

Лекция 9. Принципы поведения химических элементов в процессах выветривания и осадкообразования

1. Осадочные горные породы являются главным типом вещества земной коры, формирующегося на поверхности Земли в пределах биосферы; по данным А.Б.Ронова и др. (1990) в настоящее время они составляют приблизительно $2.29 \cdot 10^{24}$ г ($\sim 8\%$ 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 современном строении земной коры основная масса осадочных пород сосредоточена в пределах континентального блока— $2.2 \cdot 10^{24}$ г; в составе пород океанической коры на осадки приходится $0.17 \cdot 10^{24}$ г.
3. Геохимическая структура осадочной толщи (гольдшмидтовская классификация осадочных образований) 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 биосферы.

Распространенность горных пород осадочной оболочки континентов и океанов (Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990)

Породы осадочной оболочки континентов	Распростра- ненность, об.%	Отложения осадочной оболочки океанов	Распростра- ненность, об.%
Пески и песчаники	27,4	Песчано-глинистые	19,6
Глины и глинистые сланцы	51,0	Глинистые Карбонато-глинистые	33,3 10,0
Карбонаты	18,5	Карбонатные	29,7
Кремнистые	1,8	Кремнистые	6,9
Соли, гипсы, ангидриды	1,3	Соли, гипсы, ангидриды	0,3
Всего:	100,0	Всего:	100,0
Масса	$2,12 \cdot 10^{24}$ г	Масса	$0,17 \cdot 10^{24}$ г

Масса (10^{24} г) и средний химический состав (вес.%) осадочных пород земной коры (Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990)

Компо- нент	Кора континентального блока				Океаническая кора			
	Пески и песчаники	Глины и глинистые сланцы	Карбона- ты	Эвапори- ты	Песчано- глинистые отложения	Глинистые отложения	Карбонат ные отло- жения	Кремнис- тые отло- жения
SiO ₂	50,44	52,85	55,56	55,28	50,56	49,47	50,53	67,48
Al ₂ O ₃	15,39	15,37	17,08	16,94	15,07	15,21	15,07	15,65
Fe ₂ O ₃	3,90	4,08	3,37	3,43	1,74	3,59	1,80	1,73
FeO	8,32	6,19	5,15	5,29	8,88	8,77	8,88	2,52
MgO	6,52	5,81	4,84	4,94	7,59	7,30	7,58	1,81
CaO	10,04	7,54	8,43	8,42	11,81	8,47	11,70	2,92
Na ₂ O	2,53	3,35	3,04	3,05	2,43	3,10	2,45	3,62
K ₂ O	0,91	2,15	1,37	1,40	0,190	1,03	0,217	3,92
TiO ₂	1,54	1,87	0,81	0,886	1,41	2,49	1,45	0,457
MnO	0,202	0,160	0,157	0,158	0,18	0,17	0,18	0,057
P ₂ O ₅	0,210	0,435	0,196	0,209	0,14	0,40	0,148	0,139
Сорг								
CO ₂	10,04	7,54	8,43	8,42	11,81	8,47	11,70	2,92
SO ₃	2,53	3,35	3,04	3,05	2,43	3,10	2,45	3,62
S	0,91	2,15	1,37	1,40	0,190	1,03	0,217	3,92
F	1,54	1,87	0,81	0,886	1,41	2,49	1,45	0,457
Cl	0,202	0,160	0,157	0,158	0,18	0,17	0,18	0,057
H ₂ O	0,210	0,435	0,196	0,209	0,14	0,40	0,148	0,139
M	1,2	2,1	2,52	2,22	1,050	2,5	1,225	2,700

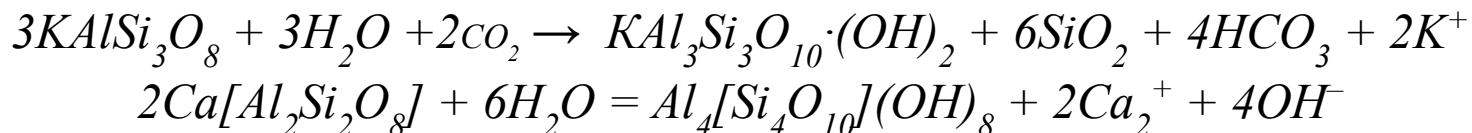
Основные типы реакций химического выветривания

