влияния вулканов на атмосферу, быть может, было бы целесообразнее вести путем определения в последней таких характерных для вулканов продуктов, каким является, например, фтор, для которого отсутствуют мощные дополнительные источники, вносящие его в атмосферу.¹ Соответствующих данных в литературе, однако, совершенно нет.

2

Мы остановимся теперь на некоторых особенностях состава вулканических продуктов. Так как нашей конечной целью является сравнение состава последних с аналогичными данными для морской воды, мы выберем те из химических элементов, которые особенно удобны для освещения поставленного вопроса. Как выше уже указывалось, такими являются хлор и бром. Однако, если для первого из них имеются многочисленные и разнообразные определения и характер распространения его в вулканических продуктах, а тем более в морской воде, хорошо известен, то в отношении брома таких данных совершенно недостаточно: количественные определения этого элемента в вулканических продуктах почти отсутствуют (некоторые литературные указания см. в нашей работе о породах). Удовлетворяя поставленным выше требованиям, бром (как и хлор) кажется нам, несмотря на это, одним из наиболее удобных объектов для освещения поставленного вопроса.

При изучении распределения брома в вулканических продуктах мы считаем особенно важным и интересным не только определение абсолютного содержания брома в последних, но и отношение между его концентрацией и концентрацией хлора. Наличие близости этой величины для морских солей и вулканических продуктов свидетельствовало бы о генетическом родстве между ними.

Изучение содержания брома в вулканических продуктах тем более интересно, что в настоящее время уже выясняются некоторые основные черты распределения его в природе, а разработанная методика количественного определения малых количеств брома в различных объектах позволяет легко получить новые данные, тем более, что вулканические продукты не представляют каких-либо специальных трудностей для анализа и получение цифр, характеризующих содержание в них брома, легко осуществимо. Желая проверить некоторые из высказанных выше соображений, мы решили поэтому предпринять соответствующие определения.

Исследованный нами материал представлял собой ряд образцов нашатыря, галита, молизита, фторсодержащих минералов, ряда сульфатов и нескольких лав, собранных на побочных кратерах Ключевской сопки — Туйле, Козее, Тиранусе и Билукае, а также на вулкане Шивелуч. Образцы всех материалов были собраны на месте совершенно свежими, но хранились в течение ряда лет в недостаточно герметичной упаковке, что, впрочем, не должно оказать влияния на содержание в них брома.²

¹ Морская вода содержит фтора приблизительно в $2 \cdot 10^4$ раз меньше, чем хлора, а то время как в вулканических продуктах отношение между количествами обоих галоидов доходит до 1 : 10. Влияние морской воды, являющейся основным источником хлора атмосферы, на содержание в последней фтора соответственно сильно понижено.

² Описание побочных кратеров, на которых были произведены сборы материала, а также характер выделяемых ими продуктов см. в ряде работ, в частности — в статьях А. А. Меняйлова и С. И. Набоко (1939, 1940). Результаты спектрального исследования нашатыря с Туйлы см. в работе С. А. Боровика и В. И. Влодавца (1938).

Весь имевшийся в нашем распоряжении материал был исследован на содержание хлора и брома, а часть, кроме того, и иода. Результаты анализов сведены в таблице 1.

Просматривая полученные данные, нужно прежде всего отметить весьма широкие колебания в содержании брома в минералах — от $8.28 \cdot 10^{-1} \%$ до $1.27 \cdot 10^{-1} \%$, далеко не всегда следующие за содержанием хлора. Образец нашатыря с Туилы особенно интересен в этом отношении: характеризуясь нормальным для NH_4Cl количеством хлора, он содержит всего лишь $8.28 \cdot 10^{-4} \%$ брома. В силу этого отношение между обоими галоидами для отдельных минералов подвержено сильнейшим колебаниям — в пределах от 30.8 до 80 500, распределяясь по величинам следующим образом:

Отношением Cl:Br	> 10 000	характеризуются	2 образца
»	» от 1 000 до 10 000	»	3 »
»	» от 50 до 1 000	»	5 »
»	» от 300 до 500	»	1 »
»	» от 100 до 300	»	3 »
»	» < 100	»	3 »

Нужно заметить, что низкие (<100) отношения свойственны исключительно исследованным сульфатным минералам, отношения от 300 до 100—молизиту и фторсодержащим минералам; более высокие отношения приурочены исключительно к нашатырю и галиту. Сульфаты особенно интересны своим исключительно высоким, относительно хлора, содержанием брома. Различные величины отношений Cl : Br не стоят в каком-либо определенном отношении к температуре фумаролы: действительно, для нашатыря как большие, так и малые отношения встречаются одинаково часто как при повышенных, так и при более низких температурах. Правда, фтористые и сульфатные минералы, для которых отношение Cl : Br заметно ниже, чем для нашатыря, образовались как раз при наиболее низких температурах, но связано ли это понижение именно с температурой, заключить по нашим данным нельзя. Нужно, впрочем, заметить, что судя по температурам сублимации хлористого и бромистого аммония, влияние температуры на разделение этих солей не должно быть велико. Несколько исследованных нами лав не дали для пород ничего нового по сравнению с данными, уже сообщенными нами ранее (1940).

