

# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 1 — 1963

М. Г. ВАЛЯШКО

## О ПОСТОЯНСТВЕ СОСТАВА ВОДЫ МИРОВОГО ОКЕАНА

Все попытки охватить историю химических элементов солевого остатка океанической воды в геологическом времени указывают на сохранение неизменными ее основных современных черт, даже, насколько можно судить, в ее количественном проявлении.

В. И. Вернадский

Средний состав океанической воды является характерной постоянной планеты.

В. И. Вернадский

Колоссальная, даже в планетном масштабе, масса океанической воды ( $1,4 \cdot 10^{18}$  т), имеющей практически одинаковый состав, давно привлекает внимание исследователей. Немалое внимание уделил этому весьма важному для всей геохимии и гидрологии вопросу в своих исследованиях В. И. Вернадский [1—4]. В своей истории природных вод он писал: «Равновесие, которым характеризуется солевой состав океана, однако, гораздо более сложное, и, по-видимому, химический состав океана почти не меняется или даже не меняется с ходом геологического времени. Вернее, он колеблется (должно быть закономерно?) около некоторого среднего. Океан, по-видимому, геологически является формой подвижного статистического равновесия» и дальше: «Это представление не является общепринятым, но мне кажется, что оно наиболее отвечает эмпирическим фактам.» [3, стр. 394]. За прошедшие после написания этих строк 30 лет получено очень много нового фактического материала, который, по нашему мнению, подтверждает это эмпирическое обобщение Владимира Ивановича, но, несмотря на это, остаются справедливыми и его слова, что «это представление не является общепринятым».

Поэтому мне казалось своевременным еще раз рассмотреть этот вопрос и попытаться найти какие-либо объективные данные, позволяющие судить о составе океана, если не на всей истории развития нашей планеты, то хотя бы на протяжении последнего периода ее геологического развития.

1. Химический состав природных вод теснейшим образом связан с составом литосферы. Как было показано ранее, наиболее распространенные анионогенные и катионогенные элементы литосферы явля-

ются и главными компонентами природных вод, при условии образования ими достаточно растворимых соединений [5, 6]. Состав литосферы оставался на всем протяжении истории земной коры неизменным\*, а следовательно, теми же должны были оставаться и главные компоненты природных вод.

2. Миграционная форма для большинства главных компонентов (Cl, Br, Si, P, Na, K, Ca, Mg) природных вод оставалась на протяжении всей истории Земли той же и только для серы и железа (марганца) можно предполагать изменение миграционных форм с появлением в атмосфере кислорода. С этого момента главной миграционной формой серы является  $SO_4^{2-}$ , а для железа трехвалентная форма.

Появление в Земной атмосфере кислорода произошло, по определениям А. П. Виноградова, около  $2-2,5 \cdot 10^9$  лет [7]. С этого времени и по сей день есть все основания считать, что форма существования главных составляющих океанической воды оставалась той же.

3. В тех же работах [5, 6] было выяснено, что увеличение минерализации природной воды не есть процесс случайный, могущий привести к образованию воды любого химического состава, а вполне закономерный, приводящий к сохранению в растворе наиболее растворимых и устойчивых в растворенном состоянии компонентов.

Как показал анализ огромного фактического материала, при этом возможно образование трех основных химических разновидностей — химических типов природных вод: карбонатного, сульфатного и хлоридного. Причем в настоящий момент условия поверхности Земли наиболее благоприятны для образования сульфатного типа. К нему принадлежит большинство (как по числу случаев, так и по массе) современных вод поверхности Земли и среди них и океаническая вода.

Состав воды океана всегда являлся некоторым средним результирующим. Главные компоненты природных вод оставались теми же, миграционная их форма той же, следовательно, есть все основания считать, что тем же оставался и химический тип океанической воды. Иными словами, океаническая вода на протяжении длительного геологического времени относилась к сульфатному типу. Этому имеются и совершенно объективные доказательства в виде сульфата кальция и сульфата магния в галогенных фациях кембрия и более молодых.

Следовательно, фигуративная точка состава океанической воды на сводной диаграмме химических типов природных вод располагалась где-то в квадрате:  $2NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgCl_2$ , отображающем состав вод сульфатного типа (рис. 1).

4. Теперь надо попытаться решить вопрос о том, в каких соотношениях находились на протяжении этого времени компоненты морской воды: в тех же, что и теперь, или в каких-либо иных.