- Основные типы реакций химического выветривания в зоне гипергенеза: гидратация и гидролиз, карбонатизация, окисление, конгруэнтное и инконгруэнтное растворение.
- Распределение химических элементов по типам осадочных образований формируется, прежде всего, в процессах окислительного выветривания в ходе формирования кор выветривания и почв на континентах; итогом этого распределения является структура речного стока, в балансе которого для подавляющего большинства химических элементов преобладает твердая составляющая.

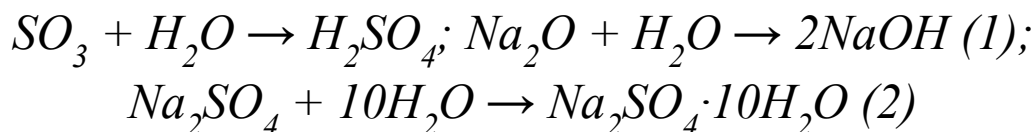
Реакции выветривания

- **Гидролиз** обменная реакция между водой и минеральным видом в присутствии катализатора CO_2 . Ион водорода вытесняет из первичных минералов (полевых шпатов, слюд и др.) катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.)

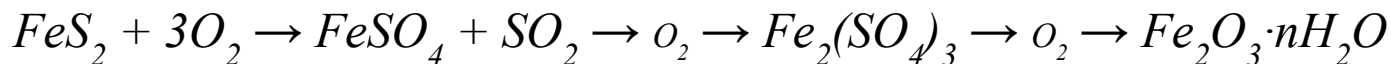
Гидролиз калиевого полевого шпата с образованием мусковита и каолинита:



- **Гидратация** – процесс присоединения молекул воды к молекулам, ионам или коллоидным частицам:



- **Окисление** – процесс соединения элементов в минералах и породах с кислородом.



- **Восстановление** – процесс противоположный окислению, протекает в зонах, где отсутствует свободный кислород.

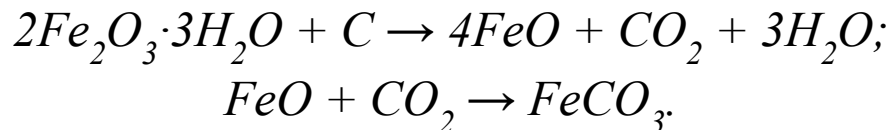


Схема классификации миграции главных элементов литосферы
в гипергенных процессах, по В.М. Гольдшмидту

Способы миграции	Природные образования	Ведущий элемент
Элементы не участвующие или почти не участвующие в явлениях химического переноса, т.е. остающиеся на месте (резюда-ты)	Элювиальные отложения, россыпи и другие продукты, могущие быть перенесенными только механически	<i>Si</i>
Концентрация элементов гидролиза (гидролизаты). Выпадение элементов в результате недостаточной кислотности раствора	Образование глинистых минералов, бокситов	<i>Al</i>
Концентрация элементов в результате окисления (оксидаты): $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	Отложения бурых железняков и марганцевых руд (пирролюзит и вад)	<i>Fe, Mn</i>
Осаждение элементов карбонатным ионом в виде углекислых солей (карбонаты)	Отложение известняков, доломитов, магнезитов, олигонитов	<i>Ca, Mg</i>
Концентрация элементов путем испарения, осаждения их растворов (эвапориты)	Испарение водных растворов в замкнутых водоемах, образование соляных месторождений	<i>Na, Mg, K</i>

