

**ГЕОХИМИЯ
ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ И
ДИАГЕНЕЗА**

Поведение химических элементов в зоне гипергенеза с точки зрения последовательности их выпадения в осадок лучше всего характеризуется схемой, предложенной В.М.Гольдшмидтом в 1933 г., которая в 1937 г. была дополнена В.В.Щербиной, а в 1952 г. – польским геохимиком К. Смуликовским.

- **резидюаты** – остающиеся на месте: кварц и кремнекислота, выпавшая при разложении силикатов на месте их разложения. Сюда должны быть отнесены коры выветривания и элювиальные россыпи;
- **гидролизаты** - осадки, образовавшиеся из легко гидролизующихся соединений. Это – Al, Ti, Zr и родственные им элементы: Ga, Be и т.д., характеризующиеся гидроокисной формой нахождения: бокситы (бемит, диаспор, гидраргиллит), гидроокись Ti, легко теряющая воду и при этом переходящая в анатаз и брукит; Zr, образующий бадделеит $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при дегидратации его гидроокиси, и др. Сюда же относятся каолинит $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot nH_2O$, получающийся при гидролизе алюмосиликатов, и сходные с ним минералы;
- **оксидаты** - осадки, образовавшиеся в результате окисления более низковалентных соединений: сначала гидроокислы Fe^{3+} , а затем MnO_2 . Сюда могут быть отнесены стениерит $3Co_2O_3 \cdot 4H_2O$, авиценит $Ti_2O_3 \cdot nH_2O$ и др.;
- карбонаты $CaCO_3$ и $MgCO_3$, образующиеся из растворов при их нейтрализации или ошелачивании;
- **эвапориты** - выпадающие в осадок путем испарения раствора соединения Na, Mg и K, вместе с ними такие элементы, как Rb, Tl, Cs, а из анионов Br, J и бораты.

Характер осадкообразования зависит от **климатического фактора**, т.е. оттого, происходил ли снос материала из области гумидного или аридного выветривания.

При **гумидном выветривании**, благодаря обилию влаги, полнее протекают процессы выщелачивания, растворения и гидролиза. При разложении растительных остатков образуется большое количество почвенных кислот и других органических соединений, создающих кислую среду выветривания и восстановительные условия.

В случае **аридного выветривания** в сухом жарком климате со слабым растительным покровом, реакции носят щелочной характер. Многие из них протекают при недостатке влаги, поэтому перенос новообразованных веществ происходит на меньшие расстояния. Малорастворимые соединения, которые при обилии влаги перешли бы в раствор, в аридных условиях остаются нерастворенными, несмотря даже на то, что при более высокой температуре, как правило, вещества растворяются лучше.

Создающаяся в аридных условиях щелочная среда способствует щелочному растворению Si, Al, Cr и др. в виде Na_2SiO_3 , Na_3AlO_3 или NaAlO_2 , Na_3CrO_3 , NaVO_3 и т.д. В силу того что в щелочной среде окислительно-восстановительные потенциалы ионов сильно снижены, окисляющее действие кислорода воздуха более интенсивно и FeO , MnO , Cr_2O_3 , V_2O_3 , UO_2 , MoO_2 стремятся перейти в Fe_2O_3 , MnO_2 , CrO_3 , V_2O_5 , UO_3 , MoO_3 .

Тектонический фактор.

Тектонически устойчивые области (платформы) характеризуются пологим, слаборасчлененным рельефом, умеренным климатом, относительно мало изменяющимся в пределах области, что обуславливает постепенность изменений условий среды и длительность процессов выветривания. В течение этого времени успевают произойти полное химическое разложение пород с образованием осадков чистых кварцевых песков вместо полимиктовых или аркозовых песчаников с не полностью разложившимся материалом в случае быстрого сноса и отложения. Часто развивается кора выветривания, достигающая иногда значительной мощности.

Глубоко прошедшие процессы выветривания обуславливают преобладание хемогенного материала над обломочным. В качестве характерных формаций могут быть названы: чистые кварцевые пески и песчаники; глины; известняки и иногда доломиты. Угленосные толщи маломощные, их мощность увеличивается на окраинах платформ к переходным областям, где образуются нефтематеринские и соленосные формации. Железорудные формации - континентальные элювиальные; в гумидных условиях - типа озерных и болотных руд; в аридных условиях - железистые коры выветривания на гипербазитах. Континентальные бокситы образуются среди песчано-глинистых пород.

Тектонически неустойчивые (подвижные) области характеризуются поднятиями и опусканиями с образованием гор и впадин (долины, бассейны), сильнорасчлененным рельефом и для высокогорных областей - резким колебанием быстро изменяющихся климатических условий, часто с отчетливо выраженными гумидными - в залесенных частях склонов гор и аридными условиями у их подножий или в межгорных впадинах.