Главные анионы своим происхождением обязаны наиболее летучей части продуктов дегазации мантии [7—13] и главное место в них принадлежит хлору и углекислоте; сера, фтор и бор играют подчиненную роль. Из этих элементов хлор дает наибольшее число хорошо растворимых соединений и практически не дает нерастворимых. Отсюда сосредоточение его главных масс в растворенном состоянии в природных водах и растворах, и прежде всего в океанической воде, где он превалирует среди анионов.

Несколько более сложна история угольной кислоты, дающей труднорастворимые соединения с большинством наиболее распространен-

\* Некоторое изменение периферических частей суши в сторону кислых пород не сказалось на порядке содержания отдельных элементов и не изменило главных составляющих.

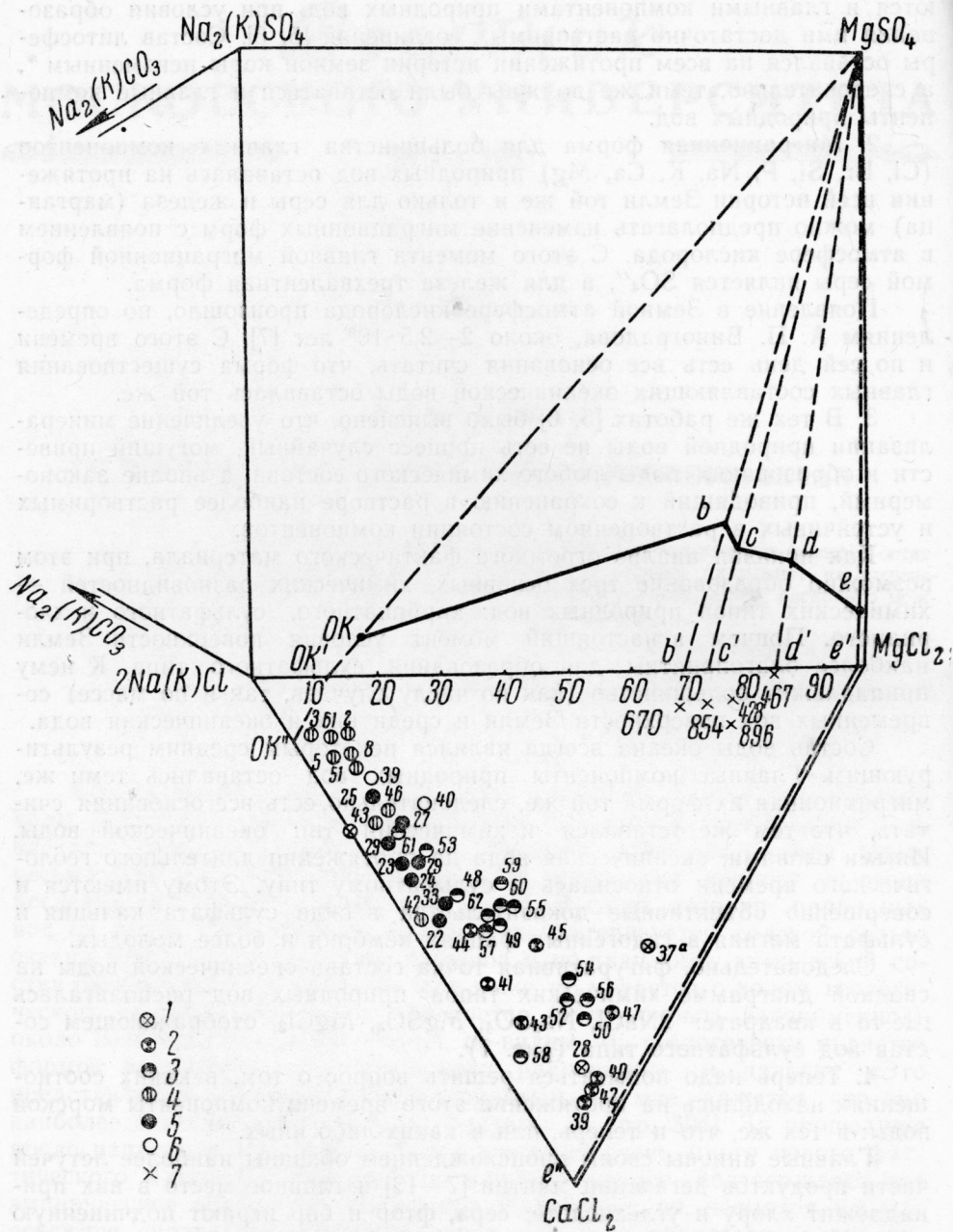


Рис. 1. Сводная диаграмма основных химических типов природных вод с нанесением на нее: а) фигуративной точки состава океанической воды ( $OK$ ) и изменением ее состава в процессе испарения и кристаллизации солей ( $OKbcde$ ), б) направления изменения состава рассолов океанического происхождения при их метаморфизации ( $OK OK' OK'' bb' cc' dd' ee' e''$ ), в) фигуративных точек состава седиментационных рассолов солеродных бассейнов: нижнекембрийского (Иркутский амфитеатр): 1 — рассолы из верхнего соленосного подкомплекса, 2 — рассолы из нижнего соленосного подкомплекса, 3 — рассолы из подсолоносных отложений; девонского (Русская платформа): 4 — рассолы из подсолоносных отложений; пермского (Русская платформа): 5 — рассолы из-под соленосных отложений; 6 — рассолы из соленосных отложений; третичного (Прикарпатье): 7 — рассолы из соленосных отложений

ных катионогенных элементов. Постоянное присутствие угольной кислоты в атмосфере позволяет считать, что океаническая вода всегда была близка к насыщению ею и карбонатами\*. Карбонаты выпадали или непосредственно из морской воды, или же, особенно в ранние периоды развития Земли, в качестве первой твердой фазы при ее испарении [7, 14].

С появлением на Земле жизни организмы воспользовались близостью морской воды к насыщению карбонатами и стали их использовать для построения своих панцирей и скелетов.

Химическим и биохимическим путем через морскую воду выведены из атмосферы и переведены в твердые отложения колоссальные количества  $\text{CO}_2$ . Этот механизм продолжает действовать и по сей день.