Геохимическая классификация осадочных образований В. М. Гольдшмидта

Типы осадочных образований	Ведущие элементы	Элементы-спутники
Остаточные	Si	Au, Ti, Zr, Sn
Гидролизаты	(Si), Al, (K), (Mg)	Ti, Zr, Ga, Be, Nb, Sc, Y, TR
Окисленные (оксидаты)	Fe, Mn	P, As, V, Mo, Ni, Co, Cu
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

Основные глобально значимые потоки осадочного материала в бассейны седиментации (Лисицын, 1974):

- Речной сток $21.73 \cdot 10^{15}$ г / год (78.1 %), эоловое поступление $\sim 1.6 \cdot 10^{15}$ г / год (5.7 %), ледовый сток $1.50 \cdot 10^{15}$ г / год (5.4 %), абразия берегов $\sim 0.5 \cdot 10^{15}$ г / год (1.8 %), вулканогенный материал $(2-3) \cdot 10^{15}$ г / год (9.0 %); к этим цифрам теперь надо добавить подводную разгрузку 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, но их доля в осадочном материале в целом исчезающе мала - в бассейны седиментации поступает усредненный материал, общий состав которого должен отвечать среднему химическому составу питающих провинций.

Соотношения между твердым и растворимым стоком химических элементов для бассейнов рек Северо- Востока России

Реки	S тыс. км ²	Модули стока		φ=q _{больш.} /q _{меньш.} - показатель преобладания							
		q _{тв.} т/км ² /ГОД	q _{раств.} т/км ² /ГОД	B	F	Zn	Ag	Mn	Pb	Cu	Ni
Колыма	361	<u>19,4</u>	10,1	1,9	<u>3,8</u>	<u>48</u>	<u>55</u>	<u>64</u>	<u>482</u>	<u>667</u>	<u>960</u>
Яна	217	<u>13,7</u>	4,4	1,2	<u>6,1</u>	<u>78</u>	<u>87</u>	<u>104</u>	<u>761</u>	<u>1040</u>	<u>1560</u>
Индигирка	305	<u>36,6</u>	5,4	<u>1,8</u>	<u>13,5</u>	<u>170</u>	<u>194</u>	<u>226</u>	<u>1700</u>	<u>2260</u>	<u>3400</u>
Лена	2430	6,8	24,7	14	1,8	<u>6,9</u>	<u>7,9</u>	<u>9,2</u>	<u>69</u>	<u>92</u>	<u>138</u>
Витим	186	<u>9,1</u>	6,6	2,8	<u>2,8</u>	<u>34</u>	<u>39</u>	<u>46</u>	<u>345</u>	<u>460</u>	<u>693</u>
Амур	1630	<u>18,0</u>	11,5	2,4	<u>3,1</u>	<u>39</u>	<u>45</u>	<u>52</u>	<u>393</u>	<u>522</u>	<u>786</u>
Бурея	67	<u>12,1</u>	21,1	6,7	<u>1,1</u>	<u>14</u>	<u>16</u>	<u>19</u>	<u>144</u>	<u>191</u>	<u>287</u>
Камчатка	56	48,0	35,6	2,8	<u>2,7</u>	<u>34</u>	<u>38</u>	<u>45</u>	<u>338</u>	<u>450</u>	<u>675</u>
K _x = m _x · 100/ аС _x -коэффициент водной миграции				3,8	0,5	0,04	0,035	0,03	0,004	0,003	0,002

Примечание к таблице: **21,1** преобладает растворимый сток, 18,0 преобладает твердый сток.

Интенсивность и ряды миграции элементов в кислородных водах биосферы

$$K_x = \frac{M_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$

где m_x – содержание элемента в воде, г/л; a – общая минерализация воды, г/л; n_x – содержание элемента в горных породах, дренируемых данными водами, %.

Интенсивность миграции	Коэффициент водной миграции	Состав ряда в порядке убывания кларков земной коры*
Очень сильная	$n \cdot 10 \div n \cdot 100$	S, Cl, B, Br, I
Сильная	$n \div n \cdot 10$	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se
Средняя	$0, n \div n$	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu , Li, Co , Cs, As, Tl, Ra
Слабая и очень слабая	$0, 0n$ и менее	Al, Fe, Ti, Zr, Th, Be, Sn, Pt и др.