Однако климатические условия (гумидные или аридные) в этом случае сказываются значительно меньше, чем в случае платформенных областей. Наличие глубоких впадин препятствует переносу обломков на большие расстояния. Обломки не успевают подвергнуться значительному химическому выветриванию и часто остаются плохо отсортированными в силу большой скорости образования осадков. Обломочный материал резко преобладает над хемогенным.

Благодаря большой скорости отложения мощности формации бывают очень большими (тысячи метров) и сильно изменяются вкрест простирания. Слабое развитие химического выветривания и быстрый снос препятствуют развитию коры выветривания. Преобладание обломочного материала и плохая его отсортированность способствуют образованию конгломератов полимиктового состава. Пески и песчаники представлены полимиктовыми разностями (граувакки и аркозы). Глинистые и песчано-глинистые отложения имеют пестрый минеральный состав, часто обладают очень большой мощностью (алевритовые аргиллиты и сланцы).

Для **переходных областей** наиболее типичны следующие формации:

Мощные толщи каменных углей, нефтематеринские и соленосные формации, прибрежно-морские железорудные и марганцеворудные отложения (последние среди песчаных толщ). Типичны молассовые формации, обычны доломиты. Песчаники - кварц-полевошпатовые, реже полимиктовые красноцветные или сероцветные, в зависимости от аридных или гумидных условий.

Большое значение имеет **степень удаленности** осадкообразования от берега. По мере удаления от берега размер зерен осадков закономерно убывает: песок сменяется алевритовыми зернами и далее - глиной, которая в свою очередь, сменяется иловатыми частицами известняка и доломита.

В отношении хемогенных осадков, согласно Н.М.Страхову, наблюдается такая закономерность. Ближе всего к берегу отлагаются бокситы, несколько дальше (но все еще в прибрежной части шельфа) отлагаются бурые железняки и еще несколько дальше - марганцевые руды (вад, пиролюзит). Еще дальше (но все еще в области шельфа) отмечаются фосфориты.

Хемогенное отложение известняка, по данным У.Т.Хуана, начинается в прибрежной зоне с глубины 100 м. Вдали от берега оно может происходить и на больших глубинах, потому что, как показал в свое время Ваттенбург, морская вода представляет собой насыщенный раствор бикарбоната кальция.

ГЕОХИМИЯ ДИАГЕНЕЗА

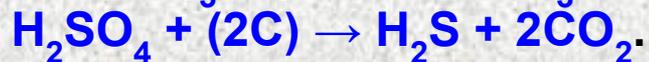
Образовавшийся на дне водоема осадок еще не представляет собой осадочную горную породу. В нее он превращается в результате довольно сложных диагенетических преобразований, заключающихся в комплексе химических и физико-химических явлений, приводящих к минералообразованию и литификации.

Основными чертами диагенеза, по Н.М.Страхову и группе его соавторов, являются:

- 1) интенсивное минералообразование из "сырого" осевшего материала;
- 2) отчетливое количественное перераспределение веществ в массе осадка;
- 3) литификация – превращение отложений в осадочную породу в результате дегидратации, перекристаллизации (превращение неустойчивых минералов в более устойчивые), уплотнения, цементации частиц отлагающимся между ними веществом.

Различают **ранний** диагенез - превращение осадка в породу и **поздний** диагенез - процессы превращения, происходящие в уже сформировавшейся осадочной породе без заметного привноса материала извне. Если такой привнос происходит, то это уже будет не диагенез, а **эпигенез**.

Диагенетические процессы начинаются с интенсивного поглощения кислорода, растворенного в иловой воде, как микроорганизмами, так и окисляющимися органическими соединениями (продуктами разложения растительных и животных остатков), после чего начинаются процессы восстановления Mn^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} до Mn^{2+} , V^{4+} и V^{3+} , Fe^{2+} и S^{2-} , окислительные условия сменяются восстановительными.



Во всех этих реакциях выделяется CO_2 , которая способствует растворению находящихся в осадке карбонатов Ca, Mg, Fe, Mn, переводя их в более растворимые бикарбонаты.

Если восстановление сульфатов происходит до H_2S , то S^{2-} немедленно вступает в реакцию с железом (сидерита и т.д.) с образованием гидротроилита и далее - марказита и пирита. Тем самым из сравнительно легко растворимых сульфатов сера переходит в труднорастворимую сульфидную форму, связывая при этом эквивалентное количество тяжелых металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Pb).

В этих реакциях очень большое влияние оказывает органическое вещество, в числе продуктов разложения которого, кроме CO_2 и H_2O , образуются еще и такие соединения, как NH_3 , H_2S , CH_4 и другие, также участвующие в реакциях сложной многокомпонентной системы.

