



Общая геохимия

Лекция 19

Геохимия осадочных процессов

В. Н. Холодов

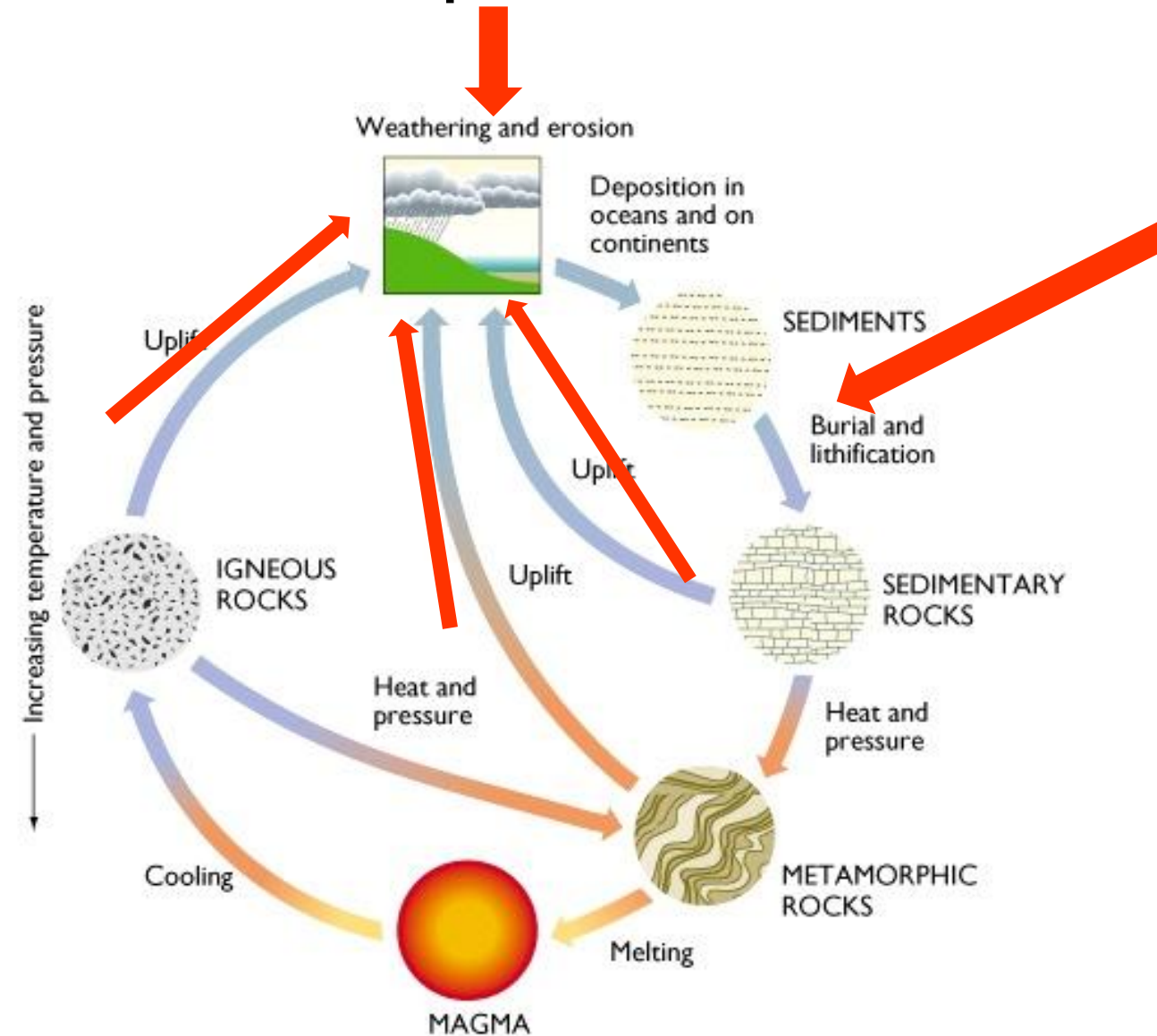
ГЕОХИМИЯ
ОСАДОЧНОГО
ПРОЦЕССА



2006

Гипергенные (экзогенные) процессы

Осадочные процессы



- **Осадочный процесс** – циклическое перемещение вещества , осуществляемое на рубеже литосферы, гидросферы, биосферы и атмосферы.
- Он начинается с выветривания материнского субстрата, сложенного магматическими, метаморфическими и осадочными породами, переходит в водный или эоловый перенос продуктов их разрушения с последующим накоплением этих образований в конечных водоемах стока. Далее осадки трансформируются, уплотняются и переходят в осадочные горные породы.

- Тектонические поднятия, формирование орогенов и внедрение магматических масс в складчатые системы завершают нормальный цикл осадочного породообразования и вместе с осадочными толщами ввергают эндогенные породы в гипергенный круговорот.
- Осадочный геологический цикл повторяется снова, хотя иногда тектонические процессы могут прерывать нормальное развитие осадочного процесса, делая его цикл незавершенным.

- Зона осадкообразования – вся площадь нашей планеты.
- 6 континентов планеты – гигантская область сноса для Мирового океана.
- 5 океанов Земли – конечные водоемы стока.
- Главные факторы, воздействующие на ход осадочного процесса – давление (*на поверхности стабильно, в океане до 1000 атм*) и температура (*колебания на поверхности 150°C, в океане 20-25°C*).
- Правило Вант-Гоффа: *скорость процессов удваивается или утраивается с повышением T на 10°C.*

- **Стратисфера** – вся совокупность осадочных и вулканогенно-осадочных пород, сохранившихся от денудации и не испытавших метаморфизм.
- На континентах осадочная оболочка покрывает 80% суши (*во впадинах мощность до 20-30 км*).
- В океанах макс. мощности на шельфах и в дельтах крупных рек – *до 18-20 км*.
- На глубине 5 км – $T=150^{\circ}\text{C}$ и $P=1.85$ кбар.
- Общий объем осадочной оболочки – 11% объема земной коры и 0,1% объема Земли.

- 1. Осадочные горные породы являются главным типом вещества земной коры, формирующегося на поверхности Земли в пределах биосферы;
- по данным А.Б.Ронова (Ронов и др., 1990) в настоящее время они составляют приблизительно $2.29 \cdot 10^{24}$ г (**~ 8 % массы земной коры**), но учитывая осадочную природу первичного вещества основной массы метаморфических пород, по крайней мере, верхней части континентальной коры, **эту оценку надо увеличить не менее чем в 5 раз.**
- 2. В современной земной коре основная масса осад. пород сосредоточена в пределах

Распространенность горных пород осадочной оболочки континентов и океанов

Распространенность горных пород осадочной оболочки континентов и океанов (Ронов, Ярошевский).

Породы осадочной оболочки континентов	Распространенность, об. %	Отложения осадочной оболочки океанов	Распространенность, об. %
Пески и песчаники	27.4	Песчано-глинистые	19.6
Глины и глинистые сланцы	51.0	Глинистые Карбонатно-глинистые	33.3
Карбонаты	18.5	Карбонатные	10.0
Кремнистые	1.8	Кремнистые	29.7
Соли, гипсы, ангидриты	1.3	Соли, гипсы, ангидриты	6.9
Всего	100.0	Всего	0.3
Масса	$2.12 \cdot 10^{24}$ г	Масса	$0.17 \cdot 10^{24}$ г

Распространенность главных типов пород осадочной оболочки

КОНТИНЕНТЫ

Распространенность главных типов пород осадочной оболочки континентов

Пески и песчаники	Глины и глинистые сланцы	Карбонаты и соли	Автор,год	12
15	80	5	Clarke, 1924	
91		9	Goldschmidt, 1933	
11.9	79.6	8.5	Engelhardt, 1936	
16	70	14	Holmes, 1937	
8	83	9	Wickman, 1954	
95		5	Goldberg, Arrhenius, 1958	
10	83	7	Brotzen, 1966	
20	73	7	Horn, 1966	
11	81	8	Garrels, Mackenzie, 1971	
12	71	15	Li, 1972	
24	57	19	Sibley, Wilband, 1977	

Средний химический состав осадочных пород земной коры (Ронов и

др.)

Масса (1024 г) и средний химический состав (вес. %) осадочных пород земной коры (Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990)

Компонент	Кора континентального блока				Океаническая кора			
	Пески и песчанники	Глины и глинистые сланцы	Карбонаты	Эвапориты	Песчано- глинистые отложения	Глинистые отложения	Карбонатные отложения	Кремнистые отложения
SiO ₂	67.62	57.85	12.73	0.38	56.80	53.63	8.69	65.57
Al ₂ O ₃	11.32	16.83	2.25	0.07	13.33	14.94	1.88	6.67
Fe ₂ O ₃	2.02	3.10	0.85	0.03	4.63	5.22	0.93	3.00
FeO	2.33	3.30	0.72	0.01	1.46	1.57	0.28	0.86
MgO	1.86	2.75	5.73	0.40	2.46	2.76	0.64	1.78
CaO	3.98	3.09	38.55	9.96	4.61	4.40	47.43	4.38
Na ₂ O	1.87	1.37	0.30	38.79	1.71	0.77	0.41	0.57
K ₂ O	2.12	3.30	0.55	0.26	2.33	2.39	0.36	1.28
TiO ₂	0.587	0.844	0.13		0.76	0.87	0.11	0.33
MnO	0.078	0.125	0.09	0.001	0.275	0.352	0.178	0.298
P ₂ O ₅	0.143	0.181	0.10	0.001	0.208	0.252	0.120	0.291
C _{орг}	0.28	0.80	0.36					
CO ₂	2.40	2.23	34.73	0.65	3.30	3.16	36.96	3.3
SO ₃	0.025	0.025	0.314	13.42				
S	0.184	0.348	0.122					
F	0.033	0.061	0.033	0.024				
Cl	0.059	0.085	0.053	44.43				
H ₂ O	3.21	3.93	2.46	1.61	8.13	8.67	2.01	10.67
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Масса	0.543	1.106	0.410	0.028	0.032	0.056	0.050	0.011

Элементы баланса вещества осадочной оболочки

Компонент	Средний состав осадочных пород осадочной оболочки		Средний состав питающих провинций (Лисицын, 1978)	Средний состав верхнего слоя континентальной коры (Ронов и др., 1990)
	Континентов	Океанов		
	(Ронов и др., 1990)			
SiO ₂	51.26	39.34	58.18	63.81
Al ₂ O ₃	12.20	9.32	15.83	14.92
Fe ₂ O ₃	2.34	3.41	7.42	1.75
FeO	2.48	1.06		
MgO	3.04	1.94	3.31	2.83
CaO	10.24	19.43	7.57	4.08
Na ₂ O	1.76	1.39	3.13	3.02
K ₂ O	2.19	1.56	2.28	2.84
TiO ₂	0.624	0.533	0.67	0.537
MnO	0.108	0.264	0.146	0.086
P ₂ O ₅	0.156	0.200	1.47	0.141
C _{opr}	0.57	0.11		
CO ₂	8.52	14.80	12.00	0.90
SO ₃	0.256	0.355		
S	0.254	0.038		
F	0.047	0.052		
Cl	0.635	0.141		
H ₂ O	3.40	6.13		
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00

Баланс вещества осадочных пород

- Средний химический состав осадочных пород как пород вторичных, производных в глобальном геохимическом круговороте, в конце концов, за счет корообразующего магматического вещества глубинного происхождения, должен, за исключением так называемых избыточных летучих (H_2O , CO_2 , S, Cl, Br, I, B), быть равным среднему составу пород магматических.
- Эта формулировка соответствует классическому пониманию принципа геохимического баланса процессов

- Однако этот принцип резко нарушается огромным избытком в составе осадочных пород не только CO_2 , но и связанного с углекислотой в форме карбоната Са.
- Этот избыток Са требует либо специфического дополнительного к эрозии континентов источника Са, либо потери осадочной оболочкой в ходе геологической истории всех других типов отложений, кроме карбонатных.
- Ни тот, ни другой путь обогащения осадочной оболочки Са не вытекает из данных геологии, и проблема баланса Са остается на сегодня нерешенной.