*жирным шрифтом показаны элементы с высокой контрастной способностью

Коэффициенты водной миграции некоторых химических элементов

Активные водные мигранты		Слабо подвижные и инертные мигранты	Элементы с контрастной миграционной способностью $K_x > 1$	
$K_x = \frac{n \cdot 10}{n \cdot 10 + 0}$	$K_x = n$	$K_x = 0,1 - 0,01$ и менее	Подвижные и слабоподвижные в окислительной среде и инертные в восстановительной	Подвижные и слабоподвижные в восстановительной среде и инертные в окислительной
Cl, S, B, Br, I	F, Sr	Ba, Rb, Li, P, Al, Sn, Sb, As, Al, Ti, Zr, Cr, TR, Nb, Ta, W, Bi, Be, Au, Pt, Th и др.	Мигрируют только в кислых водах: Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Hg, Ag Мигрируют как в кислых, так и в щелочных водах: U, Mo, Se	Fe, Mn, Co

Основные классы водной миграции химических элементов (по А.И. Перельману)

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановительно-глеевая	восстановительно-глеевая сероводородная
Сильнокислые: pH < 4	Сернокислый (H^+ , SO_4^{2-})	Сернокислый глеевый (H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Сернокислый сульфидный (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S)
	Солянокислый (H^+ , Cl^-)		
Кислые: pH 4–5;	Кислый (H^+)	Кислый глеевый (H^+ , Fe^{2+})	Кислый сульфидный (H^+ , H_2S)
Слабокислые: pH 5,1–6,5	Кислый кальциевый (H^+ , Ca^{2+})	(H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})	—
Нейтральные: pH 6,6–7,4	Кальциевый (Ca^{2+})	Карбонатный глеевый (Ca^{2+} , Fe^{2+})	Карбонатный сульфидный (Ca^{2+} , H_2S)
Слабощелочные, щелочные: pH 7,5–9	Кальциево-натриевый (Ca^{2+} , Na^+)	—	—
	Гипсовый (Ca^{2+} , SO_4^{2-})	Гипсовый глеевый (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	—
	Соленосный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-})	Соленосный глеевый (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Соленосный сульфидный (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2S)
Сильнощелочные: pH 9–11	Содовый (Na^+ , OH^-)	Содовый глеевый (Na^+ , OH^- , Fe^{2+})	Содовый сероводородный (Na^+ , OH^- , H_2S)

Главные типы геохимических барьеров (по Перельману, 1972)

Тип барьера	Кислородные воды			Глеевые воды		
	Кислые и слабо кислые	Нейтральные и слабо щелочные	Слабо щелочные	Кислые и слабо кислые	Нейтральные и слабо щелочные	Слабо щелочные
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		Cu, Zn, Mo		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		