Таким образом, при диагенезе происходят следующие процессы:

- 1) восстановительные процессы – за счет органического вещества и жизнедеятельности микроорганизмов;**
- 2) дегидратация (много реже гидратация) соединений осадка;**
- 3) старение коллоидов;**
- 4) раскристаллизация некристаллических фаз осадка и переход менее устойчивых модификаций минералов в более устойчивые;**
- 5) химические реакции между нестабильными и новообразованными фазами осадка в результате изменяющихся физико-химических условий (в частности смена окислительных восстановительными); удаляются легкорастворимые соединения, изменившиеся по составу иловые растворы реагируют с соединениями осадка, образуя аутигенные минералы;**
- 6) перемещение веществ и перераспределение химических элементов, выражающиеся:
 - а) в цементации зерен осадка карбонатом, кремнеземом или железистыми соединениями,**
 - б) в образовании конкреций, в частности желвачных фосфоритов, многих родохрозито-родонитовых руд, почти всех осадочных фосфоритовых руд и т.д.****

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Одним из методов является исследование терригенных отложений на основе **петрохимических модулей**. Модули дают возможность более точно проводить классификацию терригенных пород, восстанавливать петрогенетический характер источников сноса, реконструировать физико-химические и геодинамические особенности обстановок осадконакопления.

Данная методика применима не только для обломочных и глинистых отложений, но и для их аналогов, т.е. несцементированных осадков и параметаморфитов (метаморфизованных осадочных пород), за исключением карбонатных и кремнистых отложений. Модули вычисляются непосредственно по данным силикатного анализа в массовых процентах.

Гидролизатный (ГМ) $(Al_2O_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO)/SiO_2$ и **алюмокремниевый (АМ) Al_2O_3/SiO_2** модули – используются для изучения терригенных и глинистых отложений. Чем выше значение этого модуля, тем более сильное и глубокое выветривание претерпели исходные породы источников сноса и чем меньше значение модуля, тем выше зрелость осадочной породы.

Фемический модуль (FM) $(FeO+Fe_2O_3+MgO)/SiO_2$ – наиболее применим для разделения граувакк.

Титановый модуль (ТМ) TiO_2/Al_2O_3 – его применение основано на двух противоположных тенденциях поведения титана и алюминия в процессах химического выветривания, осадкообразования и диагенеза. Максимальные значения ТМ характерны для зрелых осадочных пород, а минимальные – для аргиллитов флишевых толщ.

Таблица 3.1
Значения титанового модуля для терригенных отложений из различных фациальных обстановок [17]

Фациальные обстановки	Климатические условия	Глинистые породы	Песчаники – алевролиты
Континентальные и лагунные	Аридные	0,048	0,058
	Гумидные	0,051	0,070
Прибрежно-морские	Аридные	0,052	0,052
	Гумидные	0,057	0,078
Пелагические (открытое море)	Аридные	0,053	0,060
	Гумидные	0,048	0,055

Натриевый модуль (НМ) Na_2O/Al_2O_3 – характеризует течение процесса химического выветривания и вызревание осадочного материала, т.е. разрушения плагиоклаза. Весьма эффективен для выделения граувакк.

Калиевый модуль (КМ) K_2O/Al_2O_3 – несет важную генетическую информацию о распределении калия и алюминия среди породообразующих минералов. Также используется при прогнозировании нефтегазоносных толщ.

Общая нормативная щелочность (сумма натриевого и калиевого модулей) применяется для диагностики примеси вулканогенного материала в осадочной породе.

Железный модуль $(FeO+Fe_2O_3+MnO)/(Al_2O_3+TiO_2)$ позволяет получать более подробную информацию о пелитовых продуктах гидролиза

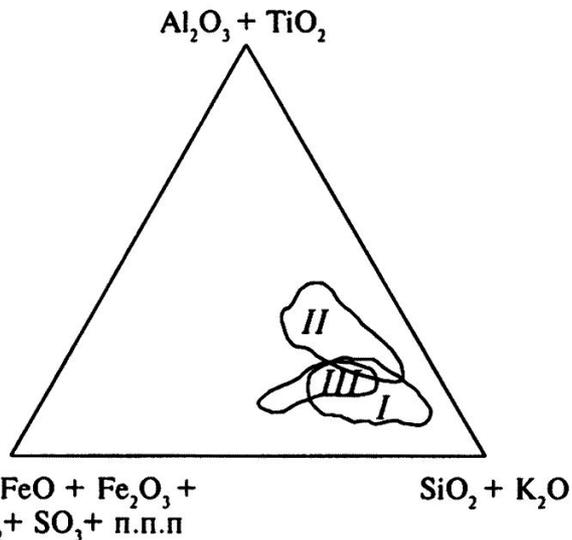
Элементные фациальные индикаторы

Одним из фациальных индикаторов для осадочных отложений, в том числе и карбонатных, является отношение **Fe/Mn** . Значения этого модуля уменьшаются с увеличением глубины осадконакопления, от шельфовых фаций к пелагическим.

