



Общая геохимия

Лекция 9

Геохимия гранитоидов

Геохимия зоны гипергенеза

Геохимия осадочного процесса

Гранитоиды

Гранитоидами называются средние и кислые интрузивные породы:

$\text{SiO}_2 > 57$ масс %

Лейкократовые минералы – кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат.

Темноцветные минералы – биотит, амфибол, пироксен (редко).

Акцессорные минералы – апатит, циркон, сфен, ортит, монацит, ксенотим и др.

Относительно основных пород гранитоиды обогащены **Li, Be, Cs, Sn, W, Mo, Nb, Ta, Zr, Pb, Th, U, TR**. Эти элементы называются гранитофильными.

При близком минеральном составе, вариации содержаний щелочных и гранитофильных элементов в гранитоидах очень велики.

Рудная минерализация

С гранитоидами могут быть генетически связаны:

- ❑ Грейзеновые месторождения **Sn, W, Mo, Li, Be** (отложение минерализации высокотемпературными флюидами);
- ❑ Гидротермальные месторождения **Cu, Pb, Zn, Sn, W, Mo, U, Th, Ag, Au** (отложение минерализации гидротермальными растворами);
- ❑ Магматические месторождения **Nb, Ta, Zr, U, Th, TR** (сегрегация акцессорных минералов);
- ❑ Инфильтрационные месторождения **U** (переотложение просачивающимися метеорными водами).

Классификации гранитоидов

Существует четыре методических подхода к классификации гранитоидов:

- По минеральному составу;
- По химическому составу;
- По геохимической характеристике;
- По геодинамическому положению.

В этой лекции мы рассмотрим геохимическую классификацию гранитоидов созданную Л.В.Таусоном

Геохимическая классификация гранитоидов на генетической основе

Разработана академиком Л.В.Таусоном.

В основе классификации лежит понятие о геохимическом типе гранитоидов.

Под геохимическим типом понимается «...группа пород, отличающихся общностью способа образования и геологического положения, что может проявляться в близости химического и минерального состава и формировании сходных рудно-магматических комплексов» [Таусон, 1977].

Иными словами, химический и минеральный состав гранитоидов, а также тип сопровождающего их оруденения зависят от их геологического положения и способа образования (**геодинамическая позиция**). Решая задачу по геохимической типизации, мы фактически проводим классификацию гранитоидов по минеральному, химическому составу и геодинамической позиции.

Классификация Л.В.Таусона

В классификации выделяется две крупных генетических группы гранитоидов.

Первая группа объединяет четыре типа гранитоидов являющихся дифференциатами базальтоидных магм:

- ❑ Плагииграниты толеитового ряда – дифференциаты толеитовых базальтов;
- ❑ Гранитоиды андезитового ряда – дифференциаты известково-щелочных базальтов и андезитов;
- ❑ Гранитоиды латитового ряда – дифференциаты субщелочных базальтов и андезитов;
- ❑ Агпайтовые редкометалльные гранитоиды – дифференциаты щелочных оливиновых базальтов.

Гранитоиды второй группы

Вторая группа объединяет геохимические типы гранитоидов образовавшиеся в результате палингенного плавления корового вещества.

Палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда (продукты плавления осадочного вещества земной коры).

Плюмазитовые редкометалльные граниты (дифференциаты глубинных очагов палингенных гранитоидов известково-щелочного ряда);

Палингенные граниты щелочного ряда (плавление изверженных пород континентальной коры).

Редкометалльные граниты щелочного ряда (дифференциаты глубинных очагов палингенных гранитов щелочного ряда);

Ультраметаморфические граниты (гранитоиды образующиеся при ультраметаморфизме).

Генетическая интерпретация на основе современных представлений

Зона субдукции.

Плагиограниты толеитового ряда (адакиты – продукты плавления базальтов океанической коры);

Гранитоиды андезитового ряда (умеренно калиевые гранитоиды фронтальных частей островных дуг и активных континентальных окраин);

Гранитоиды латитового ряда (высококалиевые гранитоиды тыловых частей островных дуг и активных континентальных окраин);

Внутриплитная обстановка.

Агпаитовые редкометалльные гранитоиды (продукты плавления континентальной коры кратонного типа дополненной веществом плюма).

Генетическая интерпретация на основе современных представлений

Все разновидности гранитоидов второй группы связываются со стадиями коллизионного события и постколлизионными процессами. Формируются по различному субстрату.

Коллизия (осадочные и изверженные породы).

Палингенные гранитоиды известково-щелочного ряда и ультраметаморфические граниты.

Палингенные граниты щелочного ряда.

Позднеколлизионное воздымание, постколлизионные (осадочные и изверженные породы).

Плюмазитовые редкометалльные граниты.

Постколлизионные (изверженные породы).

Редкометалльные граниты щелочного ряда.