По мнению многих исследователей, количество  $\text{CO}_2$  в период существования Земли до появления на ней жизни было во много раз большим. Однако механизм, переводящий  $\text{CO}_2$  в осадок, существовал и в те времена, определяясь климатическими условиями. Осаждение карбонатов особенно интенсивно проходило в плоских, хорошо прогреваемых морях [7, 14]. Жизнь интенсифицировала этот процесс и, судя по всему, снизила общее содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере [14, 15].

Таким образом на протяжении последних  $2,5-3 \cdot 10^9$  лет в составе морской воды карбонаты благодаря низкой растворимости кальциевых солей играли подчиненную роль и были той первой твердой фазой, которая выделялась на самых начальных стадиях сгущения морской воды или даже непосредственно из морской воды.

Фтор по условиям растворимости его соединений с главными катионогенными элементами никогда не мог играть сколько-нибудь заметную роль в составе океанической воды.

Бор в силу своей меньшей распространенности и низкой растворимости его соединений с большинством катионогенных элементов не мог играть определяющей роли в составе морской воды. Он всегда в ней присутствовал, но в подчиненном количестве.

Сера. История серы и ее роль в формировании анионного состава морской воды более сложна. В период, предшествовавший появлению на Земле жизни, а вслед за этим и фотосинтетического кислорода, подавляющая часть серы находилась в виде газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  и ионов  $\text{S}''$  или  $\text{HS}'$ . Накоплению значительных количеств этих ионов в морской воде того времени препятствовала низкая растворимость сульфидов и гидросульфидов железа и кальция — двух наиболее распространенных катионогенных элементов. С появлением в атмосфере кислорода все большие и большие количества серы переходили в сульфиты, а затем сульфаты до тех пор, пока ион  $\text{SO}_4''$  не сделался главной миграционной формой серы на поверхности Земли.

Высказывались предположения о том, что раз появившись в океане, содержание иона  $\text{SO}_4''$  продолжает в нем расти до наших дней [16]. Это утверждение нам кажется очень сомнительным по следующим причинам. Ион  $\text{SO}_4''$  не обладает такой же миграционной устойчивостью, как  $\text{Cl}'$  [17]. В современных условиях повышенное содержание иона  $\text{SO}_4''$  больше характерно для вод с короткими циклами миграции.