При оценке дальности переноса терригенного материала используют отношение **Ti/Zr** . При длительной транспортировке обломочной составляющей породы значения этого модуля уменьшаются вследствие лучшей сохранности циркона по сравнению с титансодержащими минералами.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ

При помощи генетических диаграмм возможна более детальная классификация отложений для определенных типов пород, например при разделении обломочных пород на песчаники и глинистые.



Тройная диаграмма А. Б. Ронова применяется для разделения глинистых отложений из различных климатических фациальных зон: I – континентальные холодного и умеренно холодного климатических поясов, II – то же, жаркого и влажного поясов, III – морские и лагунные.

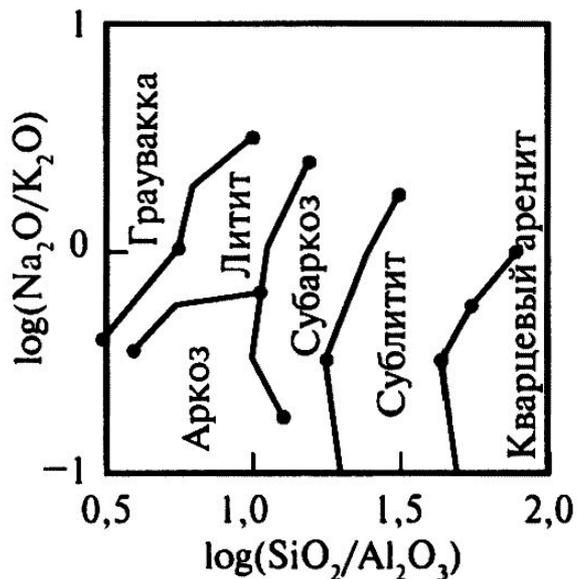


Диаграмма Ф. Петтиджона применяется при разделении зрелых и незрелых осадочных пород псаммитовой размерности. Диаграмма основана на принципе, что чем дольше составные части песчаника подвергаются переносу тем больше кварца он содержит

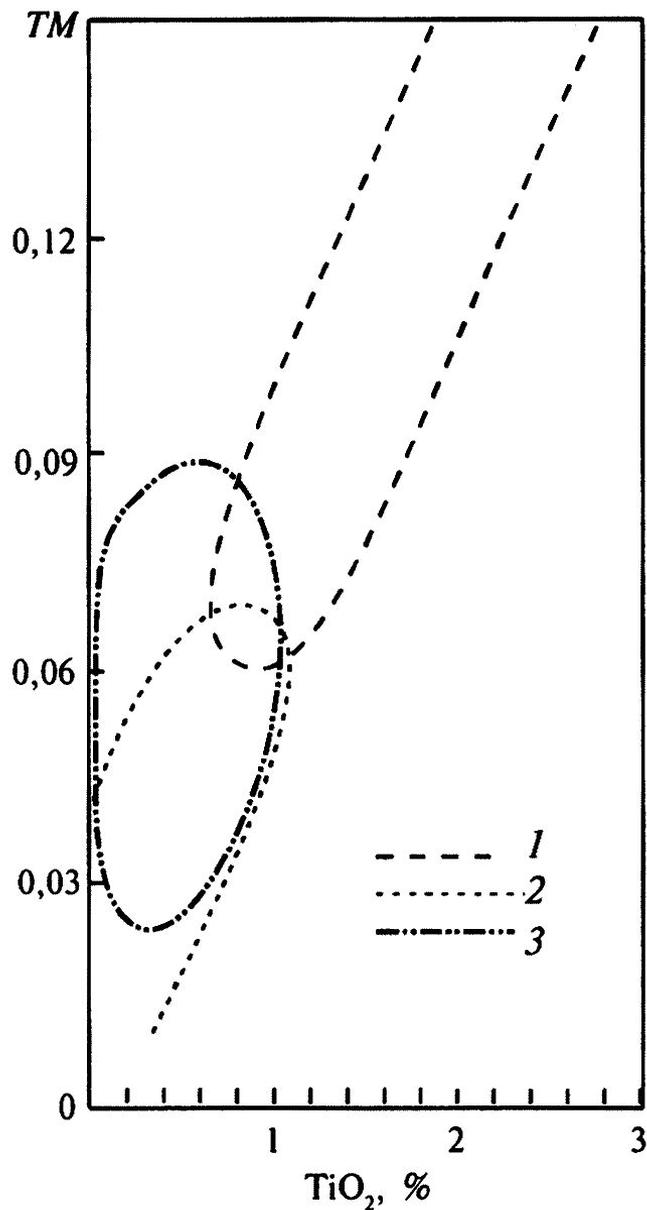


Рис. 3.5. Диаграмма Я. Ю. Юдовича для разделения песчаников: границы полей: 1 – граувакк; 2 – аркозов; 3 – кварцевых песчаников