Содержание иода во всех изученных образцах было очень невелико. Вследствие этого, а также из-за того, что в наших руках было очень небольшое количество большинства минералов, мы почти везде могли указать только нижний предел его содержания. Можно предполагать, однако, что содержание иода в свежем материале было выше, чем это было нами определено несколько лет спустя после его сбора. Потере части иода, несомненно, способствовала слабо кислая реакция всех минералов и содержание во многих из них окислителей в виде солей железа. Единственный образец нашатыря, собранный из щелочной фумаролы, при исследовании в лаборатории также оказался слабо кислым. На постоянную потерю иода из подобных же продуктов, возникших у места выхода газа на пожарах каменноугольных копей, обратил внимание еще Бюсси (M. Bussy) (1840).

Исследованные нами минералы — нашатырь, галит и молизит — по количеству находящегося в них брома нужно отнести к богатейшим среди содержащих этот элемент минералам. За исключением природных галоидных соединений серебра, часто содержащих еще большее количество брома, только некоторые минералы соляных залежей могут сравниться с ними

СОДЕРЖАНИЕ ГАЛОИДОВ В КАМЧАТСКИХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ

№ п/п.	Характеристика образцов	Место и дата сбора	Температура fumarола	% Cl	% Br	% J'	Cl : Br
1	Нашатырь, очень чистые белые кристаллы	Туйла. 1936 г.	—	66.63	$8.28 \cdot 10^{-2}$	$< 8 \cdot 10^{-5}$	80 500
2	Нашатырь	Билокай. XI.1938. Октябрьский поток лавы	465°	65.86	$4.58 \cdot 10^{-2}$	—	1 440
3	»	То же	465°	63.56	$9.75 \cdot 10^{-3}$	—	6 520
4	»	Билокай, XI.1938. Февральский поток лавы	290°	66.88	$1.02 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-5}$	656
5	» желтоватый	Билокай. XI.1938. Октябрьский поток лавы	275°	66.01	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	12 500
6	» желтый, сильно засоренный	То же	265°	16.11	$2.31 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	598
7	» белый	» »	240°	62.15	$1.18 \cdot 10^{-1}$	—	527
8	»	» »	290°	66.71	$1.8 \cdot 10^{-2}$	—	3 710
9	» плотные желтоватые массы	Билокай. VIII.1933	300°	62.25	$1.27 \cdot 10^{-1}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	490
10	Нашатырь, сероватая столбчатокристаллическая масса	Билокай. Белая fumarола (щелочная)	350°	52.25	$8.38 \cdot 10^{-2}$	—	624
11	Галит + сильвин	Тиранус	$> 500^\circ$	57.01	$9.80 \cdot 10^{-2}$	—	582
12	Молизит + нашатырь + неопределенный минерал	Билокай. Красная fumarола	475°	27.35	$1.23 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-5}$	222
13	Фтористый, ближе неопределенный минерал	Билокай. Октябрьский поток лавы	150°	7.83	$< 1 \cdot 10^{-2}$	—	> 783
14	То же	Билокай	90°	0.68	$2.41 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	282
15	» »	»	90°	0.39	$1.48 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	264
16	Пиккерингит + эпсомит + неопределенный минерал	Козей. Лавовый поток на высоте 1 700 м	$< 214^\circ$	0.492	$7.64 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	64.5
17	Сульфат, ближе неопределенный	Козей	ок. 200°	1.06	$1.18 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	90
18	» »	Козей. Воронка взрыва	$< 214^\circ$	2.23	$7.24 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	10.8
19	Базальтовая лава	Шивелуч	—	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$7.3 \cdot 10^{-5}$	—	219
20	Андезитовая лава	»	—	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	—	147
21	Базальтовая лава	Билокай, Поток 1938 г.	—	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$	—	135

* Сообщенные здесь цифры для иода являются, вероятно, нижним пределом истинных содержаний, так как часть иода могла быть утеряна при хранении материала.