\* С того момента как были нейтрализованы все сильные кислоты. Постольку поскольку океан развивался постепенно, нет оснований предполагать, что он сколько-нибудь длительное время мог оставаться кислым. Все окружающие и вмещающие породы являются солями слабых кислот и легко и быстро нейтрализуют сильные кислоты. Кислые вулканические воды существуют в современных условиях только на весьма ограниченных участках, например кратерные озера, и то при обязательном непрерывном пополнении кислыми газами.

При длительной миграции  $\text{SO}_4^{''}$  в водах не накапливается. Связано это с тем, что ион  $\text{SO}_4^{''}$  очень чувствителен к изменению окислительно-восстановительного потенциала и легко восстанавливается биохимическим путем. Достаточно снизиться содержанию кислорода до определенного предела, как сейчас же начинается биохимическое восстановление сульфатов. Распространенность иона  $\text{Ca}^{..}$  больше распространенности  $\text{SO}_4^{''}$ , что ограничивает миграционную способность последнего из-за низкой растворенности гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Наконец, изучение отложений морских солеродных бассейнов не дает никаких оснований предполагать увеличение содержания иона  $\text{SO}_4^{''}$  в морской воде за последний период геологической истории. Наоборот, скорее все говорит об относительно малой устойчивости иона  $\text{SO}_4^{''}$  и легкого обессульфачивания рассолов [18]. Все это позволяет нам считать содержание иона  $\text{SO}_4^{''}$  практически не меняющимся в морской воде с момента накопления в атмосфере кислорода.

Как показали наши исследования [5, 6], характерной особенностью магния является то, что его относительное содержание в природных водах очень мало чувствительно к минерализации. Он всегда присутствует в заметных, но подчиненных количествах, почти не меняя своего относительного содержания. Иначе ведут себя  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{..}$ . Эти два катиона оспаривают первое место. И если на первых стадиях минерализации превалирует ион  $\text{Ca}^{..}$ , то уже к минерализации, приближающейся к океанической, на первое место выходит натрий. Натрий является главным катионом подавляющего числа соляных вод и рассолов сульфатного типа и только для самых крайних степеней концентрации, когда значительная часть  $\text{NaCl}$  выделяется в твердую фазу, на первое место выходит магний, а в случае метаморфизации до хлоридного типа и кальций.

Калий по отношению к натрию всегда играл в океанической воде подчиненную роль. Об этом говорят закономерности его миграции в водах Земли. Отношение  $\text{Na} : \text{K}$  в океанической воде было очень близко к современному [18].

Несколько слов о содержании железа. Железо является одним из наиболее распространенных катионогенных элементов (кларк  $\text{Fe} = 4,56\%$ ). В первый период существования земли — азойский, когда кислорода в атмосфере были ничтожные количества, миграционной формой железа должно было быть  $\text{Fe}^{..}$ , образующее хорошо растворимые соли, что позволяет считать возможным его накопление в океанической воде в тот период. Однако наличие в атмосфере Земли сероводорода, обеспечивающее его повсюдность и легкую восстанавливаемость в растворах, ограничивало миграционную способность железа и не давало возможности накопления в океане сколько-нибудь значительного его количества. Сероводород действовал подобно углекислоте в современной атмосфере с тем, однако, отличием, что не содействовал переносу железа. Хотя распространенность углерода и меньше распространенности  $\text{Ca}^{..}$ , однако именно угольная кислота определяет в подавляющем числе случаев миграционную способность  $\text{Ca}^{..}$  в современных условиях.

Некоторое увеличение миграционной способности железа наблюдалось в первый период накопления в атмосфере кислорода, окислявшего сероводород и тем самым ограничивавшего его активность. Железо получило некоторую подвижность, но очень скоро благодаря тому же кислороду переходило в трехвалентное и снова теряло свою подвижность, гидролизуясь и выпадая в осадок. Этот период в истории развития океана зафиксирован в виде отложений так называемых дже-

спилитов\*, содержащих колоссальные ни с какими другими рудами несравнимые запасы железа (Кривой Рог, Курская магнитная аномалия в СССР, Африка, Америка и др.).

Аналогична и судьба марганца.