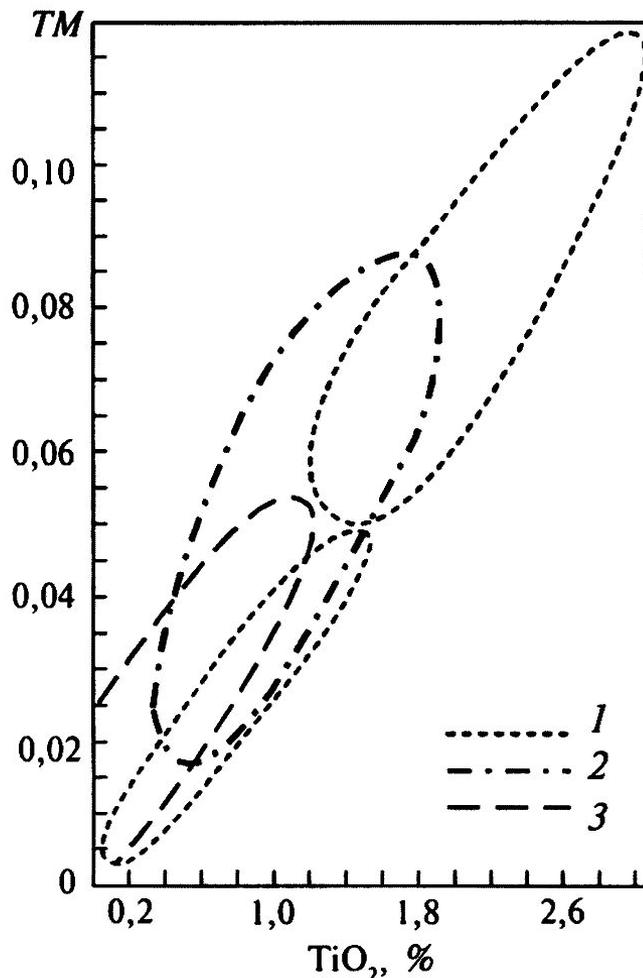


Рис. 3.6. Диаграмма Я. Ю. Юдовича для разделения глинистых отложений: поля преобладающих типов глинистых отложений: 1 – каолинитовые; 2 – существенно гидрослюдистые; 3 – существенно монтмориллонитовые

Диаграммы Я. Ю. Юдовича позволяют более дробно делить псаммитовые и пелитовые породы



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

Тройная диаграмма позволяет проследить тренды выветривания пород, являющихся источниками обломочного материала для терригенных пород.