Средние составы гранитоидов

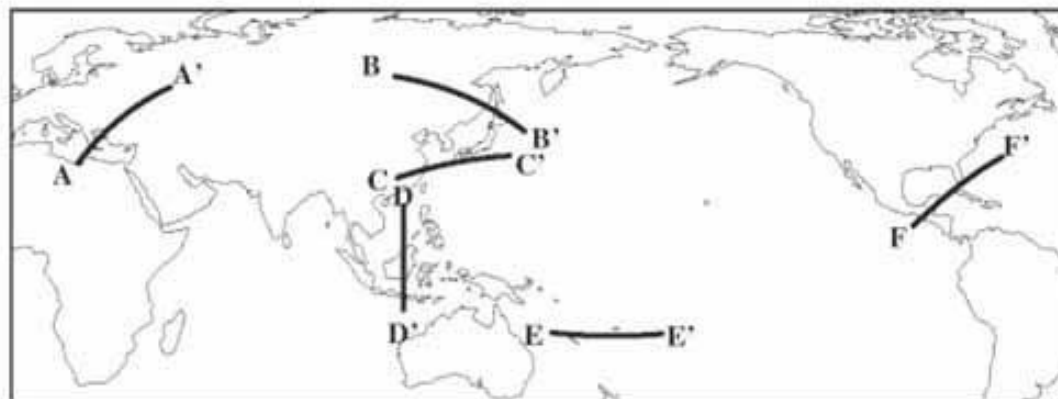
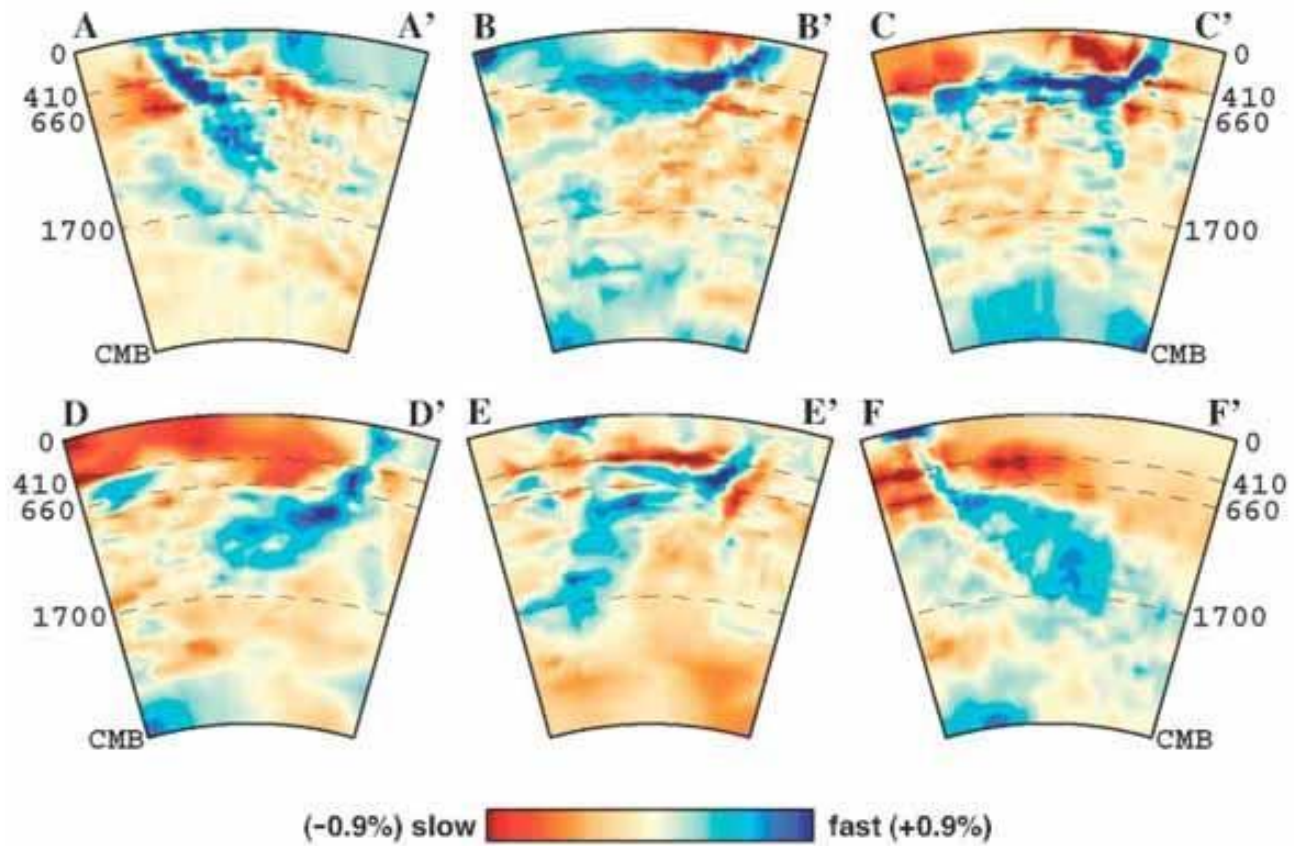
Ряд	Анд.	Лат.	Агп.	Плюм.	Пал. И-Щ	Пал. Щ
K	2	3,5	3,6	3,9	3,3	4,1
Na	3	3,4	4	2,8	2,8	3,5
F	700	600	2000	2700	800	500
Li	18	21	104	180	50	27
Rb	100	125	270	440	175	140
Be	1,5	2,2	11,8	8,8	3,0	2,8
Sr	260	700	12	70	330	650
Ba	550	1700	40	175	830	1550
Sn	2	5	17,7	22	6,2	3,8
Pb	10	23	46	28	27	19
Nb	8		320	33	19	22
Zr	115		2170	140	190	410
TR	135		800	350	330	480