Наконец, принадлежность к сульфатному типу уже говорит о том, что в океанической воде

$$\Theta_{Ca^{2+}} + \Theta_{Mg^{2+}} > \Theta_{CO_3^{2-}} + \Theta_{SO_4^{2-}} \text{ и что } \Theta_{CO_3^{2-}} + \Theta_{HCO_3^{-}} + \Theta_{SO_4^{2-}} > \Theta_{Ca^{2+}}^{**}.$$

Таким образом в жизни океана можно выделить два периода: азойский, охватывающий период развития Земли до появления жизни [28], и современный — с момента появления жизни на Земле. Переход от первого ко второму периоду ознаменовался сменой восстановительного характера атмосферы на окислительный и появлением на Земле нового, весьма активного, геохимического фактора — жизни. С этим моментом связаны и наиболее существенные изменения в составе океанической воды, выразившиеся в том, что в ней появился растворенный кислород, ионы  $S^{2-}$  и  $HS^{-}$  сменились сульфатами и развился стабилизирующий и регулирующий фактор — живое вещество.

Катионный состав остался практически тем же, если не считать некоторого кратковременного повышения содержания в океанической воде железа (и марганца). За всю последующую историю не известно никаких событий, могущих как-то повлиять на состав океана. Как было показано А. Б. Роновым [11], увеличение поступления в атмосферу  $CO_2$  за счет интенсификации вулканической деятельности сейчас же вызвало усиленную садку карбонатов, и состав атмосферы и океана приходит снова к нормальному составу.

5. Несмотря на всю очевидность постоянства состава океана, представляется все же весьма существенным отыскать какие-либо объективные тому свидетельства и доказательства, хотя бы на последнем отрезке геологического времени.

Прямым производным океана являются отложения солей и образующиеся одновременно рассолы. Формируются отложения солей за счет испарения в аридных условиях больших масс океанической воды в эпиконтинентальных морях и заливах морей, имеющих с морем ограниченную и направленную связь. Испарение океанической воды и кристаллизация из нее солей подчиняются определенным физико-химическим закономерностям, к настоящему моменту прекрасно изученным и познанным [21, 22, 18]. Порядок отложения солей и их состав определяется составом исходной океанической воды. Нормальный порядок отложения солей для современной океанической воды представлен на рис. 2. Как можно видеть, отложение солей начинается с гипса (ангидрита), за ним следует галит, образующий главную массу соляных отложений. На определенной стадии испарения к нему присоединяются калийно-магнезиальные соли.

\* Н. М. Страхов [19, 20] связывает появление джеспилитов с иным механизмом и определяющим считает более низкие за счет угольной кислоты значения pH речных и морских вод, облегчающие вынос железа далеко в море. Несколько неясным с этой точки зрения является поведение Al, выпадающего в прибрежных частях. Это говорит как будто о том, что дело здесь не столько в самой морской воде, сколько в форме переноса.

\*\*  $\Theta$  — обозначает число миллиграмм-эквивалентов иона, значение которого стоит в индексе.  $\Theta_{Ca^{2+}}$  — число мг-экв иона  $Ca^{2+}$ ;  $\Theta_{SO_4^{2-}}$  — число мг-экв иона  $SO_4^{2-}$ .

Реальные соляные отложения полного цикла обычно имеют, как говорят, обращенный разрез:

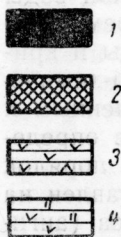
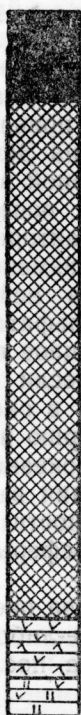
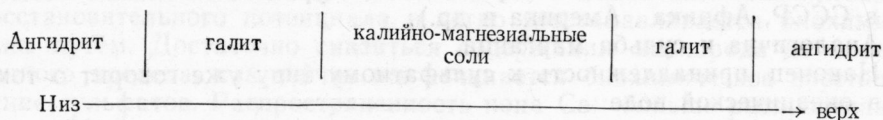


Рис. 2. Колонка полного цикла отложений солей при испарении воды современного океана:  
 1 — калийно-магнизиальные соли, 2 — каменная соль (галит), 3 — гипс или ангидрит, 4 — карбонаты (кальцит, доломит с гипсом или ангидритом)

Не останавливаясь здесь на причинах такого обращенного разреза (см. [18]), отметим только, что очень часто цикл не завершается, а обрывается на какой-то стадии и перекрывается новым циклом. Чаще всего это происходит в галитовую стадию.