Полезные ископаемые стратисферы

- Полезные ископаемые-породы: бокситы (обогащены минералами Al – в 6-7 раз); железные руды (обогащены в 10-20 раз); марганцевые руды (кларк выше в 300-600 раз); угли (60-90 раз); эвапориты и соли: кальцит, доломит, гипс, галит, сильвин и др.; «черные» или горючие сланцы; фосфориты.
- Полезные ископаемые-минералы: россыпи и стратиформные месторождения сульфидов Cu, Pb, Zn.
- Полезные ископаемые-элементы (U, V, W, Co, Ni, Li, Rb, Ce, Ga): в биогенных породах (углях и сланцах), нефтях, рассолах.

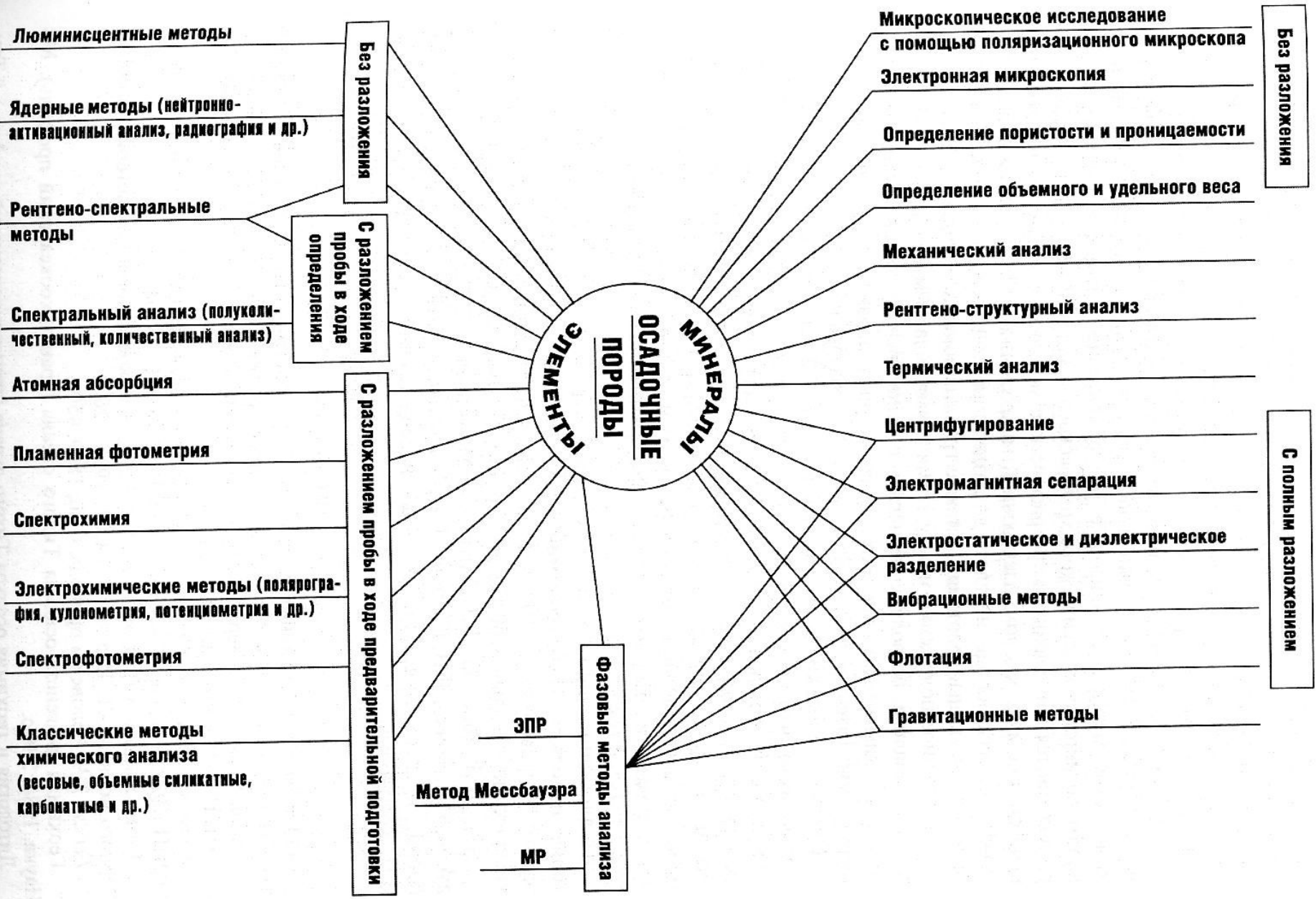
Пространственные и генетические взаимоотношения между породами (фациями, формациями) и редкими элементами сложны

Таблица 5. Типы редкометальных месторождений

Фациальные	Формационные	Аформационные
Россыпи (Au, Pt, Sn, W, Nb, Ta, Zr, Hf, Ti, V, Y, TR и др.) Бокситы (Ti, Zr, Ga, TR, Nb, V, Sc) Железные руды (Mn, V, P, As, B, спорадически Ti, Ge, TR) Марганцевые руды (Fe, V, Ti, Co, Ni, Cu, Mo, Ra и др.) Эвапориты – карналлитовые залежи с Rb Фосфориты (TR, Sr, U, Mo, I, спорадически Cr, V, Pb, Cu, Se) «Черные» горючие сланцы (V, U, Mo, Cd, Ni, Au, Cr, Pb, Zn, Ag, Be, Sr, W и др.)	Красноцветные формации (Cu, Pb, Zn, с примесью Ag, Mo, As, Sb, Co, Ni, Bi, Tl, In, Re и др.) Угленосные формации (Ge, Zr, B, Sr, V, U, Ni, Co, Cr, Pb, Zn, W, реже Li, Tl, Be, Sc, Ti, Ge, TR, Ag, Sn, Bi)	Урано-селено-ванадиево-рениевые месторождения (U, Se, V, Re) Нефтяные залежи (V, Ni, Co, Mo, Mn, Cr, Cu, Pb, Zn, As, Sn, U, Ra, реже Sr, TR, Li, Ge, Ga, Se) контролируются геохимической провинцией

- В ходе выветривания, переноса в бассейны седиментации и осадконакопления в целом условия для формирования локальных (рудных) концентраций химических элементов реализуются относительно редко;
- Известны месторождения коры выветривания (бокситы, никелевые коры выветривания, вторичные концентрации в зонах окисления рудных месторождений), элювиальные, аллювиальные, прибрежно-морские россыпи Au, элементов группы Pt, минералов Ti, Zr, Sn и др.;

- Первично-седиментационных значительных концентраций химических элементов, например, в связи с осадками, обогащенными органическим веществом, обычно не формируется;
- Для появления высоких локальных концентраций Р, халькофильных и других элементов необходимо постседиментационное перераспределение и, вероятно, проявление дополнительных локальных источников (например, подводной гидротермальной деятельности).



Основной закон геохимии осадочного процесса – фазовая дифференциация вещества

- В ходе мобилизации, переноса и осаждения исходного магматогенного материала в осадочном процессе осуществляется его преобразование, упрощение и дифференциация, в которой под действием механических, физико-химических и биологических факторов создаются новые породы и руды, характерные для стратисферы – слоистой оболочки Земли.

Сравнение среднего химического состава магматических и осадочных пород и руд

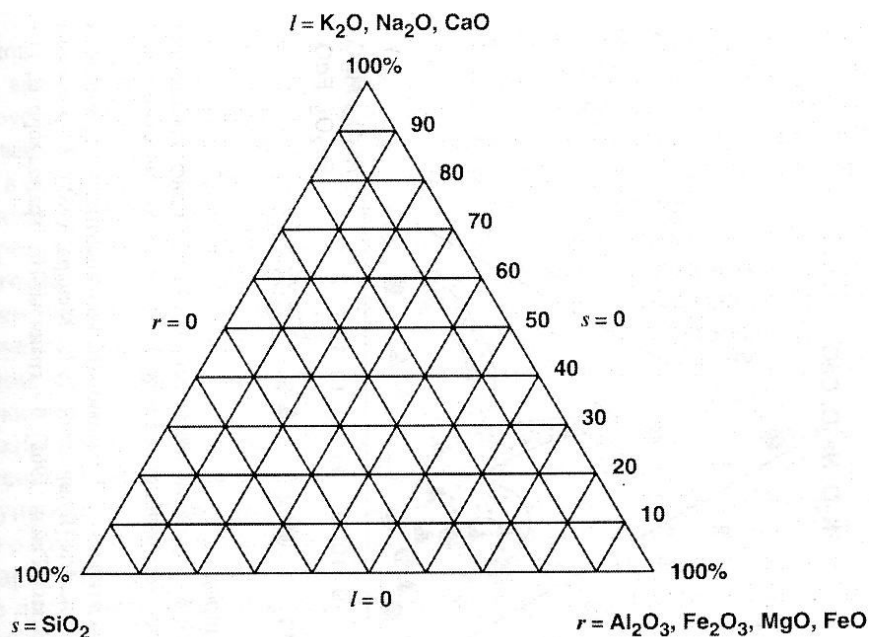


Рис. 3.1. Принципы построения диаграммы Озанна

- Треугольная диаграмма Озанна
- Среди окислов выделяются три группы, условно различающиеся между собой по растворимости.

($K_2O + Na_2O + CaO$)
– ($Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO + MgO$) – SiO_2