Геохимические барьеры

С О С Т А В В О Д, П О С Т У П А Ю Щ И Х К Г Е О Х И М И Ч Е С К О М У Б А Р Ь Е Р У													
Физико-химические условия	К И С Л О Р О Д Н Ы Е В О Д Ы				Г Л Е Е В Ы Е В О Д Ы				С Е Р О В О Д О Р О Д Н Ы Е В О Д Ы				
Окислительно-восстановительные	I. Сильно-кислые	II. Кислые и слабокислые	III. Нейтральные и слабощелочные	IV. Сильнощелочные (содовые)	V. Сильнокислые	VI. Кислые и слабокислые	VII. Нейтральные и слабощелочные	VIII. Сильнощелочные (содовые)	IX. Сильнокислые	X. Кислые и слабокислые	XI. Нейтральные и слабощелочные	XII. Сильнощелочные (содовые)	
Щелочно-кислотные													
Границы pH в зоне гипергенеза	<3	3-6,5	6,5-8,5	>8,5	<3	3-6,5	6,5-8,5	>8,5	<3	3-6,5	6,5-8,5	>8,5	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Элементы, подвижные в водах любого состава	← Na, K, Rb, Cs, N, Cl, Br, J →												
Парагенная ассоциация	Li, Ti, F, Mg, Ca, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, In, Se, Y, Th, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Ti, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Se, Y, Th, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, As, V, Nb, Ta	Li, Ti, Mg, Ca, Sr, Zn, Se, Cr, Mo, W, U, Re	Li, F, B, Zn, Cu, Ag, Be, Al, Se, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, Re, V, Nb	Li, Ti, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Se, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	Li, Ti, F, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag, Au, Be, Al, Ga, In, Se, Y, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, P, V, Nb, Ta	Li, Ti, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Hg, Mo, W, U	Li, Ti, F, B, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Se, Ga, Y, Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Mo, W, U	Li, Ti, F, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Se, Y, Th, Ge, Sn, Zr, Th, Cr, P, As	Li, F, Ti, Mg, Ca, Sr, Ba	S, Se	Li, F, Be, B, Al, Se, Y, Th, Zr	
Запрещенная ассоциация	Sr, Ba, Ag, Au, Se, Te, Sb		Ba, Fe, Co, Ni, Pb	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Pb			Ba, Fe, Co, Ni, Pb, Ag	Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Ni, Pb	Cu, Hg, Pb, Bi, Sn, As, Sb		Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag	Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Ag	
К Л А С С Г Е О Х И М И Ч Е С К О Г О Б А Р Ь Е Р А	Кислородный А	A1 Fe	A2 Fe, Mn, Co	A3 Mn	A4 —	A5 Fe	A6 Fe, Mn, Co	A7 (Fe), Mn, Co	A8 (Mn)	A9 S, Se, (Fe)	A10 S, Se	A11 S, Se	A12 S, Se
	Сульфидный (сероводородный и др.) В	B1 Ti, Cu, Hg, Pb, Cd, Bi, Sn, As, Sb, Mo, W, U	B2 Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Sn, Cr, Mo, U	B3 Ti, Cr, Mo, U, Se, Re, V	B4 Cu, Ag, Zn, Cr, Mo, U, V, As	B5 Ti, Pb, Cd, Bi, Sn	B6 Ti, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, U	B7 Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, (Mo), (U)	B8 Ti, Cu, Zn, Cd, Hg, Mn, (Fe, Co, Ni, U)	—	—	—	—