Следует также еще заметить, что мощность отложений каждой соли, определенная по какому-то одному разрезу, не отражает относительного содержания этой соли в исходном растворе, а свидетельствует лишь об условиях соленакопления. Поэтому правильнее всего судить о составе по порядку отложения солей.

На рис. 3 приведены схематические колонки соляных отложений различного геологического возраста, начиная с кембрия. Как можно видеть, все соляные отложения построены в общем одинаково. Все они начинаются с карбонатных и гипсо-ангидритовых пород. Это говорит о том, что океан на протяжении всего этого времени относился к сульфатному типу. Далее следуют отложения галита, которые, как правило, являются наибольшими по мощности и распространению. Таким образом, NaCl на протяжении всего этого времени являлся главным составляющим морской воды.

Наконец, отложения калийно-магнизиальных солей как по своей минеральной форме, так и по относительному количеству свидетельствуют о том, что и K и Mg находились все время в океанической воде в тех же, что и в современном море, подчиненных количествах и что относительный состав океанической воды остался тем же [18].

Интересно отметить также следующее обстоятельство. Как показали исследования Л. С. Селиванова [24], отношение  $Bг : Cl$  в современной морской воде близко к 3,3 ( $Cl : Bг$  292—300) [25]. В процессе испарения и кристаллизации морской воды бром не образует собственных минералов, а сопровождается Cl во всех хлоридах. Исходя из содержания брома в современной морской воде и законов его распределения, автором в свое время [26] были рассчитаны те содержания брома, которые должны находиться в осадках хлоридов, выделившиеся на разных стадиях сгущения морской воды. Интересно отметить, что, как показали последующие исследования, содержание брома в твердых хлоридах, и прежде всего в галите, из соляных отложений различного возраста говорит о том, что они в точности соответствуют современному морю.