Что нужно запомнить

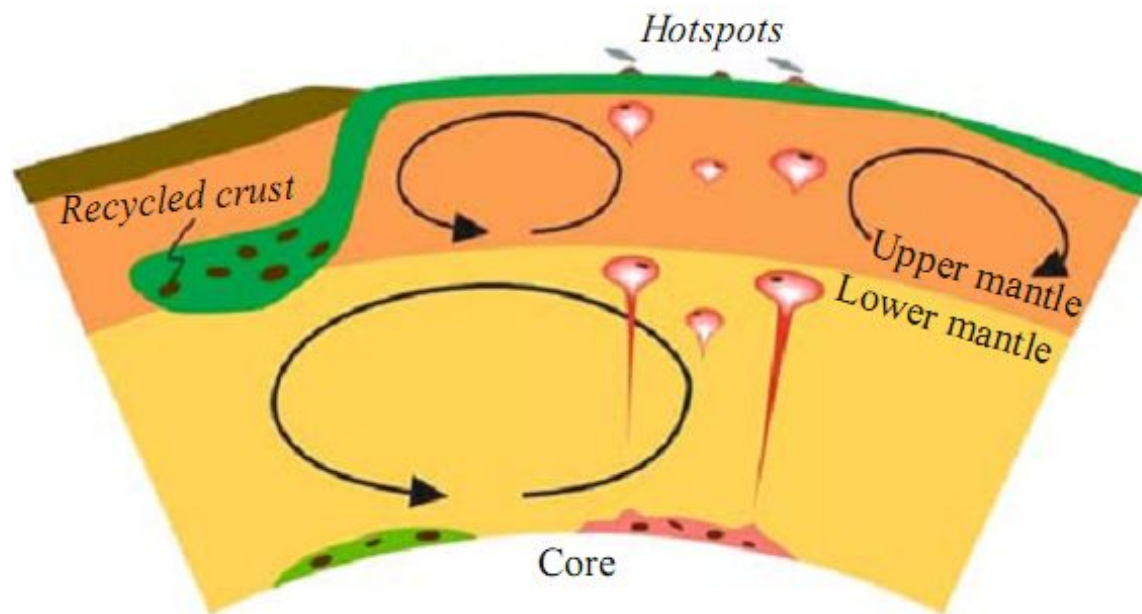
Относительно основных пород гранитоиды обогащены **Li, Be, Cs, Sn, W, Mo, Nb, Ta, Zr, Pb, Th, U, TR**. Эти элементы **называются гранитофильными**.

Все генетические разновидности гранитоидов имеют свою геохимическую характеристику. Как следствие этого, по геохимической характеристике могут быть определены геологическое положение и способ образования гранитоидов.

Среди гранитоидов, по геохимической характеристике, могут быть выделены гранитоиды сопровождающиеся редкометалльной минерализацией.



Изменение составов оболочек Земли



Обогащение редкими элементами оболочек Земли может быть связано с «добавлением» вещества океанической литосферы к мантийным геохимическим резервуарам.

АОС

Si, K, Li, B, Sr, Cs,
Rb, Ba, Th, U, Nb, Ta,
La, Ce, Pb, P, Zr, Hf

Дегидратация

Si, Al, K, Li, B, Rb, Sr,
Cs, Ba, Pb, La, Ce, U

Внутриплитный магматизм

P, Ta, Nb, Zr, Hf, Th,
U, TR

Геохимия процессов гипергенеза

Гипергенез - совокупность процессов химического и физического преобразования минеральных веществ в верхних частях земной коры и на ее поверхности под действием **атмосферы, гидросферы и живых организмов.**

Причина гипергенных преобразований горных пород заключается в неустойчивости слагающих их минералов в приповерхностных условиях.