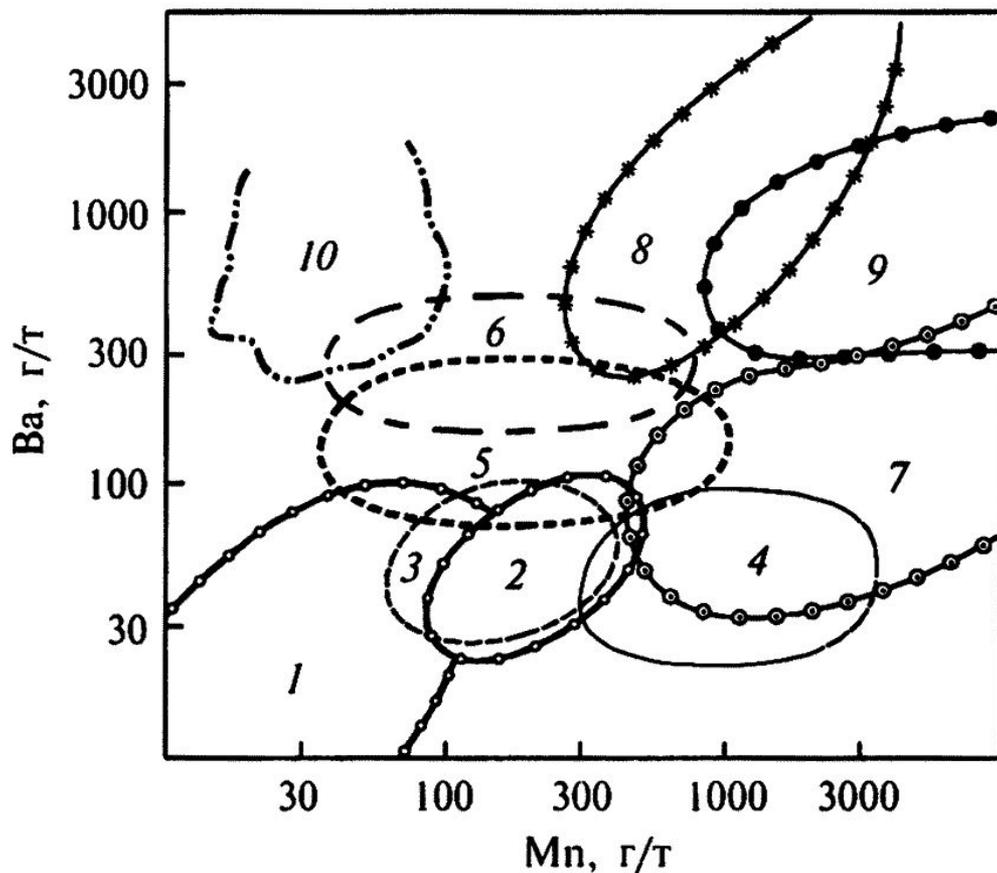


Рис. 3.8. Генетическая диаграмма диагностики фаций Я. Э. Юдовича

1 – известняки аридных формаций; 2 – гумидные известняки; 3 – седиментационно-диагенетические доломиты; 4 – известняки депрессионных фаций; 5 – песчано-алевритовые породы; 6 – глинистые породы; 7 – карбонатные конкреции; 8 – глубоководные терригенные породы; 9 – глубоководные кремнисто-карбонатные породы; 10 – аномалии Ba в карбонатных отложениях;

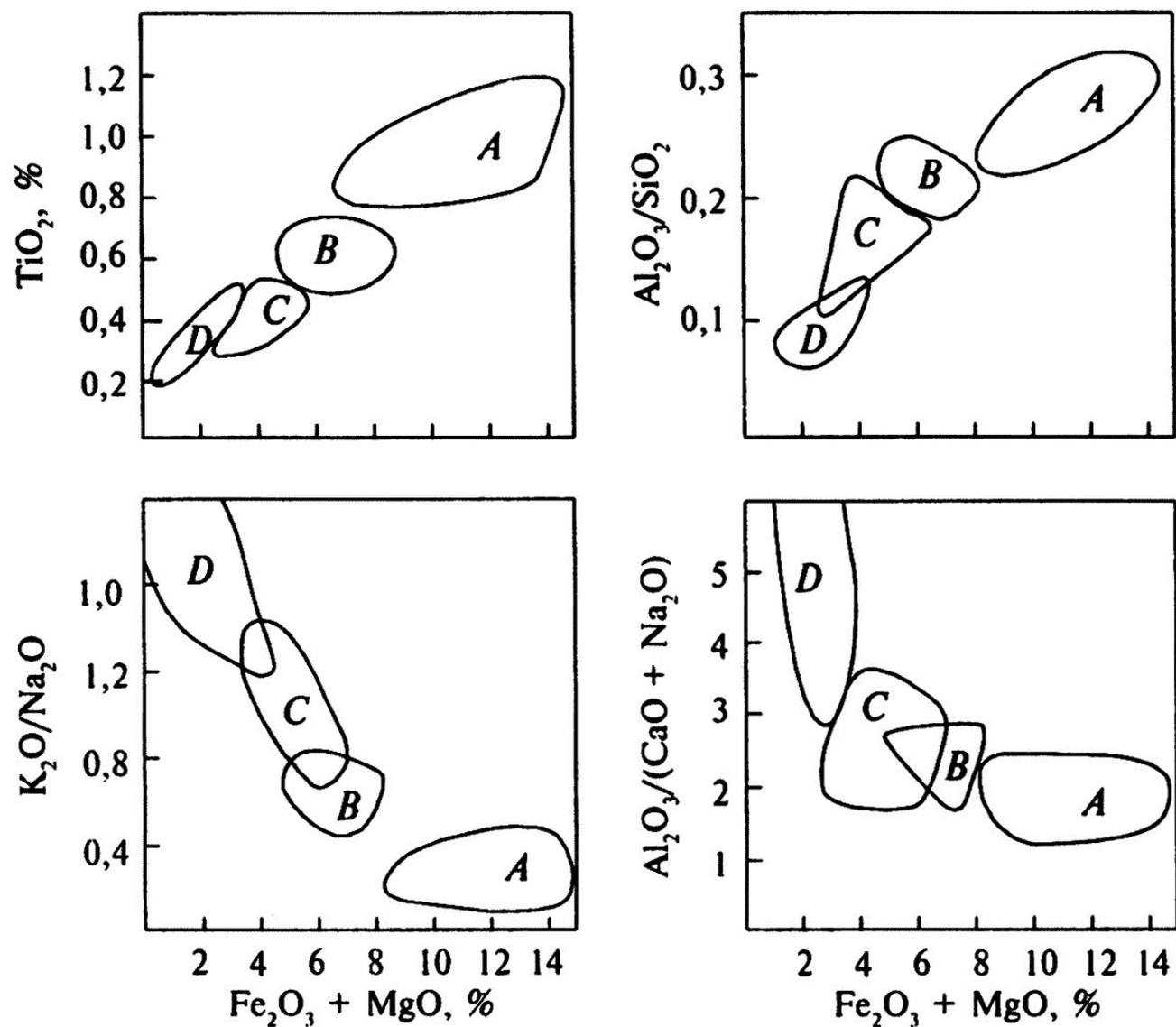


Рис. 3.9. Диаграммы М. Р. Бхатия [96] по главным элементам для терригенных пород из различных тектонических обстановок: поля, характеризующие песчаники из различных тектонических обстановок: *A* — океанические островные дуги; *B* — континентальные островные дуги; *C* — активная континентальная окраина;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