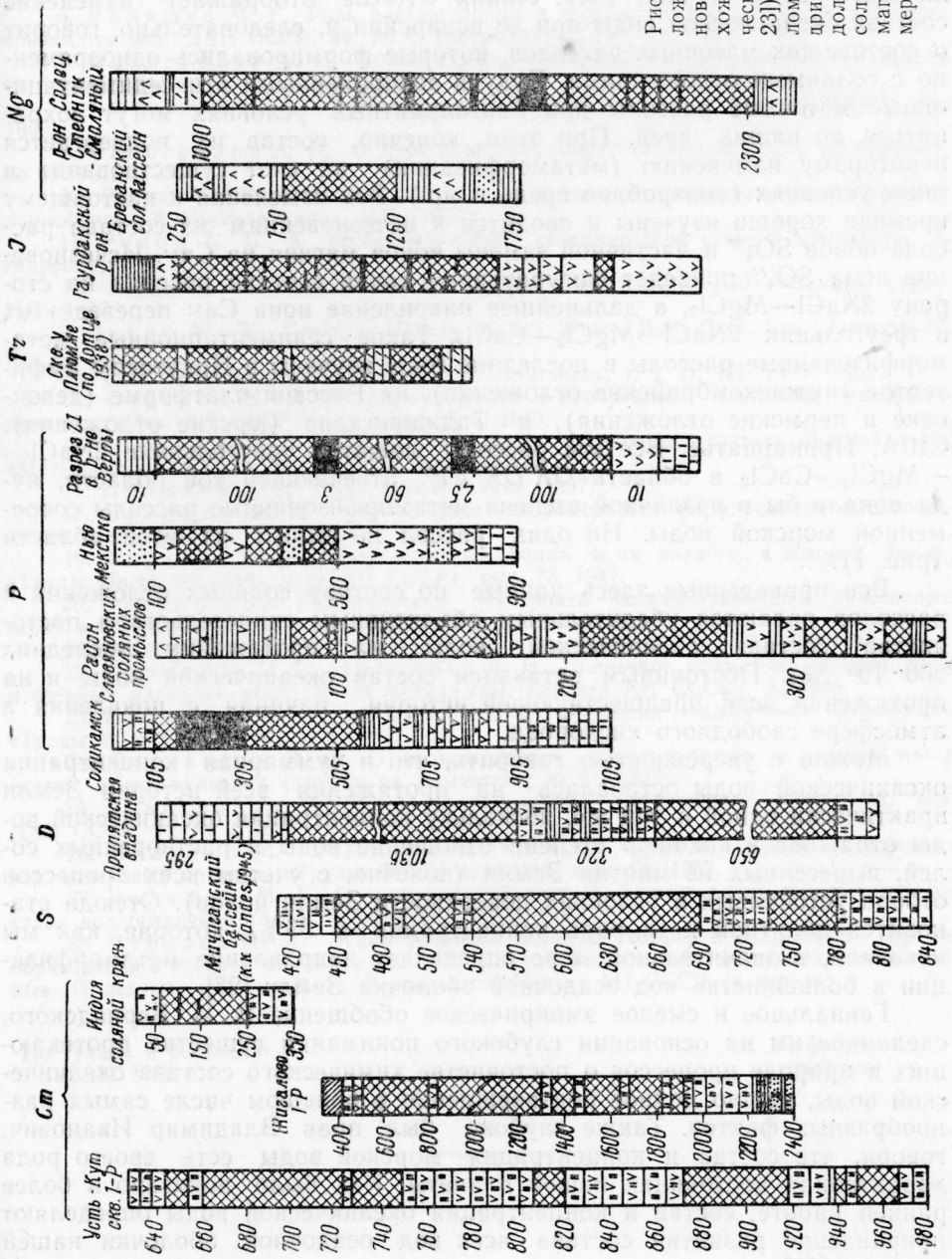


Рис. 3. Колонка соляных отложений соленодных бассейнов океанического происхождения разного геологического возраста (по [20, 23]): 1 — известняк, 2 — доломит, 3 — гипс, 4 — ангидрит, 5 — гипсо (ангидрито-) доломиты, 6 — каменная соль (галит), 7 — калийно-магnezиальные соли, 8 — мергели, 9 — сланцы, 10 — песчаники





Таким образом, детальный анализ результатов накопления соляных отложений, минеральной формы выделения отдельных составляющих и распределения микроэлементов говорит о том, что состав океанической воды начиная с кембрия остается тем же как по макро-, так и по микрокомпонентам. Никаких сколько-нибудь заметных сдвигов изменения состава не удастся подметить, если не считать небольшого изменения щелочного резерва, связанного с некоторым уменьшением содержания угольной кислоты в атмосфере.

На рис. 1 нанесена фигуративная точка состава современной океанической воды (точка *OK*). Линия *OKbcde* отображает изменение состава океанической воды при ее испарении и, следовательно, говорит о составе тех маточных рассолов, которые формировались одновременно с соляными отложениями. Будучи захороненными эти седиментационные маточные рассолы при благоприятных условиях могут сохраниться до наших дней. При этом, конечно, состав их подвергается некоторому изменению (метаморфизации) за счет существования в иных условиях (анаэробная среда и др.). Эти изменения к настоящему времени хорошо изучены и сводятся к исчезновению из состава рассола ионов  $SO_4^{2-}$  и частичной замены ионов магния на  $Ca^{2+}$ . Исчезновение иона  $SO_4^{2-}$  приведет фигуративные точки состава рассола на сторону  $2NaCl-MgCl_2$ , а дальнейшее накопление иона  $Ca^{2+}$  переведет их в треугольник  $2NaCl-MgCl_2-CaCl_2$ . Такие седиментационные метаморфизованные рассолы в последние годы изучены в Иркутском амфитеатре (нижнекембрийские отложения), на Русской платформе (девонские и пермские отложения), в Таджикистане (юрские отложения), США, Прикарпатье. Все эти рассолы лежат в треугольнике  $2NaCl-MgCl_2-CaCl_2$  в области *OK'OK''e'e''*, отвечающей той области, куда попали бы в различной степени метаморфизованные рассолы современной морской воды. Ни один рассол не вышел из этой области (рис. 1).

Все приведенные здесь данные по составу соляных отложений и рассолов являются убедительным объективным свидетельством постоянства состава океанической воды на протяжении последних  $500 \cdot 10^6$  лет. Постоянным оставался состав океанической воды и на протяжении всей предшествующей истории, начиная с появления в атмосфере свободного кислорода.

Можно с уверенностью говорить, что и суммарная концентрация океанической воды оставалась на протяжении всей истории Земли практически одной и той же, поскольку концентрация океанической воды отражает в какой-то степени отношение воды и растворенных солей, вынесенных из мантии Земли (конечно, с учетом всех процессов отбора устойчивых в условиях поверхности Земли ионов). Отсюда становится понятной и та роль концентрации в 35%, которая, как мы показали, в значительной мере определяет направление метаморфизации в большинстве вод осадочной оболочки Земли [27].