Различают процессы *физического* и *химического* выветривания. Факторами **физического** выветривания являются колебания температуры, и физическое воздействие воды в условиях ее периодического замерзания в трещинах и порах горных пород.

Основное значение в процессах выветривания имеют химические реакции.

Химическое выветривание

Основные факторы химических реакций в зоне гипергенеза:

1. Температура (может быть причиной смены направления химических реакций);
2. Давление (Изменения давления влияют на миграцию газов);
3. Кислотность-щелочность среды (Концентрация водородных ионов ***pH***);
4. Окислительные-восстановительные условия (Кислородный потенциал ***Eh***);
5. Образование коллоидов;
6. Биосфера и продукты ее деятельности.

Концентрация водородных ионов – рН

Показатель служит для выражения кислотности – щелочности раствора.

Величина рН отражает концентрацию ионов H^+ , связанную с диссоциацией H_2O на H^+ и OH^- . В нейтральном растворе степень ($\text{C}_{\text{H}^+} = \text{C}_{\text{OH}^-}$) диссоциации H_2O составляет 10^{-7} %.

Концентрации ионов H^+ принято выражать в виде $-\log(\text{C}_{\text{H}^+})$

рН нейтрального раствора равна $-\log(10^{-7}) = 7$

Кислые растворы рН изменяется от 1 до 7

Щелочные растворы рН изменяется от 7 до 14

Концентрация водородных ионов – рН

Величины **рН** колеблются от **1** (очень кислые растворы) до **12** (резкощелочные воды)

В природных водах уровень **рН** обычно колеблется в пределах от **4** до **9** (в нейтральных водах **рН = 7**).

Разные химические соединения выпадают в осадок при определенных значениях рН:

гидрат *окиси* железа **Fe(OH)₃** осаждается при **рН=3**;

гидрат *закиси* железа **Fe(OH)₂** осаждается при **рН до 5,5**;

гидрат окиси магния **Mg(OH)₂** осаждается при **рН до 8,5-8,8**;

В морской воде, имеющей слабощелочную реакцию, гидраты **Mg, Ca, K, Na**, осаждающиеся при высоких значениях **рН**, находятся в растворенной форме.

Окислительно – восстановительный потенциал - Eh

Показатель служит для отражения окислительных или восстановительных условий в химических растворах.

Реакции окисления – восстановления заключаются в изменении валентности взаимодействующих ионов.

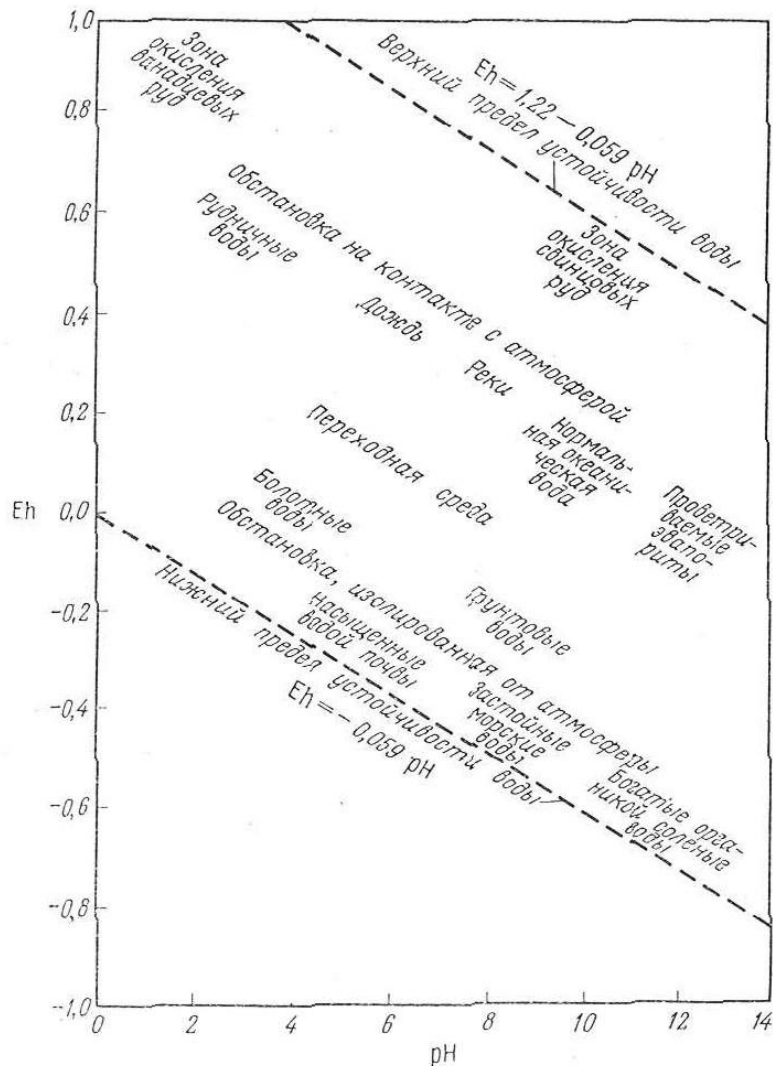
Окисляющиеся ионы теряют электроны и увеличивают свой положительный заряд. Восстанавливающиеся ионы понижают свой положительный заряд или увеличивают отрицательный.