	Глеевый С	C1 Cu, U, Mo	C2 Cu, U, Mo	C3 Cu, Cr, U, Mo, Re, Se, V	C4 Cu, Ag, Cr, Mo, U, Re, Se, V, As	C5 Cu, U, Mo	C6 Cu, U, Mo	C7 Mo, U	C8 Sn, U	C9 —	C10 —	C11 —	C12 —
	Щелочной D	D1 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Th, Cr, P, As, U	D2 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, (U)	D3 —	D4 —	D5 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Th, Cr, P, As, (U)	D6 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Be, Al, Ga, Y, Th, Cr, P, As, (U)	D7 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Mn, Co, Ni	—	D9 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb, Cd, Be, Al, Ga, Y, Th, Cr, P, As	D10 Mg, Ca, Sr, Ba	D11 —	—
	Кислый Е	—	E2 —	E3 Si, Mo	E4 (Cu), (Zn), Ag, Be, Al, Ga, Se, Y, Th, Si, (Ge), Zr, (Ti), Mo, Cr, V	—	E6 —	E7 Si, Mo	E8 (Cu), (Zn), Be, Al, Ga, Se, Y, Th, Si, Zr, (Ti), Mo	—	E10 —	E11 Si, Ge	E12 Be, Al, Ga, Se, Y, Th, Si, Ge, Zr, (Ti)
	Испарительный F	F1 Na, K, Rb, Ti, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F2 —	F3 Li, Na, K, Rb, Ti, N, B, F, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S, Zn, Mo, U, V, Se	F4 Li, Na, K, Rb, Ti, N, B, F, Cl, Br, J, Cu, Zn, Mo, U, Se, V	F5 Na, K, Rb, Ti, Cl, Mg, Ca, Sr, S, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Mo, U	F6 —	F7 Li, Na, K, Rb, Ti, N, B, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S, Zn	F8 Li, Na, K, Rb, Ti, N, B, F, Cl, Br, J, Zn	F Mg, Ca, Sr, S	F —	F11 Li, Na, K, Rb, F, Cl, Br, J, Mg, Ca, Sr, S	F12 Li, Na, K, Rb, N, B, F, Cl, Br, J
	Сорбционный G	G1 Al, Se, Ga, Si, Ge, P, V, As	G2 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, J, F, S, P, V, Mo, As	G3 Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, Zn, (Cl, Br, J, F, B, S, P, V, Mo, As)	G4 Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, (Cl, Br, J, B, F, S, P, V, Mo, As)	G5 Al, Se, Ga, Si, Ge, P, V, As	G6 Si, Ba, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu, U, Cl, Br, J, F, S, P, Fe, Mn	G7 Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, Zn, (Cl, Br, J, F, B, S, P)	G8 Li, Na, K, Rb, Cs, Ti, (Cl, Br, J, B, F, S, P)	G9 Al, Se, Ga, Si, Ge, P, V, As	G10 Sr, Ba, (Cl, Br, J, F, B, S, P)	G11 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, J, F, B, S, P)	G12 Li, Na, K, Rb, Cs, (Cl, Br, J, F, B, P)
	Термодинамический Н	H1 —	H2 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni	H3 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb	H4 Zn, (Cu), (U)	H5 —	H6 Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Zn, Pb, Co, Ni, Fe	H7 (Li), Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Mn	H8 Zn, (Cu), (U)	H9 —	H10 Mg, Ca, Sr, Ba	H11 Mg, Ca, Sr, Ba	H12 —