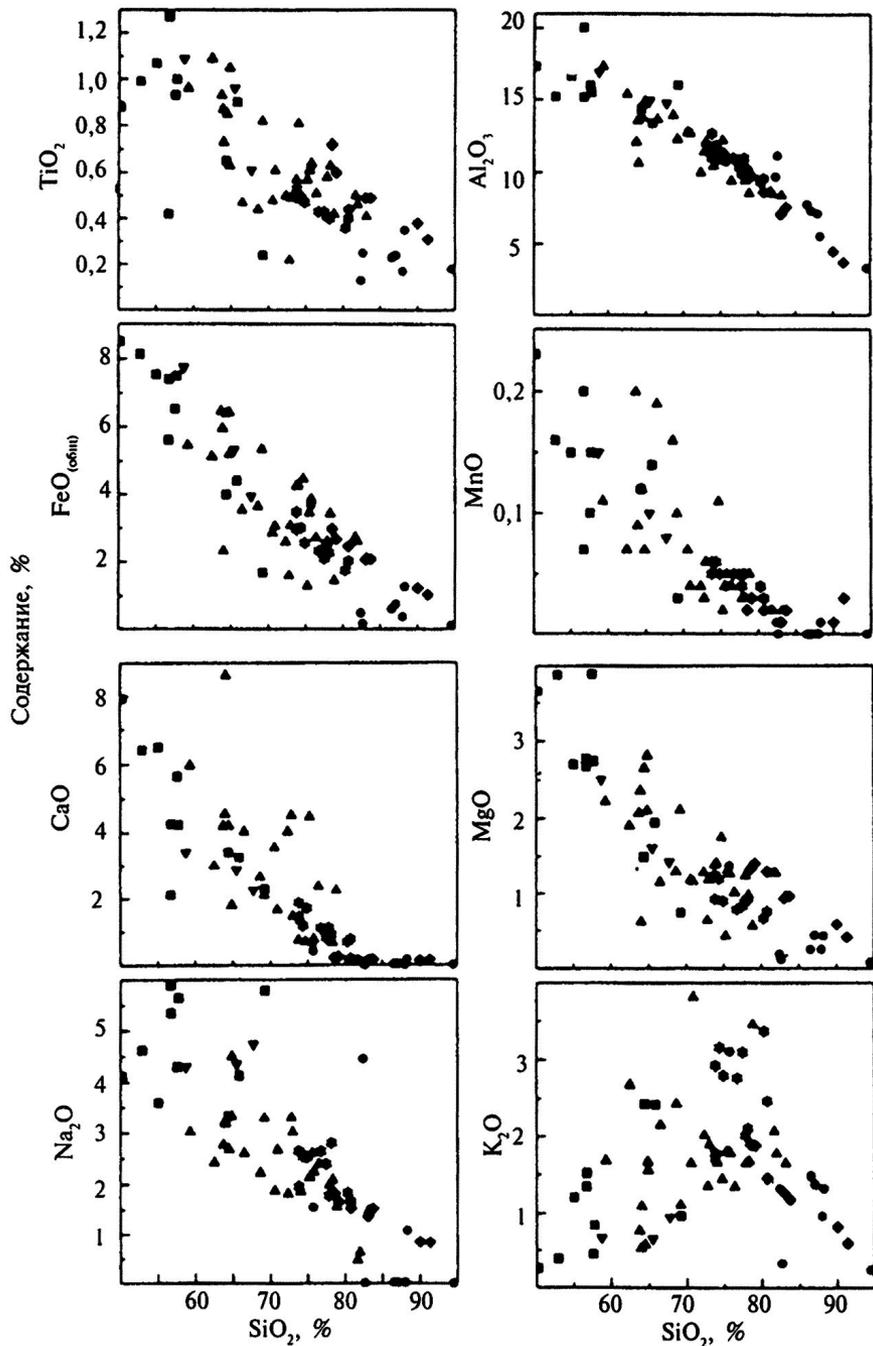


Рис. 3.10. Вариационные диаграммы для терригенных отложений

Двойные вариационные диаграммы (Харкера) отражают поступление в осадок различных по петрохимическим характеристикам обломков.

Также на них выявляются тенденции изменения минералогической зрелости породы, т.е. увеличение содержания кварца.

Следует отметить, что генетически родственные осадочные породы будут иметь сходные тренды, а чужеродные – существенно различаться.