Окисляющееся вещество – восстановитель, восстанавливаемое вещество – окислитель.

Eh измеряется в вольтах. За нулевое значение принят потенциал ионизации газообразного водорода $\text{H}_2 - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$.

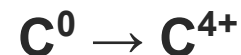
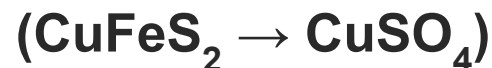
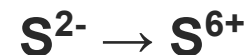
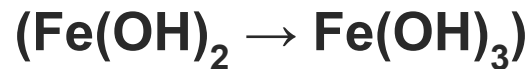
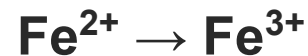
Отрицательные значения Eh восстановительные условия, положительные значения Eh – окислительные условия.

Диаграммы Eh - pH



потенциал **Eh** иногда называется кислородным. Его величина зависит от наличия свободного кислорода растворенного в воде.

Величиной **Eh** контролируются окислительно-восстановительные реакции с участием железа, серы и углерода



Коллоидная форма соединений

Коллоиды – промежуточное состояние соединений между кристаллическим веществом и истинным раствором; размер коллоидных частиц в поперечнике – 10^{-5} – 10^{-7} см. Водные коллоидные растворы называются **гидрозолями**, их осадок – **гидрогелями**.

Важное геохимическое значение имеют два свойства коллоидов – **заряд коллоидных частиц** и **большая величина удельной поверхности**.

Коллоиды обладают ярко выраженными свойствами **адсорбции** – **поглощения** других растворенных веществ **поверхностью**, и **абсорбции** – **поглощением** других веществ **объемом** коллоида, что вместе определяется термином **сорбция**.

При этом коллоиды сорбируют ионы, заряженные противоположно собственному заряду.

Свойства коллоидных соединений

Известны два пути образования коллоидов: механический (разрушение минералов) и химический, в результате соединения молекул до размеров коллоидных частиц.

При воздействии воды и углекислоты в зоне гипергенеза образуются гидрозоль SiO_2 и коллоиды глинистых частиц. Они переносятся речными водами. **Отложение (каогуляция) коллоидов начинается в дельтах рек при смешении пресных вод с морскими.**

Особое значение глинистых коллоидов состоит в сорбировании ими **K, Rb, Cs, V, Pt, Au, Ag, As, Zn, Cu, Hg, Pb**. В результате чего **коллоиды** очищают морские, речные и грунтовые воды от токсичных элементов и **способствуют накоплению этих металлов в осадках морей и океанов.**

Главные химические реакции зоны гипергенеза

Гидролиз, важнейшая реакция зоны гипергенеза, активными реагентами которой являются ионы H^+ и OH^- . Наиболее типична для полевых шпатов:



В реакциях гидролиза ион H^+ вытесняет из решеток минералов ионы K , Na , Ca . В процессе гидролиза разделяются ионы K и Na . Калий сорбируется глинами, Na переходит в раствор, мигрирует в океан и накапливается в океанических водах. Вместе с Na в океан уходит анион OH^- , повышая щелочность океанической воды. Ион H^+ в глинистых минералах определяет слабую кислотность почв.

Реакция гидролиза полевых шпатов в тропических районах завершается образованием бокситов. Гидрогели SiO_2 выносятся дождевыми водами, а каолин превращается в смесь бокситовых минералов.

Карбонатизация

Карбонатизация является одним из главных факторов химического выветривания. Содержащаяся в воздухе углекислый газ (CO_2), растворяясь в водах, образует карбонатные $[\text{CO}_3]^{2-}$ и бикарбонатные $[\text{HCO}_3]^-$ ионы угольной кислоты (H_2CO_3), активно растворяющие минералы горных пород.