Стадии осадкообразования(по Н.М.Страхову)

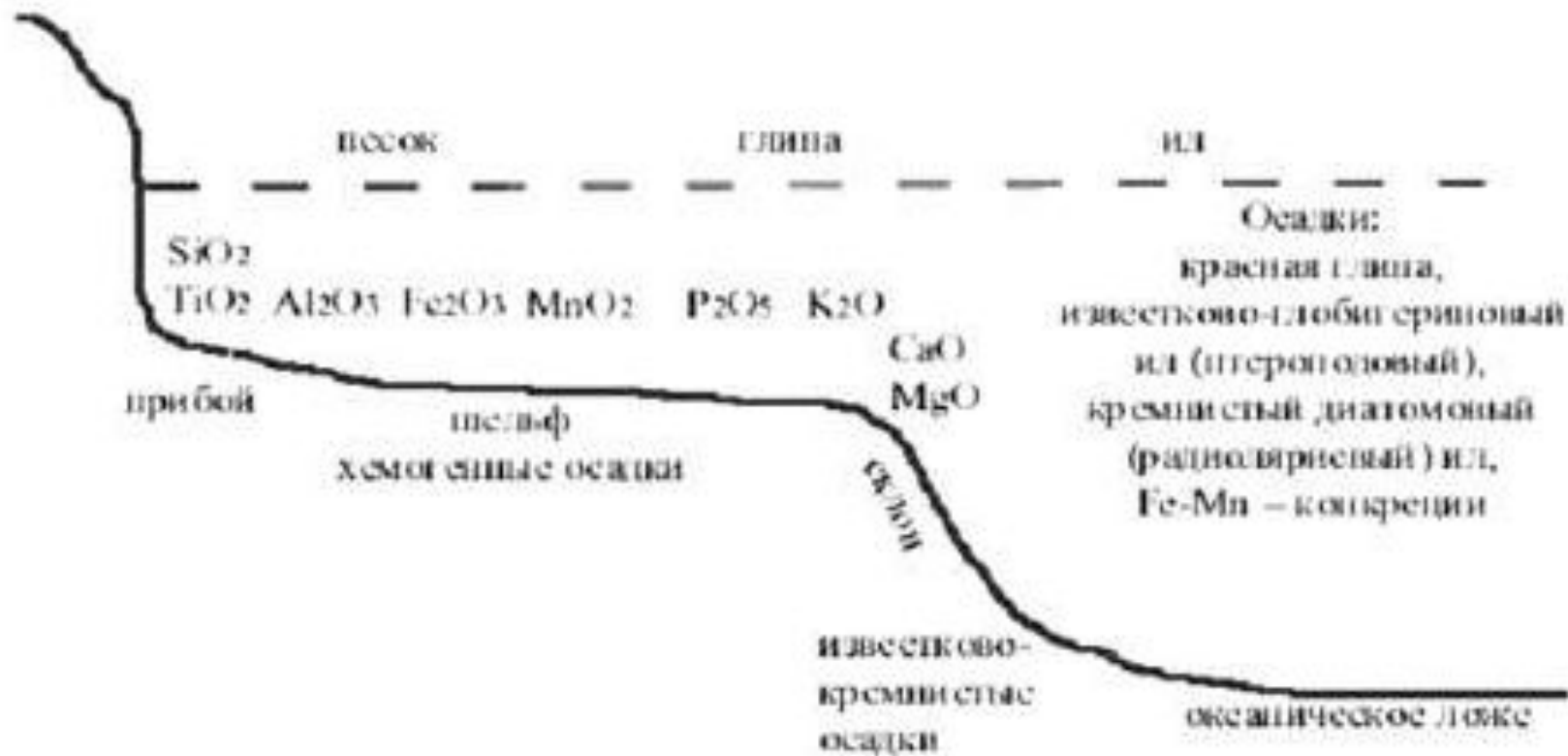
Стадия седиментогенеза	Этап 1	Мобилизация веществ в коре выветривания
	Этап 2	Перенос веществ и осадкообразование на водосборных площадях
	Этап 3	Осадкообразование в конечных водоемах стока
Стадия диагенеза	Этап 1	Окислительное минералообразование в группе малоустойчивых компонентов осадка
	Этап 2	Восстановительное минералообразование в той же группе
	Этап 3	Перераспределение аутигенных минералов и возникновение стяжений; локальное уплотнение осадков
Стадия катагенеза		Региональная литификация пород под действием усиливающегося давления; частичное преобразование устойчивых компонентов породы.
Стадия протометаморфизма		Глубокое минералогическое преобразование вещества осадочных пород, их структуры и текстуры под влиянием главным образом температуры

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 E_h , pH и активности растворенной CO_2 , что ведет к изменению условий растворимости и реакциям растворения-переотложения, сопровождающимся в том числе обменом между иловой и наддонной водой и некоторому изменению состава формирующихся осадков.

Профиль бассейна осадконакопления и распределение аккумуляций основных оксидов по отношению к береговой линии

(7)



Осадочная дифференциация в бассейнах седиментации

- 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, по оценке А. П. Лисицына, 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 практически геохимически независимыми.

Пути и механизмы отложения химических элементов в бассейнах седиментации

- Пути и механизмы отложения химических элементов в бассейнах седиментации определяются стабильностью их собственных твердых фаз (породообразующих и второстепенных минералов осадков и осадочных пород) и соосаждением на этой минеральной матрице элементов, не образующих в условиях седиментации собственных фаз; механизмы соосаждения разнообразны: и физическая адсорбция, и хемосорбция, изоморфное соосаждение, и ионный обмен с структурными компонентами аутигенных минералов или компонентами их обменных комплексов; наибольший вклад в такие процессы вносит взаимодействие с водными растворами глинистых минералов, а также гидроокислов Fe, Mn, биогенного фосфата, органического вещества. Весь этот комплекс факторов приводит к достаточно хорошо установленным эмпирическим закономерностям распределения химических элементов по главным типам осадочных пород.