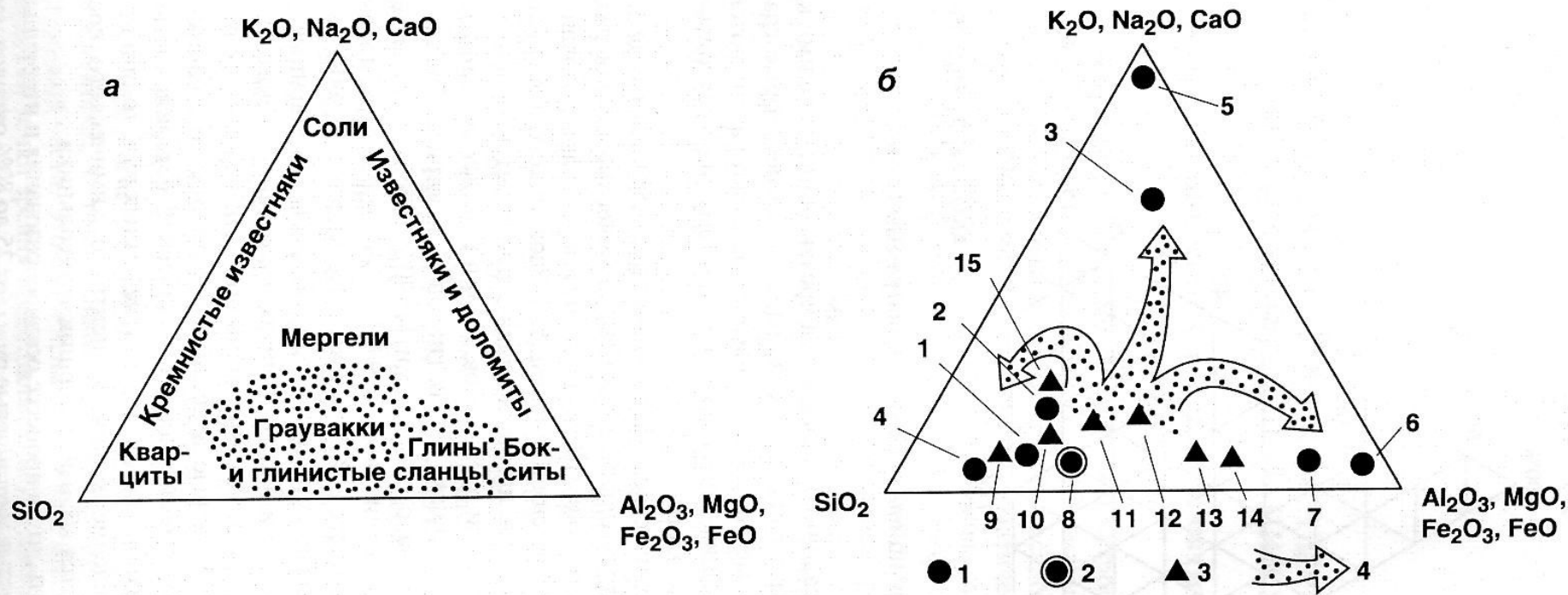
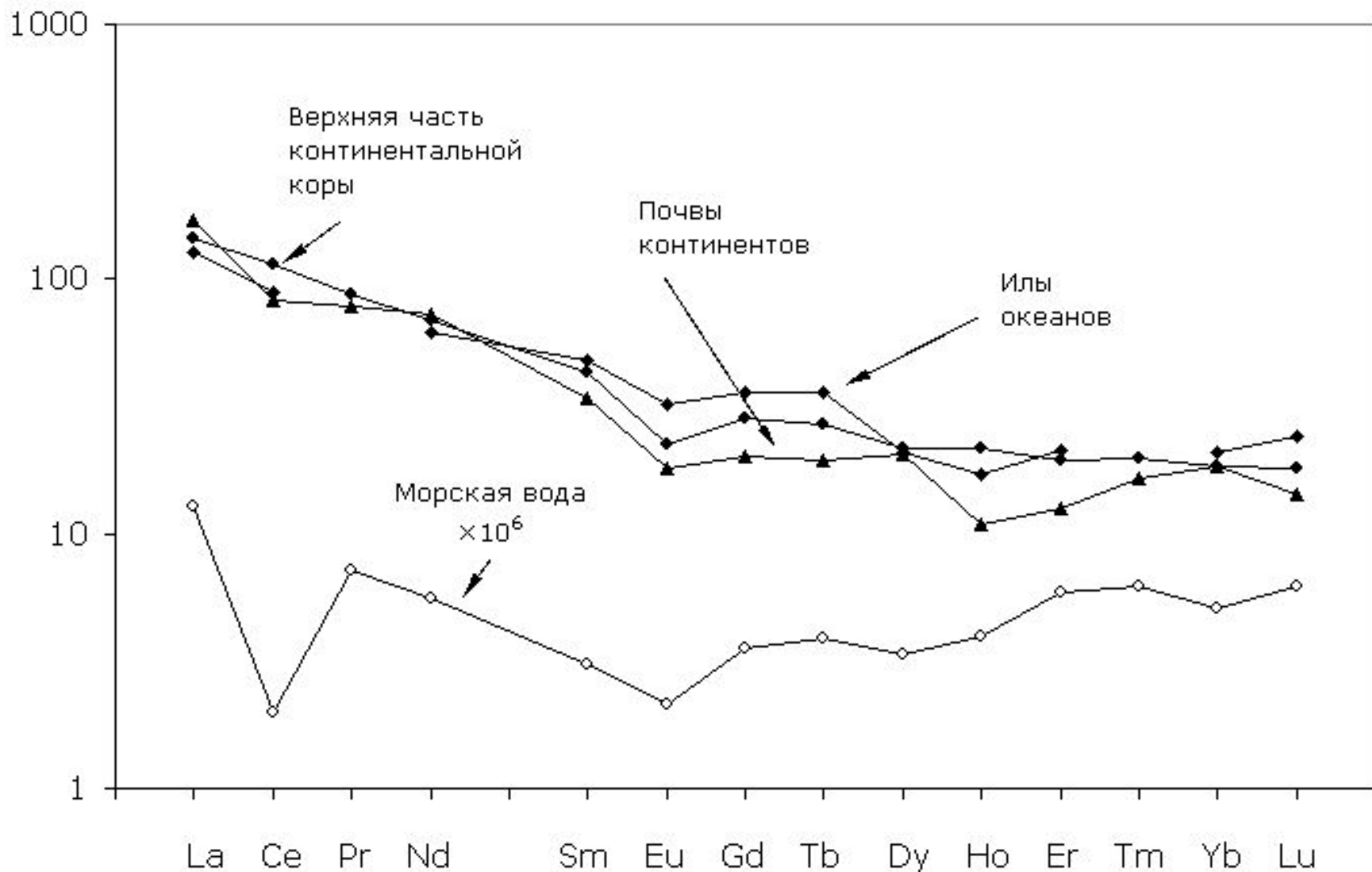


Рис. 3.2. Химический состав различных типов магматических и осадочных пород

a – сравнение состава магматических (точки) и осадочных пород [Заварицкий, 1932]; *б* – основные направления осадочной дифференциации. 1 – средний химический состав осадочных пород и руд; 2 – средний химический состав современных осадков; 3 – средний химический состав изверженных пород; 4 – направление осадочной дифференциации.

На диаграмме: 1 – пески и песчаники континентов; 2 – глины и глинистые сланцы континентов; 3 – карбонаты континентов; 4 – кремнистые породы континентов; 5 – соли, гипсы, ангидриты континентов [Ронов и др., 1990]; 6 – бокситы [Бушинский, 1975; Менард, 1985]; 7 – железные руды [Менард, 1985; Сердюченко, Яницкий, 1958]; 8 – пелагические илы океанов [Эл-Векил, Райли, 1965]; 9 – граниты; 10 – гранодиориты; 11 – диориты; 12 – габбро; 13 – дуниты; 14 – перидотиты; 15 – сиениты



Нормированные по CI-хондриту содержание
РЗЭ в резервуарах биосферы

- Только широко распространенные глины и глинистые сланцы, образующиеся на континентах и в океане, а также песчаники в какой-то мере наследуют средний химический состав изверженных пород.
- Широко развитые карбонатные и кремнистые породы отличаются от исходных магматических образований высокой химической «стерильностью».
- Более редкие эвапориты, бокситы и железные руды представляют собой проявление монокомпонентного химического состава.

- В результате реализации осадочного цикла только часть исходного магматогенного материала переотлагается, не испытывая существенного изменения в своем среднем химическом составе.
- Значительная часть его полностью разлагается, сепарируется и разделяется на «чистые» мономинеральные образования.
- Перенос вещества осуществляется в большей части в виде твердых частиц, суспензий, а также в виде истинных растворов (~20%).

- Последовательность выпадения х/э в осадок В.М.Гольдшмидт сравнил с лабораторным химическим анализом.
- Осадочный процесс он представлял в виде простой мобилизации, переноса и осаждения материала.

Последовательность образования осадков

Примеры.

1. Остатки – кварц, циркон.
2. Продукты гидролиза – боксит, глины.
3. Продукты окисления – лимонит, псиломелан.
4. Карбонаты – кальцит, доломит.
5. Продукты испарения – хлориды, сульфаты, бораты.

Прежде всего в виде остатка выделяются нерастворимые вещества

Геохимическая классификация осадочных образований В.М.Гольдшмидта

Типы осадочных образований	Ведущие элементы	Элементы-спутники
Остаточные	Si	Au, Ti, Zr, Sn и др.
Гидролизаты	(Si), Al, (K), (Mg)	Ti, Zr, Ga, Be, Nb, Sc, Y, TR и др.
Окисленные (оксидаты)	Fe, Mn	P, As, V, Mo; Ni, Co, Cu и др.
Карбонаты	Ca, Mg, C	Sr
Эвапориты	Na, (K), (Mg), (Ca), Cl, S, B	Rb, Br, (Sr)
Органические отложения	C, H, N, S	U, Mo, V, Ge, Cu, Zn, Pb и др.

- Геохимическая структура осадочной толщи** отражает стремление к формированию термодинамически устойчивых в условиях биосферы соединений и основной физико-химический принцип дифференциации химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования - **разделение согласно их растворимости в водных растворах**

- 1. Устойчивые к физическому и химическому выветриванию минералы формируют коры выветривания и россыпи. Это остаточные продукты разрушения (кварц и акцессории).
- 2. Продукты гидролиза – химического разрушения алюмосиликатов, состоящие из глин, бокситов, оксидов Ti.
- 3. Осадки, возникшие в результате окисления – стадия отделения Fe, Mn.
- 4. Возможная стадия образования фосфоритов и глауконитов.

- 5. Осаждение Ca и Mg в виде карбонатов (органическим и химическим путем) при нейтрализации или ошелачивании растворов. Часть Na остается в растворе и затем поступает в океан, K сорбируется глинами (иллит, глауконит).
- 6. Осадочные сульфиды и S образуются в восстановительных условиях, в застойных водах.
- 7. Процессы отложения солей в водоемах (морского происхождения) и их концентрация в результате испарения – галогенез; продукты – эвапориты. Порядок выпадения: гипс-галит-сильвин-карналит-бишофит (B, Li, Rb, Cs, Br).

Схема химической дифференциации вещества в осадочном процессе (А.Е.Ферсман)

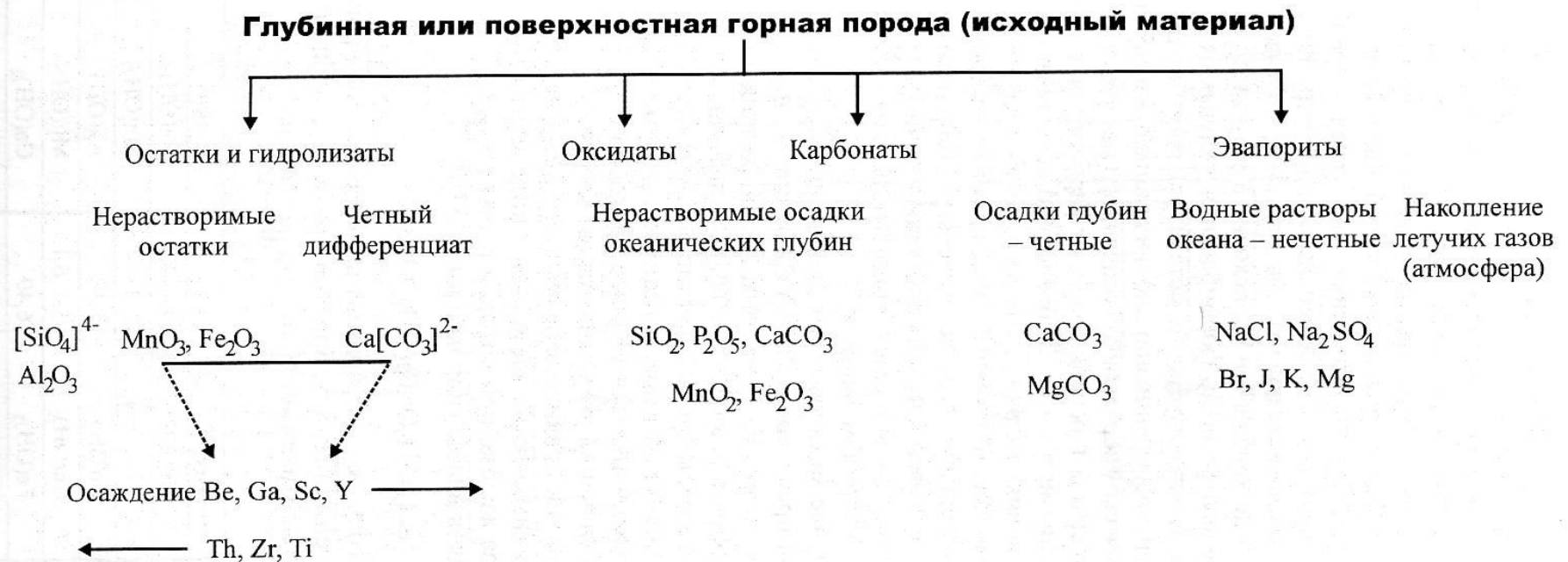


Рис. 3.3. Схема химической дифференциации вещества в осадочном процессе [Ферсман, 1958]