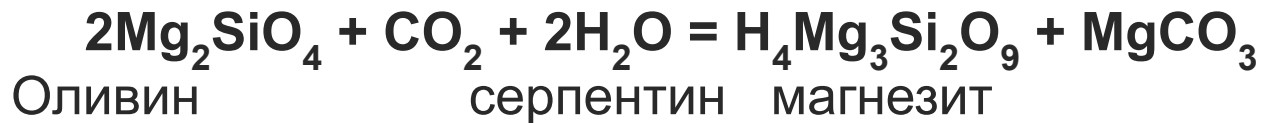
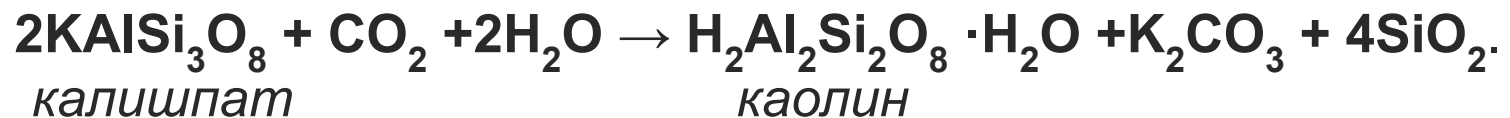
Наиболее подвержены этому карбонаты кальция (известняки, мраморы), растворение которых происходит согласно реакции:



Образующееся соединение легко переходит в раствор. Именно этим механизмом обусловлено появление карстовых полостей.

Карбонатизация

Карбонатизация – не изолированный процесс и, как правило, совмещается с гидролизом и способствует разрушению силикатных минералов.



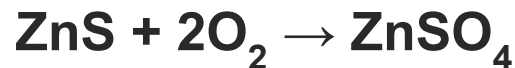
Образующиеся карбонаты - растворимые соединения, катионы переходят в раствор, а остающийся в растворе карбонат-ион $[\text{CO}_3]^{2-}$ будет способствовать усилению процесса карбонатизации.

Окисление

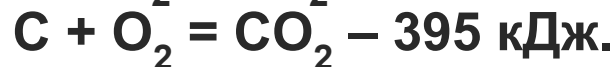
Окисление – процесс соединения веществ (атомов, молекул) с кислородом. Типичной реакцией в зоне гипергенеза является окисление железа:



Из всех минералов наиболее легко в кислородной среде окисляются **сульфиды**, превращаясь в **сульфаты**:



В породах содержащих серу и углерод протекают следующие реакции:

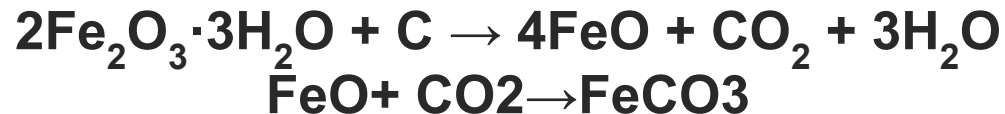


SO₂ растворяется в воде с образованием сернистой (**H₂SO₃**) и серной (**H₂SO₄**) кислот. **CO₂** растворяясь образует угольную кислоту (**H₂CO₃**), карбонат (**CO₃²⁻**) и бикарбонат ионы (**HCO₃⁻**).

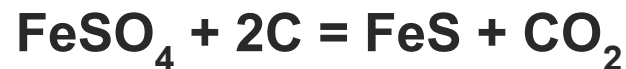
Восстановление

Восстановление – процесс, обратный окислению, в области гипергенеза и водоемах, в **условиях отсутствия свободного кислорода**, которые обычно связаны с избытками органического вещества.

Примером восстановления железа из окисного состояния в закисное, и затем образования карбоната железа, являются следующие реакции:

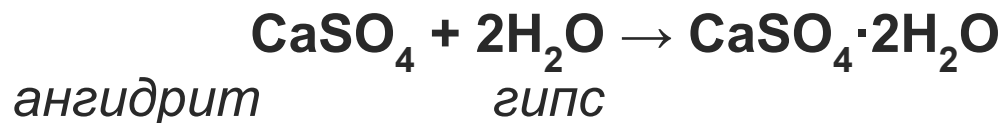
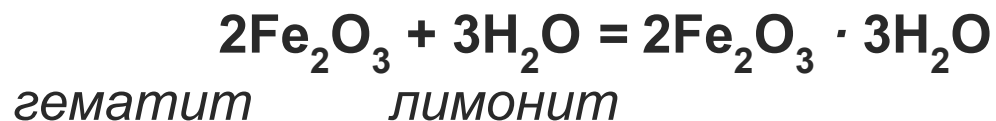


Сульфиды железа обычно присутствующие в углеродистых отложениях являются продуктом восстановления сульфатов углеродом.



Гидратация

гидратация – процесс присоединения воды:



ангидрит переходит в гипс при $T < 40^\circ\text{C}$, гипс в ангидрит – при $T > 40^\circ\text{C}$.

Геохимия процессов седиментации

«**Седиментация** – образование всех видов осадков в природных условиях путем перехода осадочного материала из подвижного (растворенного) или взвешенного состояния в неподвижное (осадок)» [Геол. словарь, т.2, 1978].