Для изучения хемогенных и органогенных отложений, к которым относятся преимущественно карбонатные, кремнистые и фосфатные породы используется методика, основанная на многомерной **корреляции** редких и рассеянных элементов, которые подразделяются на две группы:

- **типоморфные элементы (Ti, Zr, Mn, Sr, Ba)** - дают представления о физико-химических особенностях обстановок накопления;
- **элементы-примеси (Ni, Co, Cr, V, Cu, Sc, Zn, Pb, Sn, Be, Y, U и др.)** – характеризуют петрогенетический характер питающих провинций, участвовавших в формировании хемоорганогенных толщ.

Таблица 3.3

Типичные элементы пород

Тип пород	Элементы
Ультраосновные	Ni, Cr, Co, Mg, Fe, Mn, Pd, Pt
Основные	V, Cu, Sc, Sb, Ag, Zn, Nb, Y
Средние	Ti, Br, P, Sr, As, Cd
Кислые	Sn, Pb, Zn, Be, Ba, Mo, U, W, F, Cl, Li, Rb, Th, Ta

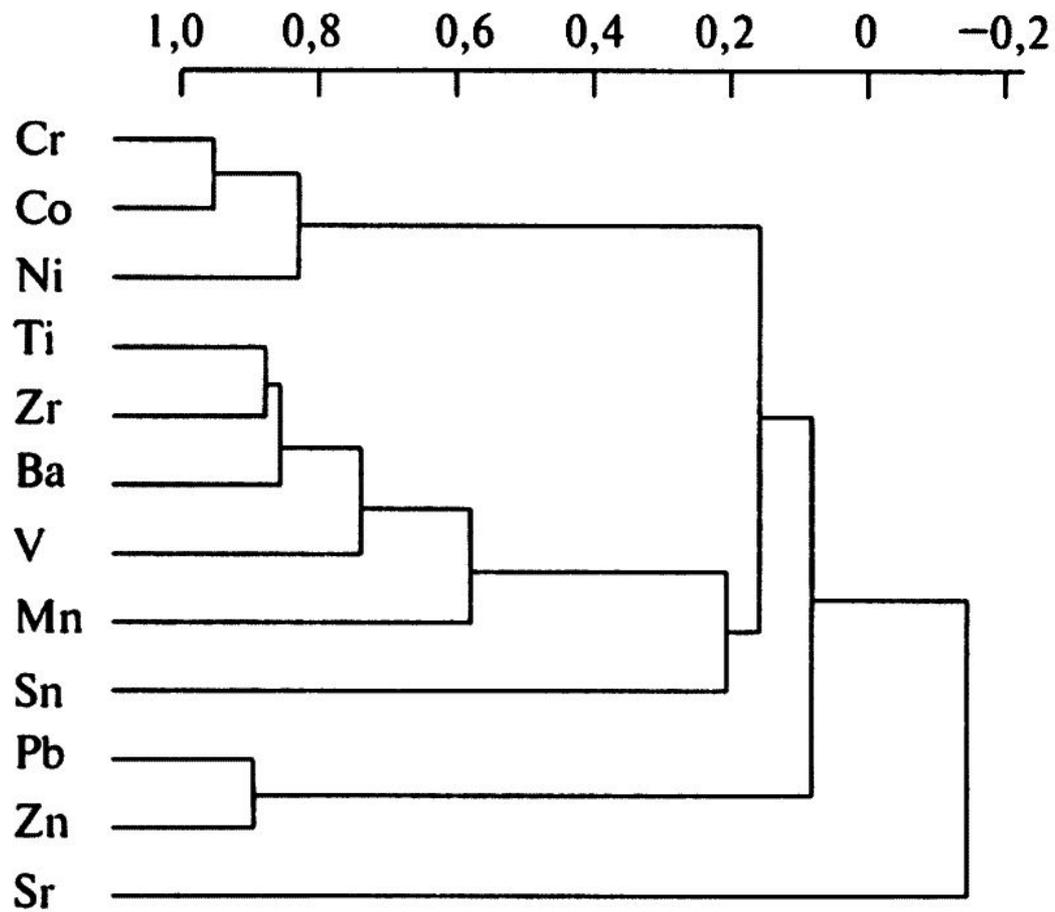


Рис. 3.13. Дендрограмма кластер-анализа *R*-типа для карбонатных отложений иркутской свиты (Восточный Саян) по результатам спектрального и рентгенофлуоресцентного анализов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геохимические исследования осадочных пород позволяют решать следующие задачи:

- 1. Определять источники сноса, петрогенетический характер питающих провинций, условия и геодинамические обстановки формирования осадков;**
- 2. Проводить классификацию осадков и осадочных пород;**
- 3. Реконструировать обстановки и условия осадконакопления, а также последующие преобразования пород.**