На схеме слева направо имеют место: 1) уменьшение четных химических элементов с постепенным усилением нечетных; 2) повышение радиуса ионов как катионов, так и анионов; 3) увеличение растворимости и понижение гидролиза; 4) понижение поляризации, энергии решеток и соответствующих эквивалентов (ЕК и ВЕК); 5) по таблице Менделеева перемещение в левой части справа налево – от ионов более высоких валентностей к низким и нулевым валентностям

Осадочная дифференциация вещества (Пустовалов)

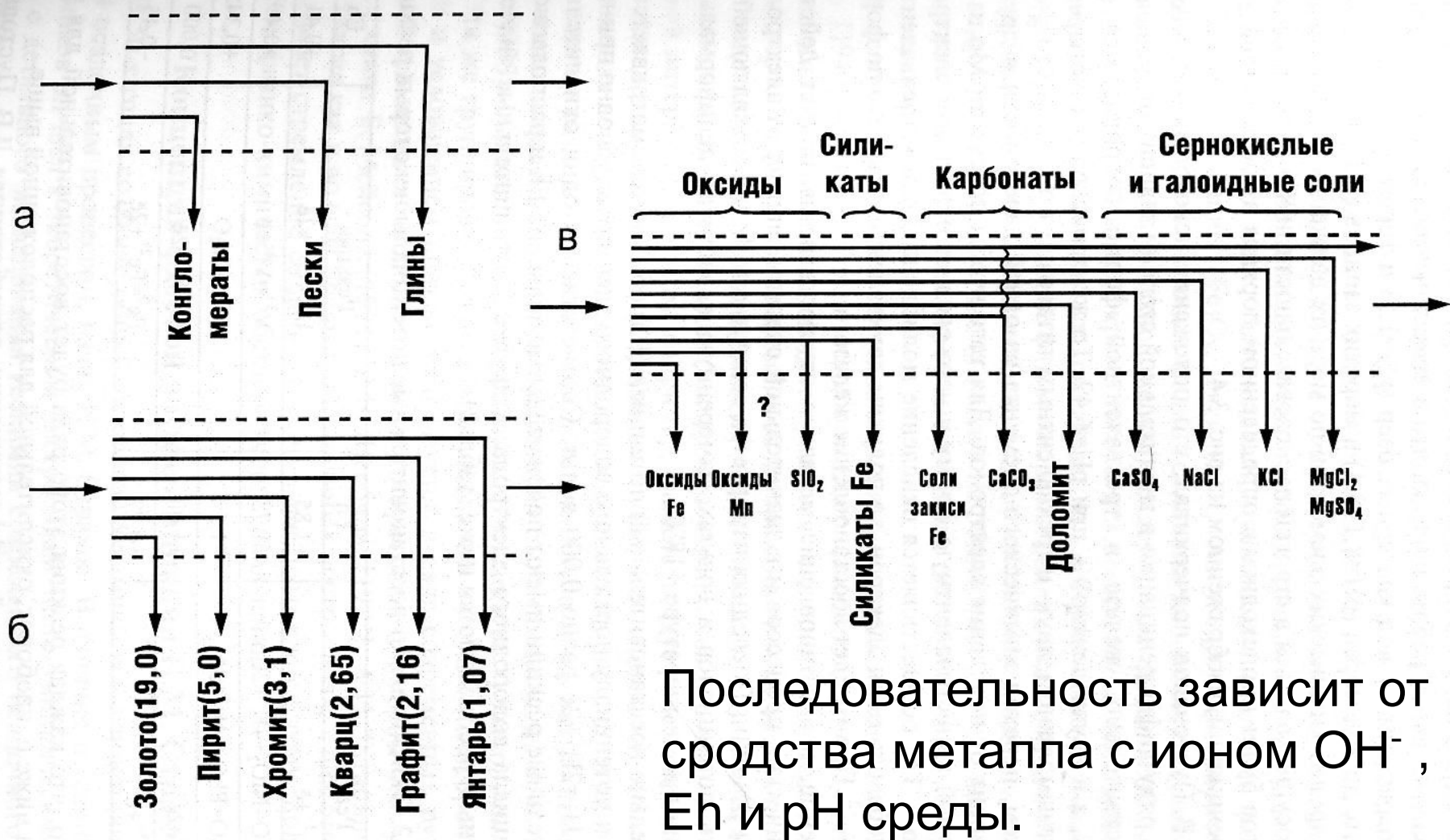


Рис.3.4 Осадочная механическая (а, б) и химическая дифференциация вещества [Пустовалов, 1940]

Элементы	Остаточные	Гидролизанные	Окисленные	Карбонаты	Продукты испарения
	Si	Al	Fe-Mn	Ca Mg	Mg Na K
Au					
Sn					
Zr, Hf					
Ti					
Ce					
Th					
Y					
W					
Nb, Ta					
B					
Be					
Ga					
V					
U					
Sc					
Cr					
Mo					
Cu					
As, Te					
Zn					
Pb					
Co					
Ni					
Cd					
Sr					
Ba					
Tl					
Rb					
Br					
I					



Рис. 3.5. Последовательность выпадения осадков [Щербина, 1972]
 1 – по В.М. Гольдшмидту [1938]; 2 – по разным авторам с дополнениями В.В. Щербины; 3 – по К. Смуликовскому [Smulikowsky, 1953]

Последовательность выпадения осадков.

- В качестве основы взята последовательность Гольдшмидта:
- 1. резидюаты;
- 2. гидролизаты;
- 3. оксидаты;
- 4. эвапориты.
- Стремление создать единую и универсальную систему, пригодную для любых физико-химических обстановок зон

Концепция фазовой дифференциации Н. М. Страхова

- В зоне осадкообразования большое значение имеет динамика перемещения воды, воздуха, льдов, лав, эксгальций и гидротерм.
- Только в редких случаях результаты химических и биохимических реакций непосредственно отражаются в осадках.
- Переход растворенных форм миграции химических элементов во взвеси – самая распространенная форма фазовых превращений.

- Зона осадкообразования представляет собой область самых разнообразных фазовых метаморфоз, причем главным направлением этих преобразований остается переход растворов во взвеси.
- Соотношения между твердым и растворенным стоком отличаются почти на порядок – полное господство взвешенных форм миграции в современном осадочном процессе.

Доля растворенной формы элементов в речном стоке

Доля растворенной формы элементов в речном стоке (Гордеев, 1983)

Элементы	Процент раствор. стока	Элементы	Процент раствор. стока	Элементы	Процент раствор. стока
17 Cl	99	56 Ba	12.6	63 Eu	0.7
53 I	95	30 Zn	12.4	69 Tm	0.5
35 Br	89.8	15 P	7.3	13 Al	0.4
16 S	77	79 Au	7	58 Ce	0.4
20 Ca	54	28 Ni	6.1	68 Er	0.4
11 Na	53	14 Si	4	70 Yb	0.4
51 Sb	52.3	37 Rb	3.5	71 Lu	0.4
33 As	46.8	27 Co	3.5	57 La	0.3
38 Sr	41.9	40 Zr	2.6	60 Nd	0.3
48 Cd	38.4	90 Th	2.1	64 Gd	0.3
12 Mg	37	25 Mn	2	59 Pr	0.2
5 B	36	23 V	1.7	62 Sm	0.2
9 F	30	24 Cr	1.6	65 Tb	0.2
92 U	26.5	82 Pb	1.4	67 Ho	0.2
47 Ag	25.2	55 Cs	1.3	26 Fe	0.2
19 K	15.8	31 Ga	1.1	22 Ti	0.2
29 Cu	15.7	72 Hf	1	21 Sc	0.1
3 Li	15.3			41 Nb	0.1

- Преимущественно во взвесах перемещаются все исследованные элементы.
- Минимальная доля растворов типична для **Ti, Sc, Pb, Fe** (0.001-0.16%).
- **Cs, Cr, Mn, Co, Rb, Ni, P, Au** (1.2-8%).
- **Zr, Ba, Li, Cu, Ag, U** (12-26%).
- Наибольшая миграционная способность в водах современных рек у **Cd, Sr, Mo, As, Sb** – их сток в истинно растворенных формах оценивается величинами 38-52% от суммарного.

Закономерности поведения кларковых и рудных содержаний на фациальном профиле в зонах влажного тропического (I) и засушливого климата (II); вулканогенно-осадочные руды (III) – **кардинально отличаются!**

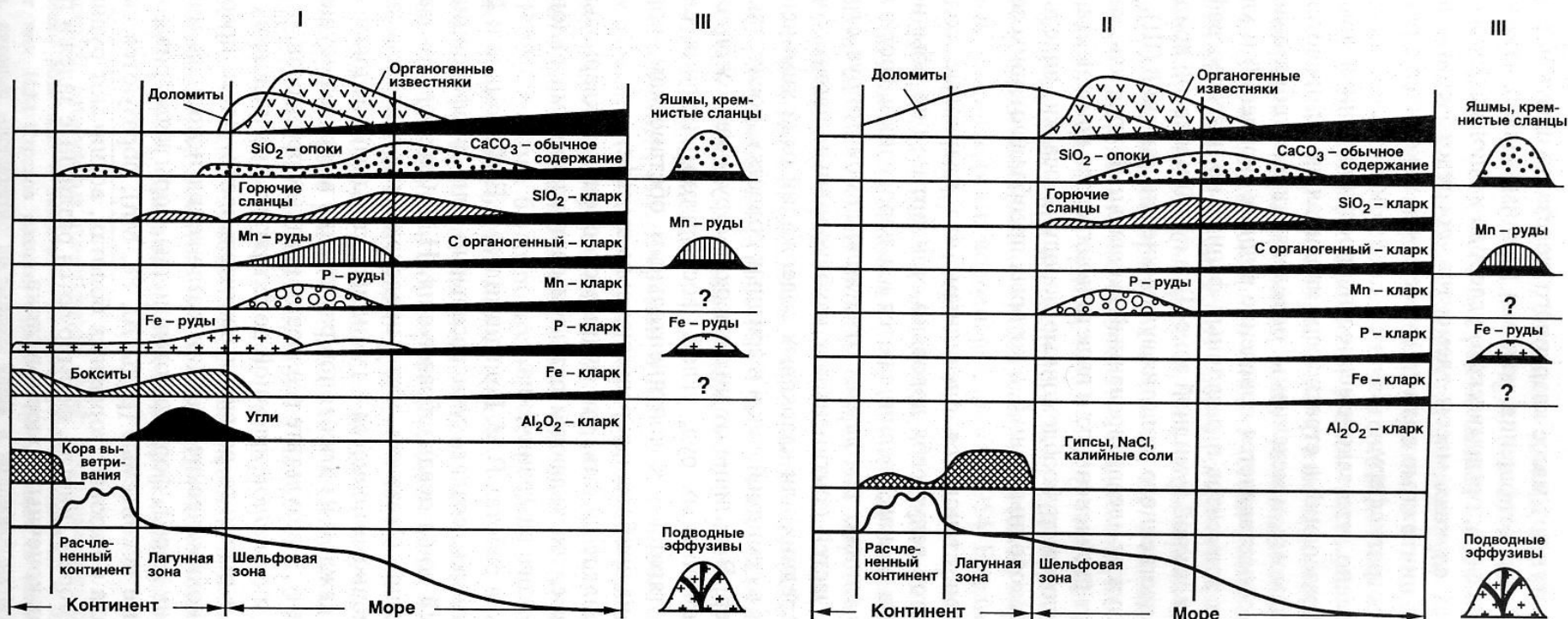


Рис. 3.6. Закономерности поведения кларковых и рудных содержаний на фациальном профиле в зонах влажного тропического (I) и засушливого (II) климата [Н.М. Страхов, 1951] с дополнениями; вулканогенно-осадочные руды (III)

В пределах зоны гипергенеза выделяют 4 типа осадочного процесса

- Гумидный (химические и биохимические реакции преобладают);
- Аридный (эоловая деятельность, перепады Т, биохимические процессы подавляются);
- Ледовый (механическое взаимодействие ледника);
- Вулканогенно-осадочный (обусловленный проявлением эндогенных сил). Процесс азонален и может накладываться на другие.