Выдающаяся особенность осадочных пород состоит в **усиленной дифференциации вещества**, приводящей к образованию таких высоких концентраций отдельных химических элементов (**Si, C, Ca, Fe** и др.), которые не достигаются ни в одном другом природном процессе. Концентрация **SiO₂** в песках – песчаниках может превышать 99%, **Al₂O₃** в бокситах достигать 70%, **Fe₂O₃** в лимонитах – 75%, **FeO** в сидеритах (**FeCO₃**) – 60%, **MgO** в доломитах – 20%, **CaO** в известняках – 56%. **Следует подчеркнуть, что это – продукты чисто земного процесса, неизвестного на других планетах Солнечной системы.**

Соотношение главных типов пород в осадочной оболочке Земли

Осадочные породы, %	Авторы, по [Мейсон,1971; Справочник по геохимическим методам..., 1990]			Среднее
	Clarke, 1924	Leith a. Mead,1915	Ронов с соавт.,1989	
Глинистые сланцы	80	82	54	72
Песчаники	15	12	28	18
Карбонаты	5	6	18	10

При всем разнообразии осадочных пород, они подразделяются на три главных типа – **глинистые сланцы, песчаники и карбонаты**. Учитывая приближенность оценок, оптимальными соотношениями можно принять: **глинистые сланцы – 75, песчаники – 15 и карбонаты – 10%.**

	Кора	Осадок	КК		Кора	Осадок	КК
SiO_2	59,14	51,59	0,87	F	520	600	1,2
TiO_2	0,89	0,77	0,87	Cl	700	300	0,4
Al_2O_3	15,07	17,12	1,14	B	12	100	8,3
Fe_2O_3	6,66	5,95	0,89	Li	32	60	1,9
MnO	0,12	0,1	0,83	V	90	130	1,4
MgO	3,4	2,49	0,73	Cr	83	105	1,3
CaO	5,32	3,19	0,60	Cu	47	60	1,3
Na_2O	3,38	1,2	0,36	As	1,7	6,6	3,9
K_2O	2,8	3,07	1,10	Cd	0,013	0,3	23,1
P_2O_5	0,24	0,17	0,71	Sb	0,5	2	4,0
CO_2	0,16	4,28	26,75	Cs	3,7	13,5	3,6
SO_3	1000	7700	7,70	Hg	0,083	0,4	4,8
H_2O		3,76		U	2,5	3,4	1,4

Классификация продуктов седиментации

Главный химический состав продуктов выветривания горных пород, служащих исходным веществом для формирования осадочных пород

<i>Si</i>	<i>Al, Si (K)</i>	<i>Fe</i>	<i>Ca, (Mg)</i>	<i>(Ca)Na,(K)</i>	<i>(Ca),(CO₂)</i>
↓	↓	↓	↓(CO ₂)	↓(Mg)	↓C
Остаточные	Гидролизаты (глинистые минералы)	Оксидаты	Карбонаты	Эвапориты	Биолиты (карбонаты), <i>каустобиолиты</i>
SiO ₂	Al(OH) ₃	Fe(OH) ₃	CaCO ₃ , Ca,Mg(CO ₃) ₂	NaCl, CaSO ₄ MgSO ₄	торф, уголь, нефть

Продукты седиментации подразделяются на остаточные, гидролизаты, оксидаты, карбонаты, эвапориты и биолиты.

Остаточные

Остаточные представлены в основном кварцевыми песками и песчаниками, являющимися главными промышленными источниками **SiO₂**).

Наряду с этим, с остаточными образованиями связан ряд ценнейших полезных ископаемых – россыпные месторождения алмазов, золота, касситерита **SnO₂**, также ильменита **FeTiO₃** и циркона **ZrSiO₄**.

Гидролизаты

Гидролизаты представляют все разновидности глинистых осадков. Они слагают основу почвенного слоя поверхности континентов – среды обитания растительной биосферы.

В условиях тропического климата, гидролизаты представлены месторождениями бокситов (смесью бёмита AlO(OH) , гидраргиллита Al(OH)_3 и диаспора HAIO_2 , главным сырьем современной алюминиевой промышленности.

Бокситам свойственно обогащение определенной группой редких элементов: **Be, Ga, Nb, Ti**. Из перечисленных элементов из бокситов извлекается галлий.

К гидролизатам относятся «черные» сланцы, обогащенные органическим веществом (восстановительные условия), для них характерно обогащение **S, V, U, As, Sb, Mo, Ni, Cd, Ag, Au**, элементы группы платины

Оксидаты

Оксидаты являются главным источником железа, сосредоточенного в виде **железистых кварцитов**, (рудные минералы магнетит (FeFe_2O_4) и гематит (Fe_2O_3)).

Образование железистых кварцитов связывают с появлением свободного кислорода в атмосфере Земли около 2,5 млрд. лет назад, в результате чего железо из растворимой гидроокисной формы ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) перешло в нерастворимую гидроокисную форму ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

К оксидатам относятся также **железо-марганцевые конкреции** Мирового океана. Сложены главным образом оксидами марганца (MnO_2) и железа, обогащены **Co, Ni, Cu, Mo, Th, Br**. Согласно распространенным взглядам, являются продуктами подводной гидротермальной деятельности в областях срединно-океанических хребтов.