в этом отношении. Следует отметить, что возгоны хлористого аммония, образовавшиеся совершенно иным путем — выделившиеся из газов пожаров каменноугольных копей, — также содержат как бром, так и иод. Последний был обнаружен в этих продуктах еще Бюсси (1840₁, 1840₂). Присутствие бромидов и иодидов аммония, наряду с хлористым аммонием, а также с сернистыми и мышьяковистыми соединениями, было констатировано также в аналогичных возгонах пожара угольной залежи близ Луары М. Дамуром (1885) в возгонах другого пожара — в копиях Рикамари. Дамур нашел здесь 99.74% NH_4Cl и 0.26% $\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_4\text{I}$. Из этих данных явствует близкая аналогия между вулканическими NH_4 содержащими возгонами и минералами угольных пожаров.

Само собой разумеется, что анализы, результаты которых сообщены выше, не могут характеризовать с достаточной точностью относительное и абсолютное содержание брома в камчатских вулканических возгонах. Для этого нам недостает, помимо всего, анализа газов, составляющих основную массу вулканических эксгаляций. Было бы желательно поэтому исследовать весь тот материал, который несет в себе хотя бы только следы воздействия этих продуктов. Такой материал, связь которого с глубинными магматическими процессами была установлена еще Э. Зюссом (1902₁, 1902₂) и А. Готье (1904), мы имеем в виде термальных вод, широко распространенных на территории Камчатки. К. Шмидт (1885) был одним из первых, кто дал ряд подробных химических анализов этих вод, содержащих, между прочим, определения хлора и брома (судя по другим анализам Шмидта цифры, даваемые им для брома, слегка преуменьшены, что, впрочем, не мешает нам пользоваться ими, так как задача нашей статьи — дать лишь порядок явлений). Сводку материала, полученного к 1937 г., дает Б. Пийп (1937) в своей книге, которую мы здесь используем. Термальные воды Камчатки особенно пригодны для нашей цели. Есть указания, что в недалеком, относительно, прошлом (С. Крашенинников, 1735—1740) деятельность некоторых ключей была близка к фумарольной и даже существовали, повидимому, сами фумаролы там, где теперь остались одни только горячие источники. В других случаях ключи ассоциируют с фумаролами и в настоящее время. Учитывая геологическую обстановку, химический состав изученных ключей и прочие данные, Б. Пийп считает, что на Камчатке резко преобладают «свежие» горячие воды, т. е. такие, которые обязаны своим происхождением почти не подвергавшимся посторонним воздействиям молодым ювенильным водам и газовым эманациям.

Среди многочисленных камчатских термальных вод представители только 14 групп исследовались достаточно подробно на содержание брома. Большая часть определений проведена К. Шмидтом. По данным 21 анализа, в которые входит определение брома, концентрация хлора лежала в пределах от 0.0815 до 3.0802 г/л, концентрация брома — от 0.0001 до 0.0252 г/л. Величины отношения распределялись следующим образом:

Отношением Cl : Br	от 1 000 до 10 000	характеризуются	2 воды
»	» от 500 до 1 000	»	8 вод
»	» от 300 до 500	»	6 »
»	» от 100 до 300	»	4 воды
»	» < 100	»	1 вода

Обе таблички отношений Cl : Br в водах и минералах характеризуются следующими общими свойствами:

1. Средняя величина отношения Cl : Br в обоих случаях выше 300.

2. Наибольшее число образцов характеризуется отношениями, лежащими в пределах 300—1000.

3. Наряду с этим имеется ряд образцов с низким, иногда очень низким, отношением Cl : Br.

В общем, нужно отметить большую близость в отношениях между галоидами в термальных водах, с одной стороны, и минералами возгонов — с другой.

3

Попытаемся теперь сделать некоторые выводы из сообщенного в предыдущих разделах материала. Приняв за основу данные Кларка и Вашингтона, мы получим, что $1.411 \cdot 10^{18}$ т гидросферы содержат $2.72 \cdot 10^{16}$ т хлора. Нетрудно видеть, что при ежегодном выбросе вулканами в атмосферу $n \cdot 10^6$ — $n \cdot 10^7$ т хлора за период существования Земли $1.5 \cdot 10^9$ — $2 \cdot 10^9$ лет, вулканами могло бы быть вынесено на земную поверхность количество хлора того же порядка. При этом, конечно, нужно учитывать, что принятые нами цифры являются минимальными и экстраполяция их на весь возраст Земли имеет только тот смысл, что показывает достаточность даже этих минимальных величин для покрытия всей потребности океана в хлоре. Между тем, в геологической истории Земли мы знаем крупные излияния глубинных пород, которые должны были сопровождаться столь же обильным выделением газообразных и других продуктов, попавших в конечном итоге в море и принявших участие в формировании его соляной массы.