Таблица 4. Схема основных этапов осадочного породообразования [Крашенинников, 1985], с дополнениями автора

Этапы	Главный действующий фактор	Главный процесс	Принципы типизации
Мобилизация	Выветривание, почвообразование; вулканизм	Переход вещества горных пород в транспортабельное состояние	По палеоклимату и палеорельефу; по типу извержений и химизму магмы
Перенос	Динамика и химизм транспортирующей среды	Транспортировка вещества при преобладании живой силы среды	По фазовому состоянию среды и дальности переноса
Накопление	Сила тяжести, организмы, химизм и динамика среды	Образование нерастворимых соединений, осаждение и закрепление осадка на дне	По физико-географической обстановке (генетические типы и фации)
Субаэральный и субаквальный диагенез	Грунтовые и иловые растворы, органическое вещество	Биохимическое разложение органического вещества, превращение осадка в породу	По физико-химическим условиям в илу
Катагенез	Температура, давление, пластовые воды, газы, нефть	Взаимодействие нефтегазоводных растворов и осадочных пород	По типам катагенетической зональности

¹ В скобках проставлены средние, кларковые содержания элементов, заимствованные из работы А.П. Виноградова.

- Главные петрогенные элементы обладают высоким кларком и ярко выраженной способностью формировать осадочные, а также вулканогенно-осадочные породы и руды – O, Si, Al, Fe, Ca, K, Mg, C, P, Na, S, Cl.
- Также можно отнести Mn, Ba, Sr.
- Породообразующие элементы наиболее активно обособляются друг от друга на стадиях выветривания, переноса, седиментации и диагенеза. Более поздние преобразования относительно слабо влияют на их распределение.

- Существенно по-другому ведут себя элементы примеси. Их дифференциация и перераспределение охватывают не только первую половину осадочного цикла, но и наиболее активно продолжаются на стадии катагенеза и метаморфизма.
- Большая геохимическая подвижность многих редких элементов в иловых и подземных водах существенно «растягивает» их миграцию во времени и позволяет им обособляться на самых поздних стадиях преобразования осадочных пород.

Основные значимые потоки осадочного материала в бассейны седиментации

- Речной сток 78.1 %,
- эоловое поступление 5.7 %,
- ледовый сток 5.4 %,
- абразия берегов 1.8 %,
- вулканогенный материал 9.0 %;
- подводная разгрузка гидротермальных вод.

- Формирование речного и других стоков с поверхности континентов в глобальном масштабе приводит к существенной гомогенизации питающего материала;
- Локальная геохимическая неоднородность питающих провинций может контролировать лишь появление локальных геохимических аномалий типа элювиальных, аллювиальных или прибрежно-морских россыпей.
- В бассейны седиментации поступает усредненный материал, общий состав которого должен отвечать среднему химическому составу питающих провинций.

Основные типы химических реакций при поступлении материала в бассейны седиментации

- 1) на границе река-море - сорбция на поверхности терригенных минеральных зерен и органических взвесей,
- ионный обмен между обменными комплексами терригенных минералов и морской водой,
- окисление,
- гидролиз;

- 2) **в условиях седиментации** - выпадение из раствора морской воды в результате: локального пересыщения как следствие биогеохимических процессов,
- поступления в раствор морской воды элементов в ходе подводной вулканической и гидротермальной деятельности,
- преобладания испарения над осадками;
- выпадение из раствора морской воды твердых фаз сопровождается процессами сорбции и ионного обмена;

- 3) в условиях раннего диагенеза в достаточно открытой системе - реакции окисления органического вещества и восстановления, прежде всего, соединений S и Fe и как следствие,
- изменение Eh , pH и активности растворенной CO_2 , что ведет к изменению условий растворимости и реакциям растворения-переотложения.

Осадочная дифференциация в бассейнах седиментации

- определяется законами гидродинамики (перераспределение взвешенных фаз),
- активностью живого вещества,
- климатической и гидродинамической зональностью,
- формированием локальных обстановок с преобладанием испарения над осадками (перераспределение растворенных компонентов);

- Главная масса поступающего с континентов материала, в основном терригенного с некоторой добавкой биогенного материала, осаждается в пределах шельфов и материкового склона;
- лишь около 2 % материала достигает глубоководной части океана и осаждается в виде тонкой взвеси и биогенного материала в пределах океанической коры.
- Такой баланс материала в бассейнах седиментации ведет к очень важному принципу - **материальный обмен между континентальным и океаническим секторами земной коры в пределах биосферы не имеет существенного значения.**
- **Эти два глобальных блока земной коры остаются в своей геологической истории**

- **Постседиментационное перераспределение и локальное концентрирование химических элементов** в процессах диагенеза, катагенеза и эпигенеза являются важным этапом формирования геохимического облика осадочных пород;
- В ходе этих процессов происходит резкий рост числа минералов химических элементов, практически все элементы, ранее рассеянные как примеси в пороодообразующих минералах, получают возможность индивидуализироваться в форме собственных минералов, что становится в том числе причиной их локальной самостоятельной концентрации.

- **Движущими силами этого перераспределения** являются устойчиво сохраняющаяся в биосфере **поляризация обстановок**: аэробной и анаэробной, неравновесный характер первичных минеральных ассоциаций осадочных пород, возможность фильтрации водных растворов в пористой среде осадков и осадочных пород.
- В масштабах осадочной оболочки такое перераспределение не приводит к значительному изменению состава самих пород, но **локально** в обстановках зон повышенной проницаемости при высоких отношениях вода/порода **могут формироваться геохимические барьеры**, способные концентрировать значительные, в том числе **рудные, концентрированные элементы**.

Подвижность химических элементов в близких к нейтральным водных растворах биосферы

Подвижность химических элементов в близких к нейтральным водных растворах биосферы [по А. И. Перельману (1972) с упрощением]

Характер подвижности	Окислительная обстановка	Восстановительная обстановка	
		Глеевые воды	Сероводородные воды
Весьма подвижные	Na, Cl, Br, S ⁶⁺	Na, Cl, Br	
Подвижные	Mg, Ca, Sr, Ra, B, C	Mg, Ca, Sr, Ba, B, C	
	Cu, Zn, Cd, Pb ²⁺ , Ni	Cu, Zn, Cd, Pb	
	U ⁶⁺ , V ⁵⁺ , Cr ⁶⁺ , Mo ⁶⁺		
	Se ⁶⁺ , Te ⁶⁺ , I ⁵⁺		
Умеренно подвижные	K, Li, Rb, Cs, Ba	K, Li, Rb, Cs, Ba, Si, P, W, I ⁻	
	Si, Ge, P, As ⁵⁺ , Sb, Hg	Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺	
	W, Re ⁷⁺ (?), Co ³⁺ , Au ³⁺	Ni, Ag, Hg, Tl ⁺	
Практически неподвижные	Be, Al, Sc, Y, TR, Th	Be, Al, Sc, Y, TR, Th, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	
	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta	Cr ³⁺ , V ³⁺ , U ⁴⁺ , Mo ⁴⁺ , Ga, In, Sn, As, Sb, Bi	
	Ga, In, Tl ³⁺ , Sn, Pb ⁴⁺		Cu, Zn, Cd, Pb, Ag, Hg
	Bi ³⁺ , Fe ³⁺ , Mn ⁴⁺		Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni, Tl ⁺
		Ge, Re ⁴⁺ , S ²⁻ , Se ²⁻ , Te ²⁻	
	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	

Главные типы геохимических барьеров

Главные типы геохимических барьеров [по А. И. Перельману (1972) с упрощением]

Cu, Cu, Zn, Mo

Тип барьера	Кислородные воды			Глеевые воды		
	Кислые и слабокислые	Нейтральные и слабощелочные	сильнощелочные	Кислые и слабокислые	Нейтральные и слабощелочные	сильнощелочные
Границы pH	3–6.5	6.5–8.5	>8.5	3–6.5	6.5–8.5	>8.5
Кислородный	Fe, Mn, Co	Mn		Fe, Mn, Co	Mn, Co	
Сероводородный	Ag, Cu, Zn, Pb			Fe, Co, Ni, Cu, Zn	Cu, Zn	
Глеевый	Cu, U, Mo	Cu, U, Mo	Cu, Ag, U, Mo			
Щелочной	Ba, Be, Co Ni, Cu, Zn		Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Cu, Zn			
Кислотный		Mo	Be, Ag, Mo		Mo	Be, Mo
Испарительный		B, F, Sr, Mo	B, F, Mo			
Сорбционный	Ba, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Mo		Ba, Ni, Co, Cu, Zn, Pb			

Оценка скорости круговорота вещества осадочной оболочки Земли

- Среднее время пребывания вещества земной коры в составе осадочной оболочки континентов составляет величину около 400 млн. лет,
- Среднее время пребывания вещества в составе осадочной оболочки океанов оказалось менее 100 млн. лет.
- В среднем вся масса континентальной земной коры за 4 млрд. лет земной истории должна была успеть пройти через осадочный цикл, т. е. через биосферу, а сама осадочная оболочка уже геологически давно находится в стационарном режиме

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

- Петрохимические генетические модули,
используемые при изучении осадочных
пород**

3.1.1. Гидролизатный модуль (ГМ) ($Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO$)/ SiO_2

- Этот модуль применяется при изучении терригенных и глинистых отложений и дает возможность разделять породы, содержащие либо продукты гидролиза (каолинит, оксиды алюминия, железа, марганца), либо кремнезем;
- Чем выше значения этого модуля, тем более сильное и глубокое выветривание претерпели исходные породы источников сноса и чем меньше значение этого модуля, тем выше зрелость осадочной породы.
- Этот модуль надо применять с большой осторожностью для сильножелезистых граувакк, а также для пород с высоким содержанием FeO в карбонатной и сульфидной форме.

Алюмокремневый модуль (AM) Al_2O_3/SiO_2

- Этот модуль, дублирующий предыдущий, достаточно широко применялся ранее для разделения глинистых и песчаных пород, указывая на степень их химического выветривания, как и гидролизатный модуль.
- Однако при использовании этого модуля не учитывалось то, что нередко типичные гидролизатные отложения могут быть бедны глиноземом, но обогащены железом, как, например, некоторые железные руды.
- Гидролизатный модуль является более универсальным при классификации алюмокремневых пород. Использование этих двух модулей совместно может дать дополнительную информацию о содержании примесей другого генезиса в породе.

Фемический модуль (FM) $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO/SiO}_2$

- Ограничением для использования этого модуля является то, что его нельзя применять для пород, содержащих доломит.
- В остальных случаях он достаточно удобен и наиболее применим для разделения граувакк.
- Раннее этот модуль вычислялся по молекулярным количествам и обозначался F. Теперь все расчеты ведутся в массовых процентах.