Гениальное и смелое эмпирическое обобщение В. И. Вернадского, сделанное им на основании глубокого понимания существа протекающих в природе процессов о постоянстве химического состава океанической воды, нашло полное подтверждение в большом числе самых разнообразных фактов. Также глубоко был прав Владимир Иванович, говоря, что состав и концентрация морской воды есть своего рода характерная постоянная нашей планеты. Как было показано в более ранней работе, состав и концентрация океанической воды определяют направление развития состава всех вод осадочной оболочки нашей планеты [27].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И. Очерки геохимии. 1927. Сб. трудов, т. I. Изд-во АН СССР, 1957.
2. Вернадский В. И. Океанография и геохимия. 1932. Сб. трудов, т. V. Изд-во АН СССР, 1960, стр. 271.
3. Вернадский В. И. История минералов земной коры, ч. II. История природных вод, вып. 1, 2, 3 (1933—1935). Сб. трудов, т. IV, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1960.
4. Вернадский В. И. Живое вещество в химии моря. 1936. Сб. трудов, т. V. Изд-во АН СССР, 1960, стр. 160.
5. Валяшко М. Г. Общие закономерности формирования природных вод. «Гидрохимич. материалы», вып. XXI, 1954.
6. Валяшко М. Г. Роль растворимости в формировании химического состава природных вод. ДАН СССР, **99**, № 4, 1954; ДАН СССР, **102**, № 2, 1955.
7. Виноградов А. П. Возникновение биосферы. Сб. «Возникновение жизни на земле». Изд-во АН СССР, 1959.
8. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, М., 1959.
9. Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. «Геохимия», № 1, 1961.
10. Ранкама К. Геологические данные о химическом составе докембрийской атмосферы. Сб. «Земная кора». ИЛ., 1957.
11. Ронов А. Б. К послекембрийской геохимической истории атмосферы и гидросферы. «Геохимия», № 5, 1959.
12. Руби В. В. Эволюция гидросферы и атмосферы. Сб. «Земная кора». ИЛ., 1957.
13. Rubey W. W. Geologic History of Sea Water. Bull. Geol. Soc. America, **62**, No. 9, 1952.
14. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I, II, III, 1960—1962.
15. Страхов Н. М. О периодичности и необратимой эволюции осадочного процесса. «Изв. АН СССР», сер. геол., № 6, 1949.
16. Блинов Л. К. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. «Метеорология и гидрология», № 4, 1946; № 4, 1947.
17. Полюнов Б. Б. Кора выветривания. 1937.
18. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений солей. Изд-во МГУ, 1962.
19. Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли. «Труды Ин-та геологич. наук АН СССР», вып. 73, 1947.
20. Фивег М. П. Геологическая обстановка седиментационных соленосных серий и их калийных горизонтов. Диссертация, 1961.
21. Вант-Гофф Я. Г. Океанические равновесия. ОНТИ, М.—Л., 1935.
22. Курнаков Н. С., Николаев В. И. Солнечное испарение морской воды и озерных рассолов. «Изв. Ин-та физико-хим. анализа АН СССР», **X**, 1938.
23. Иванов А. А., Левицкий Ю. Ф. Геология галогенных отложений. «Труды ВСЕГЕИ», новая серия, **35**, 1960.
24. Селиванов Л. С. О происхождении хлора и брома в солевой массе океана. «Бюл. вулканич. станции на Камчатке», № 11, 1947.
25. Виноградов А. П. О хлорбромном коэффициенте природных вод. ДАН СССР, **44**, № 2, 1944.
26. Валяшко М. Г., Мандрыкина Т. В. Бром в соляных отложениях как поисковый признак. «Труды ВНИИгалургии», вып. 23, 1952.
27. Валяшко М. Г. О роли морской воды в формировании химического состава вод осадочной толщи. «Геохимия», № 2, 1962.
28. Страхов Н. М. Этапы развития внешних геосфер и осадочного породообразования в истории Земли. Труды юбилейной геохимической конференции, посвященные 100-летию юбилею В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР (в печати).

Поступила в редакцию  
27.11 1962 г.

Кафедра  
геохимии