Многочисленные старые работы и между ними работа Джоли (I. Joly) (1899) по определению возраста океана допускали, что весь или почти весь хлор океана обязан своим происхождением первичной атмосфере Земли, в которой он находился в виде летучих соединений—HCl и др., перешедших в море после образования гидросферы. За последнее время эту точку зрения поддерживает В. Гольдшмидт (1938), выделяющий даже целую группу элементов, называемую им «Entgasungsprodukte» литосферы. Другие авторы, и между ними Линк (G. Linck) (1912) полагают, что, помимо газообразных соединений первичной атмосферы, в состав океана вошли некоторые твердые продукты первичных выделений расплавленной земной поверхности — например NH_4Cl , — метаморфизированные позднейшим солевым сносом в море. Наряду с этой точкой зрения Э. Зюсс (1902), К. Дёльтер (1903), Г. Линк и В. Гольдшмидт указывали также на участие позднейших вулканических выделений в формировании соляной массы океана, а Бекер (G. Becker) (1910) приписывал даже вулканам решающую роль в этом отношении. Бекер считает, что большая часть хлора речного стока возникла вулканическим путем, решая таким образом вопрос о несоответствии между количеством хлора и натрия в речных водах, оставшийся неясным из работы Джоли и вызвавший в свое время оживленную дискуссию между ним и Экرويد (W. Askroyd). Бекер оценивает количество хлора, которое может быть выделено этим путем и считает допустимым ежегодное выделение в атмосферу $> 1 \cdot 10^8$ т этого элемента, т. е. количество значительно большее принятого нами выше. Необходимость привлечения дополнительных источников хлора является, как известно, следствием недостаточности содержания этого элемента в массивных породах, на что давно уже было обращено внимание. Последние подсчеты в этом направлении произведены В. Гольдшмидтом (1937).

Не останавливаясь здесь на других работах, освещающих этот вопрос с различных сторон, мы отметим только, что цифра Бекера по количеству

хлора, выносимого ежегодно вулканами, и даже наша более низкая величина ежегодного выброса порядка $n \cdot 10^6 - n \cdot 10^7$ т хлора с избытком обеспечивает количество этого элемента, содержащееся в морских солях. Мы полагаем поэтому, что при современном положении вопроса для объяснения генезиса хлора и брома в соляной массе океана нет надобности возвращаться к гипотезе о решающей роли здесь первичной атмосферы, так как известные нам современные источники хлора и хлоридов обладают для этого достаточной мощностью.

Возвращаясь к вопросу о составе этих продуктов, мы должны припомнить заключения, сделанные нами в одной из наших предыдущих работ (1940), где мы обратили внимание на своеобразную историю атомов брома в море, по крайней мере отчасти независимую от речного сноса его с суши из выветрившихся массивных пород. Помимо значительного избытка в море брома, который, так же как и хлор, должен поступать в него из какого-то иного источника, об этой независимости можно было заключить по отношению Cl : Br, которое в море (Cl : Br = 293) было отлично от найденного в массивных кристаллических породах (Cl : Br = 243). Это различие, хотя и обнаруженное на небольшом числе исследованных образцов, получает особый интерес в свете сообщенных нами данных. В этой же работе мы допустили, что таким источником брома, относительно обогащенного хлором, могли бы быть вулканические эксгальции, отношение Cl : Br в которых должно было бы быть в этом случае выше 300. Аналитический материал, сообщенный в предыдущем разделе, подтверждает эту мысль, и, таким образом, данные по составу вулканических продуктов дают возможность утверждать существование весьма глубоких родственных особенностей в составе морских солей и вулканических эксгальции. Конечно, необходима дальнейшая более углубленная и расширенная работа в этом направлении и, прежде всего, вовлечение в нее не только твердых, но главным образом и газообразных вулканических продуктов, а также всестороннее изучение новых вулканических районов. Данные, сообщенные нами выше, дают лишь первую ориентировку в этом направлении, в чем и заключалась главная цель настоящей работы.

В заключение мы пользуемся случаем выразить свою искреннюю признательность акад. В. И. Вернадскому и проф. А. П. Виноградову за их многочисленные советы и указания, которыми мы постоянно пользовались, а также В. И. Влодавцу, А. А. Меняйлову и С. И. Набоко за любезно предоставленный ими в наше распоряжение материал.

Москва, 1940 г.