Титановый модуль (ТМ) TiO_2/Al_2O_3

- Применение модуля ТМ основано на двух противоположных тенденциях поведения Ti и Al в процессах химического выветривания, осадкообразования и диагенеза.
- С одной стороны при разрушении кристаллической решетки алюмосиликатов Al и Ti гидролизуются и могут мигрировать в виде коллоидных растворов и взвесей. В этом случае они совместно обогащают глинистую составляющую коры выветривания.
- С другой стороны, минералы Ti, главным образом рутил и ильменит, принадлежат к числу весьма устойчивых минералов и накапливаются в грубых фракциях коры выветривания, тогда как алюминий теряется в процессе химического разложения силикатных минералов.

Натриевый модуль (НМ) $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Натриевый модуль также характеризует течение процессов химического выветривания и вызревание поступающего в бассейнесеimentации осадочного материала, как ГМ и АМ, т. е. характеризует процесс химического выветривания, при котором разрушаются плагиоклазы. Этот модуль весьма эффективен при выделении граувакк, где он имеет самые высокие значения.

Калиевый модуль (КМ) K_2O/Al_2O_3

- Калиевый модуль несет в себе важную генетическую информацию о распределении калия и алюминия среди породообразующих минералов.

Щелочной модуль (ЩМ) Na_2O/K_2O

Данный модуль чаще всего используется совместно с натриевым и калиевым, как дополнительный. Это дает возможность более корректно оценить наличие в породе натрийсодержащих породообразующих минералов.

Общая нормативная щелочность или сумма модулей (НМ + КМ) $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

- Одна из проблем, с которой сталкиваются при изучении осадочных серий, — это диагностика примеси вулканогенного материала в породе. Нередко петрографические методы исследований не дают однозначных ответов на этот вопрос. В этом случае достаточно действенным оказывается модуль общей нормативной щелочности. Этот модуль также называют «полевошпатовым индикатором». Сущность этого модуля заключается в расчете стандартной смеси гидрослюд и полевых шпатов и интерпретации отклонений в ту или иную сторону.

3.1.9. Железный модуль (ЖМ)

$FeO + Fe_2O_3 + MnO/Al_2O_3 + TiO_2$

Этот модуль чаще всего используется вместе с гидролизатным. Это позволяет получать более подробную информацию о пелитовых продуктах гидролиза по соотношению глиноземистых и железистых компонентов.

Плагноклазовый модуль (ПМ) $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$

- Этот модуль используется главным образом для скрытокристаллических пород, в которых трудно определить преобладание глинистой или известковистой составляющей.
- Низкими значениями модуля характеризуются глинистые породы, тогда как в карбонатных осадках высокие содержания CaO и низкие K_2O определяют высокие значения модуля.

Индекс химического выветривания (CIA)
 $[Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)] \cdot 100$ [198]

3.2. Элементные фациальные индикаторы

3.2.1. Индикатор Fe/Mn

Одним из фациальных индикаторов [52] для осадочных отложений, в том числе и карбонатных, является отношение железа и марганца (Fe/Mn). Значения этого модуля уменьшаются с увеличением глубины и с переходом от шельфовых фаций к пелагическим. Наиболее отчетливы различия при разделении граувакк пассивной континентальной окраины и граувакк океанических островных дуг. Различия фиксируются также в глинистых отложениях, в меньшей степени — в карбонатных. Тенденция уменьшения модуля с глубиной осадконакопления обусловлена поглощением осадочными отложениями марганца из морской воды, сильнее проявленным в глубоководных условиях.

Индикатор Ti/Zr

- При оценке дальности переноса терригенного материала используют отношение титана к цирконию (Ti/Zr). При длительной транспортировке обломочной составляющей породы значения этого модуля уменьшаются вследствие лучшей сохранности циркона в сравнении с титансодержащими минералами.
- Повышенные значения отношения Ti/Zr характеризуют пелагические глины и особенно карбонаты, что непосредственно связано с ведущей ролью примеси разрушающихся базитов при образовании терригенной составляющей океанических осадков.

3.3. Диаграммы, используемые при изучении осадочных пород

3.3.1. Генетические диаграммы

Классификационная диаграмма для песчаников Ф. Петтиджона

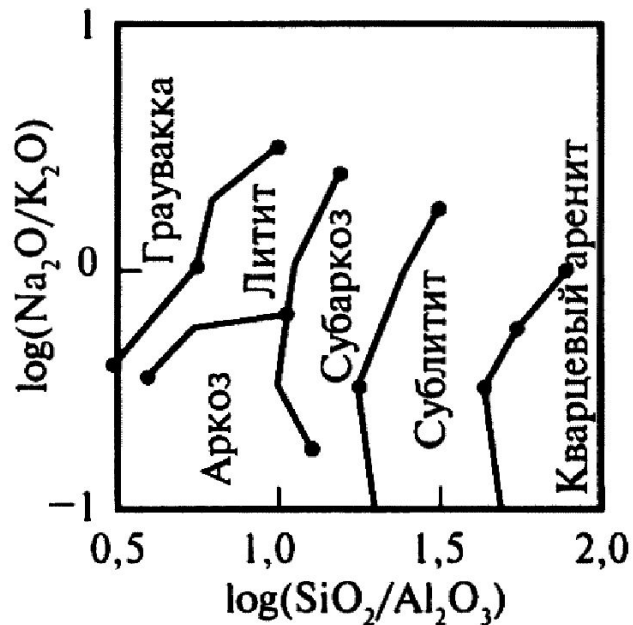


Рис. 3.2. Классификационная диаграмма для песчаников Ф. Петтиджона

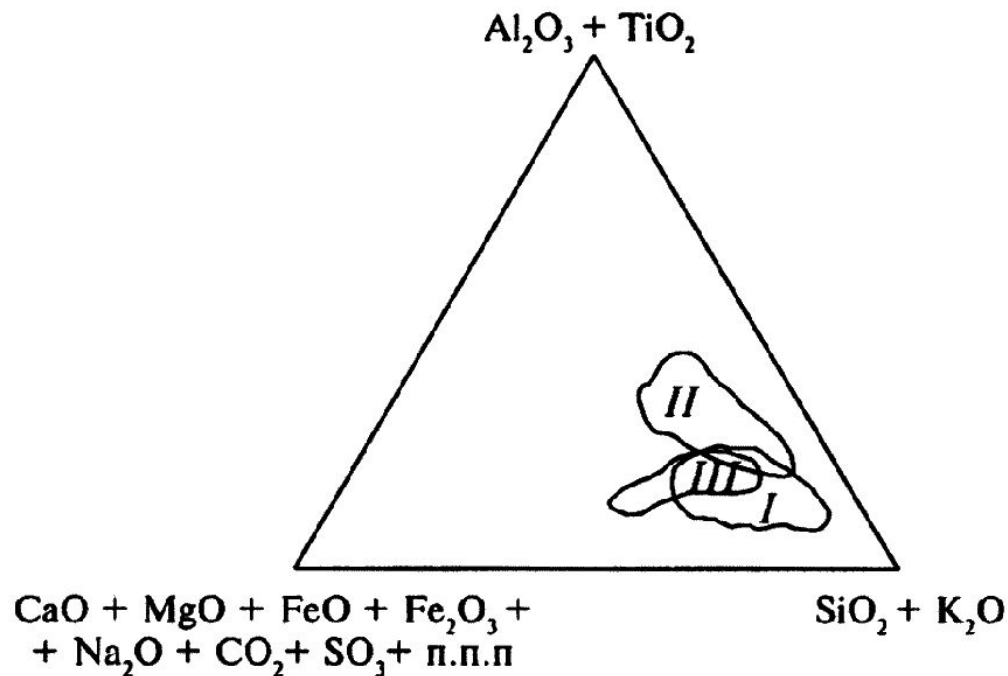


Рис. 3.1. Тройная диаграмма А. Б. Ронова для классификации глинистых отложений по химическому составу

- На диаграмме показаны области основных генетических типов глинистых отложений: I — континентальные холодного и умеренно холодного климатических поясов; II — то же, влажного и жаркого климатического пояса; III — морские и лагунные.