Карбонаты

Карбонаты. Выносящиеся в результате гипергенных процессов с пресными водами в океан кальций и магний являются постоянным источником формирования карбонатных осадков – *известняков* и *доломитов*, при активном участии в этом процессе растворенной в морской воде углекислоты.

Преобладающие среди карбонатов известняки состоят из кальцита (CaCO_3), доломиты – из доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ или доломита с кальцитом.

Известняки бывают как осадочного (хемогенного), так и биогенного происхождения. К последним относятся ракушечники и рифовые известняки (кораловые постройки).

Эвапориты и биолиты

Эвапориты представляют продукты, образующиеся при испарении морской воды в условиях жаркого климата.

При выпаривании морской воды в естественных условиях первыми выделяются *кальцит* и *доломит*, затем гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ангидрит CaSO_4 , за ними галит NaCl и др.

Биолиты – биогенные осадочные образования. К ним относятся биогенные известняки – ракушечники, рифовые известняки, мел, радиоляриевые илы, состоящие из кремневых (SiO_2) скелетов морских организмов.

Каустобиолиты

Каустобиолиты – биогенные горючие осадочные биолиты: торф, каменный уголь и нефть.

Каменные угли, образовались из остатков наземных растений, главными компонентами которых являются **целлюлоза** $C_6H_{10}O_5$ и **лигнин** ($\sim C_{12}H_{18}O_9$). Считается, что **лигнин** представлял **исходный продукт при образовании каменных углей**, поскольку лигнин устойчив к воздействию микроорганизмов, а целлюлоза легко разлагается.

На первом этапе из растительного вещества образуется **торф**. Но в отличие от состава исходных растительных остатков, **торф** обогащен **азотом**. Поэтому до образования углей, которые также обогащены азотом, предполагается этап **переработки торфа азотными бактериями**.

Химизм превращения древесины в каменный уголь

Каустобиолиты	С	Н	N	O
Древесина	49,65	6,23	0,92	43,20
Торф	55,44	6,28	1,72	36,56
Лигнит	72,95	9,24	1,31	20,50
Битуминозный уголь	84,24	5,55	1,52	8,69
Антрацит	93,50	2,81	0,97	2,72

Химизм превращения древесины в каменный уголь

Превращение торфа в битуминозный уголь осуществляется на глубине 2,5 км, а в антрацит на глубине ~ 6 км.

Химизм этого процесса сводится к интенсивному уменьшению количества кислорода и, в меньшей степени, водорода. **Образование угля сугубо восстановительный процесс:**

в целлюлозе и древесине отношение (весовые %) **H : O** составляет **1 : 8** и **1 : 7** соответственно, в антраците – **1 : 1**. Кислород в этом процессе удаляется в виде воды и углекислоты, водород частично в виде метана **CH₄**.

Угли содержат в повышенных количествах **Ge, As, U, Bi, B, Mo, Cd, Ag, Be, Co, Ni, Pb** «растворенных» в органическом веществе.

[Нефть]

На сегодняшний день самое ценное полезное ископаемое.

Нефть содержит 83-87% углерода, 11- 14 водорода, до 5% серы, кроме того, азот и кислород; зольность составляет 0,001 – 0,05%.

Согласно доминирующим взглядам, **исходным веществом для образования нефти является морской планктон**, после отмирания накапливающийся в восстановительных условиях стоячих придонных вод замкнутых бассейнов или лагун, где органическое вещество подвергается действию анаэробных бактерий.

В результате процессов гниения в таких условиях образуется черный ил, называемый **сапропелем**.

Нефть

Считается, что сапропель является непосредственным материнским веществом для образования нефти.

Превращение сапропеля в нефть осуществляется сочетанием биохимических и неорганических процессов, результаты которых сводятся к очень упрощенному схематическому уравнению:



согласно которому часть органики полностью окисляется до CO_2 , а другая часть полностью восстанавливается до нефтяных углеводородов.

Нефть избирательно концентрирует редкие элементы (**V, Mo, Ni**)

Что нужно запомнить

Процессы гипергенеза появились в результате появления свободного кислорода в атмосфере Земли.

Химические реакции в зоне гипергенеза, последующая миграция и отложение продуктов реакции приводит к колоссальной дифференциации вещества, которая приводит к появлению таких полезных ископаемых как нефть, уголь, бокситы, кремний и др.

Процессы протекающие на поверхности Земли приводят к изменению составов ее внутренних и внешних оболочек. Эти процессы выражены в концентрировании вещества и образовании геохимически специализированных магматических пород.