Классификационная диаграмма М. М. Хирона для терригенных отложений

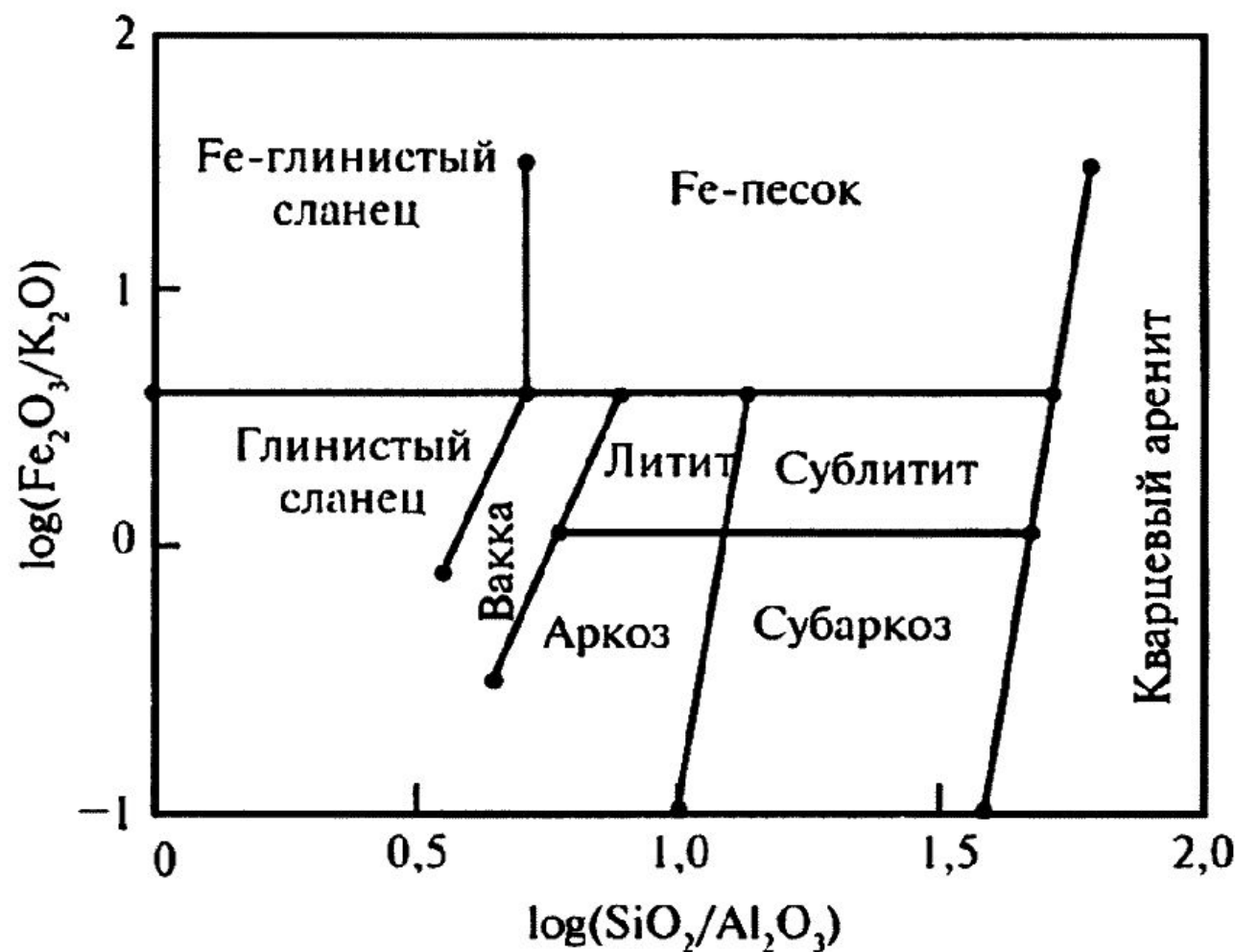


Рис. 3.3. Классификационная диаграмма М. М. Хирона для терригенных отложений

Диаграмма Ф. Петтиджона для разделения аркозов и граувакк

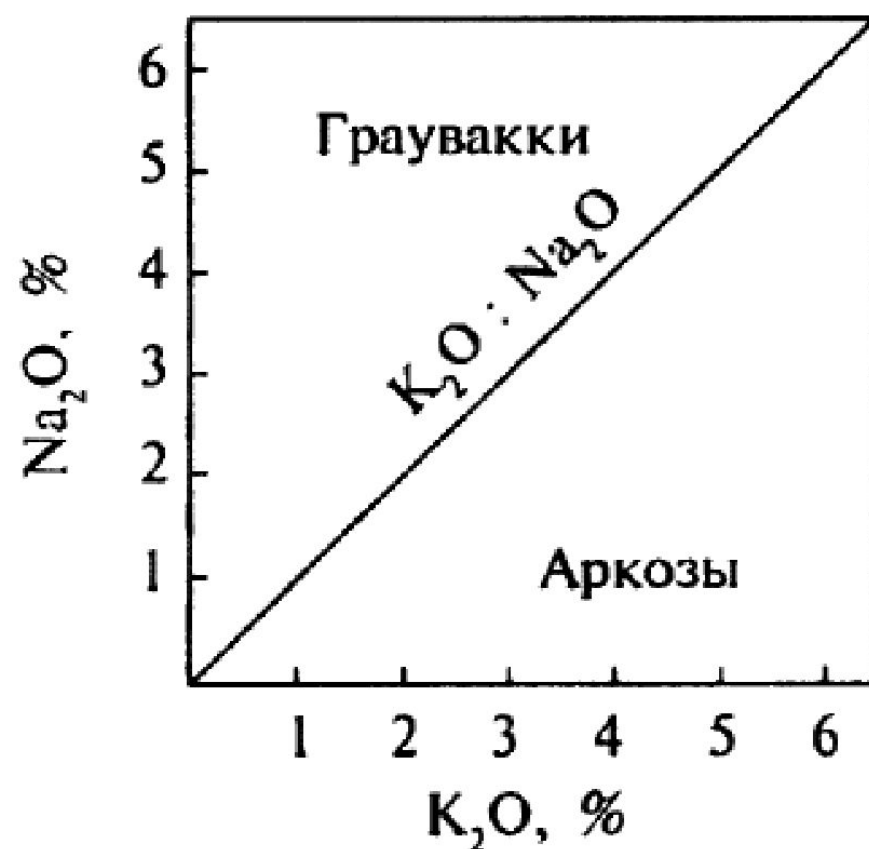


Рис. 3.4. Диаграмма Ф. Петтиджона для разделения аркозов и граувакк

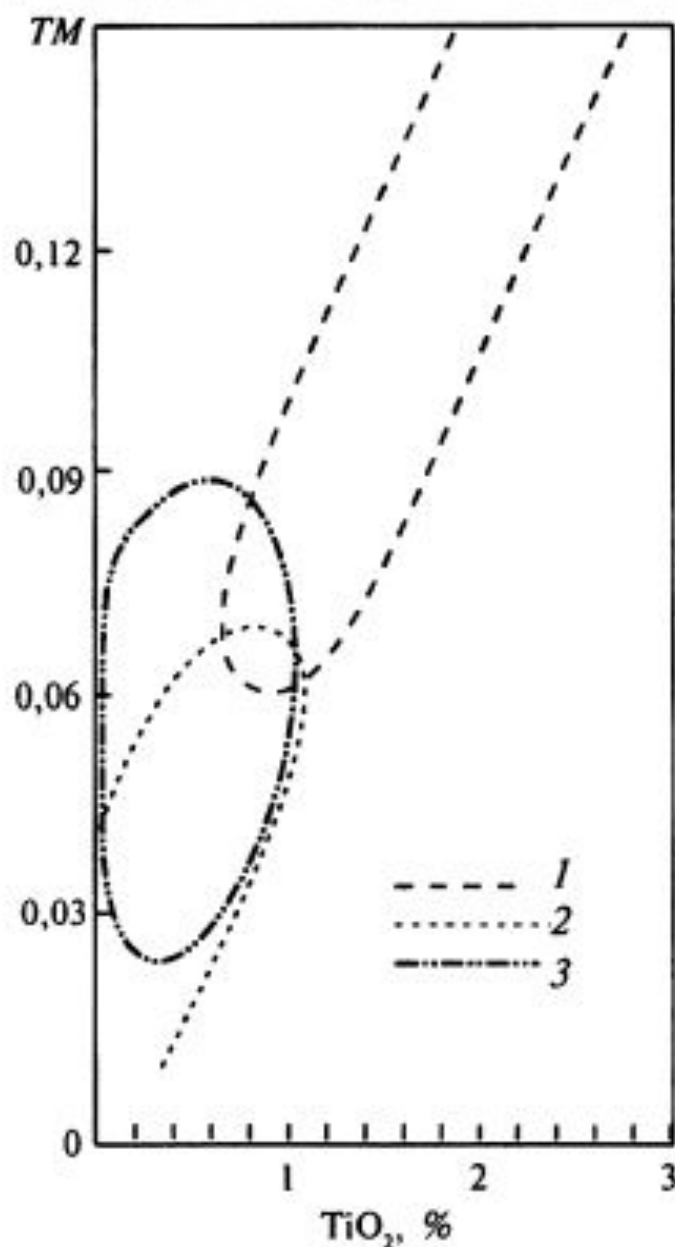


Рис. 3.5. Диаграмма Я. Ю. Юдовича для разделения песчаников: границы полей: 1 – граувакк; 2 – аркозов; 3 – кварцевых песчаников

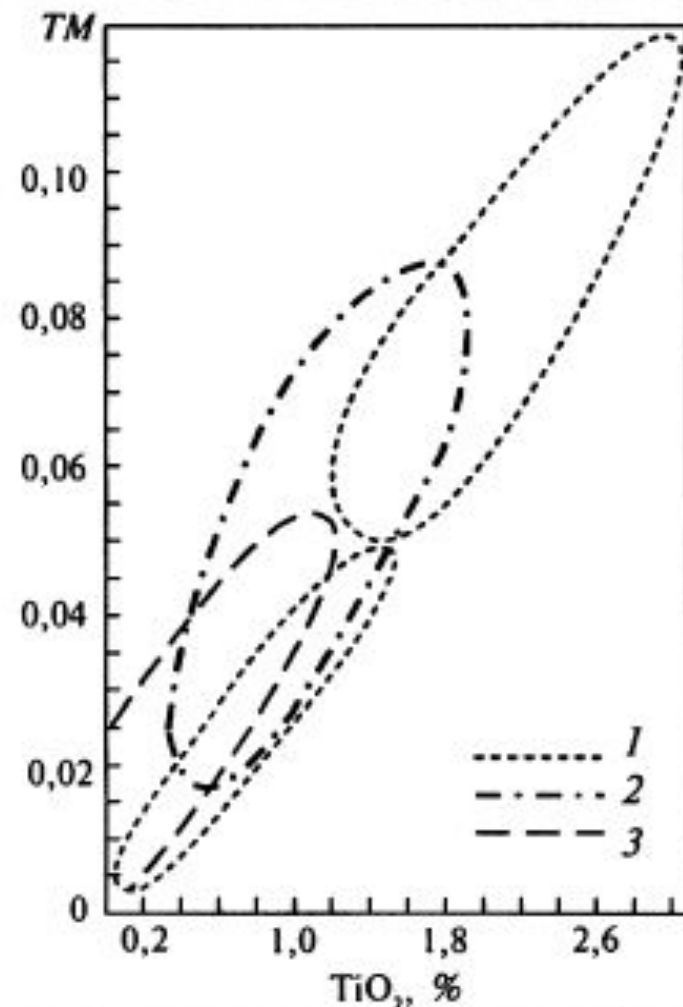


Рис. 3.6. Диаграмма Я. Ю. Юдовича для разделения глинистых отложений: поля преобладающих типов глинистых отложений: 1 – каолинитовые; 2 – существенно гидрослюдистые; 3 – существенно монтмориллонитовые

Диаграмма трендов выветривания



Рис. 3.7. Диаграмма трендов выветривания для среднего гранита и среднего габбро

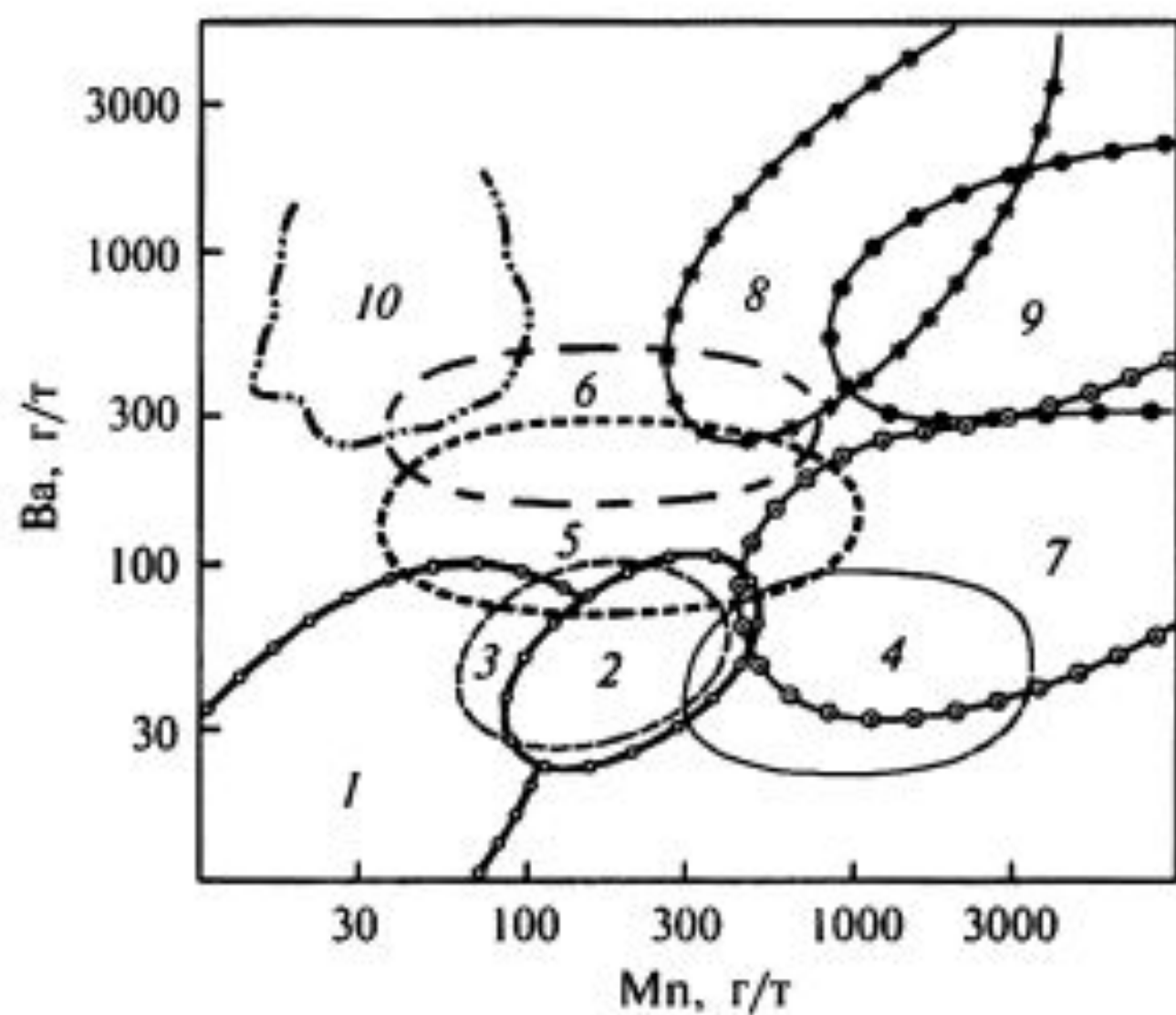


Рис. 3.8. Генетическая диаграмма диагностики фаций Я. Э. Юдовича

Диаграммы Бхатия [96] по главным элементам для терригенных пород из различных тектонических обстановок

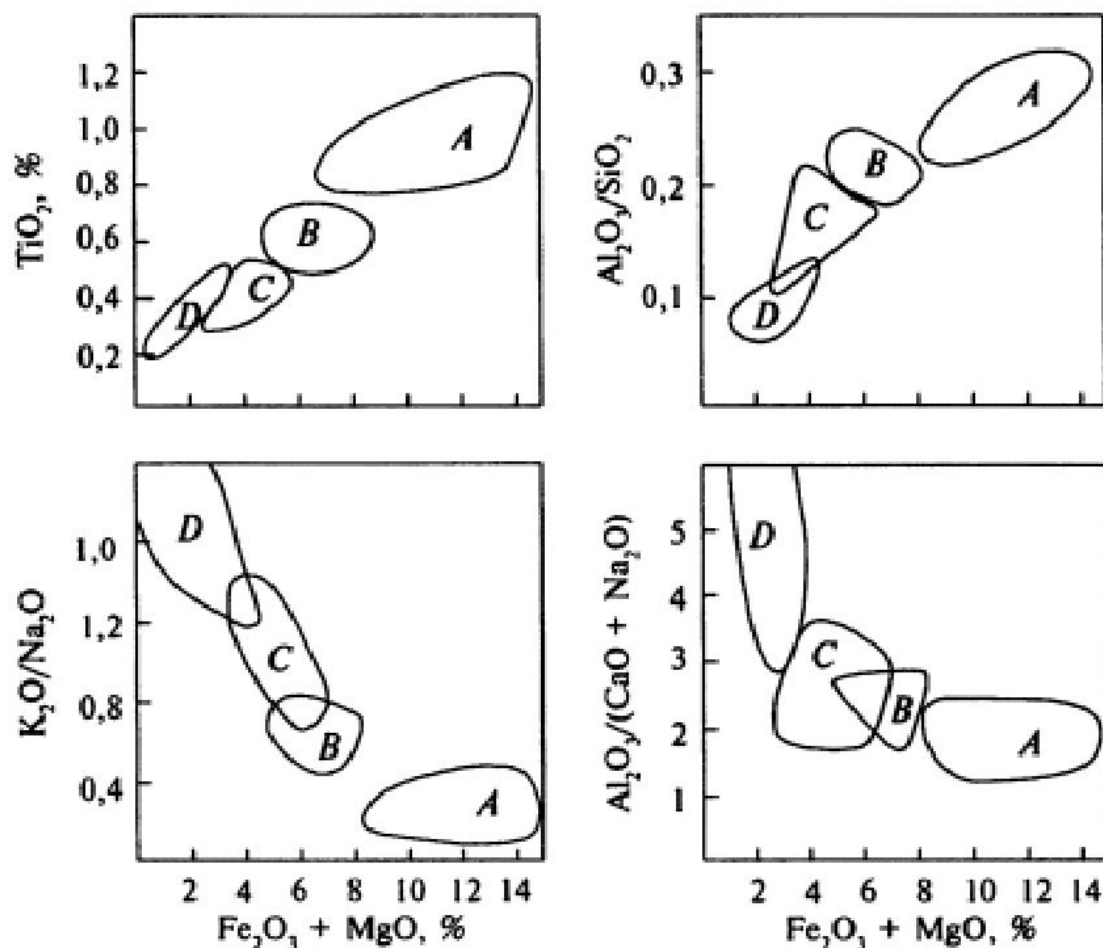


Рис. 3.9. Диаграммы М. Р. Бхатия [96] по главным элементам для терригенных пород из различных тектонических обстановок:
 поля, характеризующие песчаники из различных тектонических обстановок: *A* – океанические островные дуги; *B* – континентальные островные дуги; *C* – активная континентальная окраина; *D* – пассивная континентальная окраина

Диаграммы для граувакков Бхатия по классификации тектонических обстановок накопления

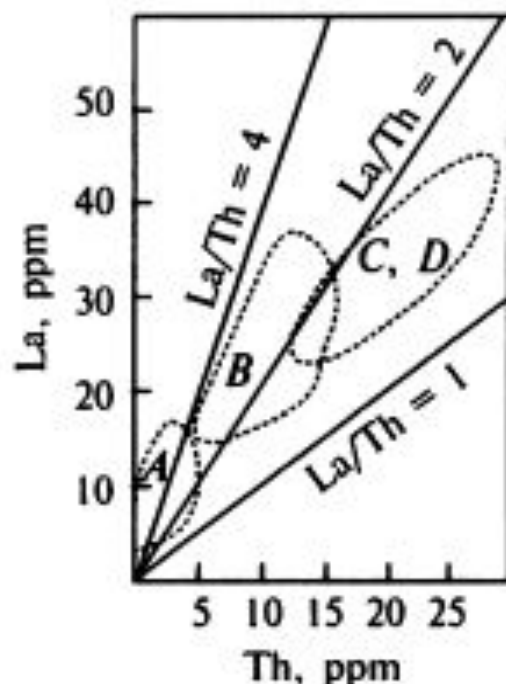


Рис. 3.15. График в координатах La-Th по классификации граувакк из различных тектонических обстановок накопления (условные обозначения см. рис. 3.9)

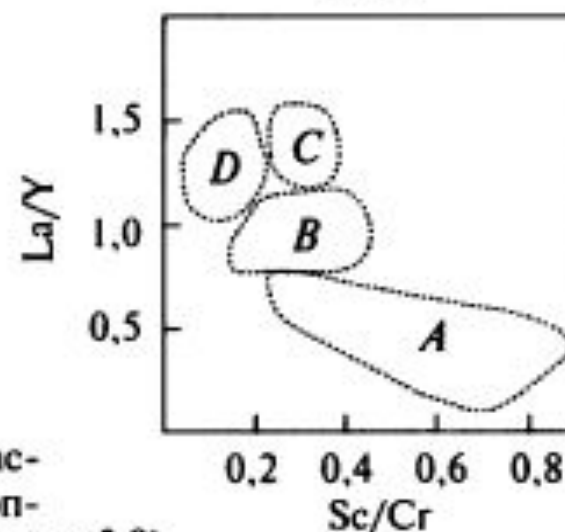
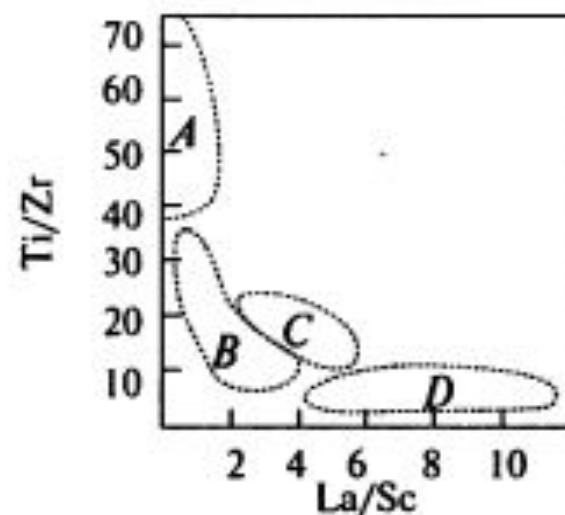


Рис. 3.16. Диаграммы М. Р. Бхатия для классификации тектонических обстановок накопления граувакк (условные обозначения см. рис. 3.9)

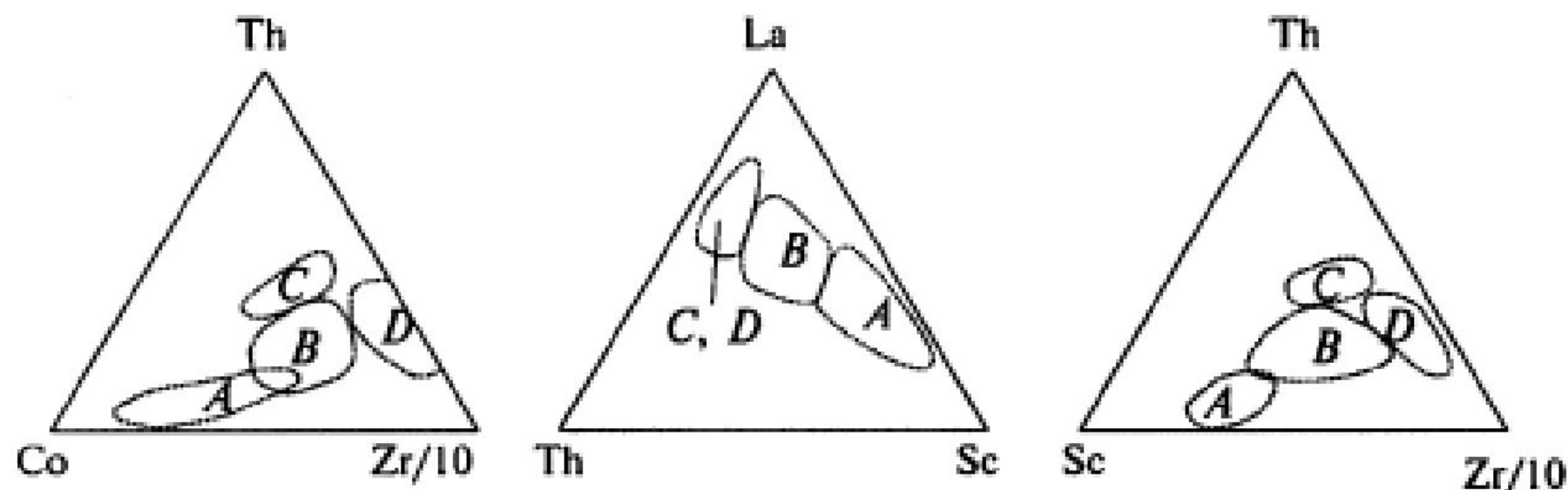


Рис. 3.17. Треугольные диаграммы М. Р. Бхатия для классификации тектонических обстановок накопления граувакк (условные обозначения см. рис. 3.9)

Геохимические исследования осадочных пород позволяют решать ряд вопросов генетического плана:

- 1. Исследования терригенных отложений на основе системы петрохимических модулей дает возможность точно проводить их классификацию, восстанавливать характер источников сноса, реконструировать физ-хим. и геодинамические особенности обстановок накопления.
- 2. Применение генетических диаграмм является основой более дробных классификаций отдельных типов пород, применяется при реконструкциях фациальных и тектонических особенностей обстановок седиментогенеза, определения степени постседиментационных

- 3. Многомерная корреляция редких рассеянных элементов в хемогенных и органогенных отложениях позволяет восстанавливать физико-химические и геодинамические особенности в бассейне седиментации и изучать петрохимический характер источников сноса, а также на основе этого проводить геохимическую корреляцию различных осадочных толщ.
- 4. Изучение распределения РЗЭ — самое молодое направление среди геохимических методов исследований осадочных пород. На данный момент наиболее хорошо обоснованной и отработанной является система диаграмм Р. М. Бхатия и К. А. В. Крук по классификации тектонических обстановок палеозойских граувакк турбидитовой последовательности Восточной Австралии.