Формирование локальных концентраций х.э. при выветривании

- В ходе выветривания, переноса в бассейны седиментации и осадконакопления в целом условия для формирования локальных (рудных) концентраций химических элементов реализуются относительно редко; в качестве известных типов месторождений можно назвать 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 P, халькофильных и других элементов необходимо постседиментационное перераспределение и, вероятно, проявление дополнительных локальных источников (например, подводной гидротермальной деятельности).

Постседиментационное перераспределение Х.Э.

- 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 породообразующих 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 (прежде всего, сосуществование окисленных аутигенных минералов и биогенного органического вещества), возможность фильтрации водных растворов в пористой среде осадков и осадочных пород.
- В масштабах осадочной оболочки такое перераспределение не может быть значительным и не приводит к значимому 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, концентрации элементов, представляющие промышленный интерес.

Скорость круговорота вещества осадочной оболочки

- Распределение удельной массы осадочных пород (массы на единицу времени) в зависимости от геологического возраста не только иллюстрирует главную идею геологической истории осадочной оболочки (осадочные породы образуются и вслед за этим вовлекаются в процессы разрушения - повторной эрозии и метаморфизма), но и позволяет оценить скорость круговорота вещества осадочной оболочки; 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. Такой темп осадочного круговорота свидетельствует о том, что 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.

Средний химический состав 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, за исключением так называемых <избыточных летучих> (H_2O , CO_2 , S, Cl, Br, I, V), должен быть равным среднему составу пород магматических. Эта формулировка соответствует классическому пониманию принципа геохимического баланса процессов осадкообразования Кларка-Гольдшмидта-Виноградова.
- Удивительным делом этот принцип резко нарушается огромным избытком в составе осадочных пород не только CO_2 , но и связанного с углекислотой в форме карбоната Ca. Этот избыток Ca требует либо специфического дополнительного к эрозии континентов источника Ca, либо потери осадочной оболочкой в ходе геологической истории всех других типов отложений, кроме карбонатных. Ни тот, ни другой путь обогащения осадочной оболочки Ca не вытекает из данных геологии, и проблема баланса Ca остается на сегодня нерешенной.
- 3. Геохимическая структура осадочной толщи (гольдшмидтовская классификация осадочных образований) 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 биосферы

Элементы баланса вещества осадочной оболочки (Ярошевский, 1997)

Компонент	Средний состав осадочных пород осадочной оболочки		Средний состав питающих провинций	Средний состав континентальной коры
	континентов	океанов		
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		3,68
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	0,557
MnO	0,108	0,264	0,146	0,086
P ₂ O ₅	0,156	0,200	1,47	0,141
Сорг	0,57	0,11		0,05
CO ₂	8,52	14,8	12,0	0,90
SO ₃	0,256	0,355		0,105
S	0,254	0,038		0,066
F	0,047	0,052		0,053
Cl	0,635	0,141		0,022
H ₂ O	3,40	6,13		1,17
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Лекция 10. Геохимия метаморфических процессов

1. Метаморфические горные породы являются главным типом вещества кристаллической части земной коры; по данным А.Б.Ронова и др. (1990) на площади щитов континентов они составляют 51,5 %, на их долю приходится более половины массы земной коры, они должны они должны быть основным типом вещества нижней части континентальной коры (гранулит-базитовой оболочки) и постоянно встречаются среди представителей пород базальтового слоя океанов, хотя для двух последних структурных компонентов земной коры, реальная распространенность метаморфических пород пока остается не известной.

2. Для метаморфических пород верхней части континентальной коры характерно стратифицированное строение, указывающее на то, что в главной своей массе они являются продуктом метаморфизма пород осадочной оболочки. Среди метаморфических пород преобладают гнейсы и кристаллические сланцы, достаточно широко распространены амфиболиты, которые, по-видимому, в основном образовались за счет изменения вулканических пород, входящих в структуру осадочной оболочки прошлого; удивительным фактом является низкая распространенность карбонатных пород в составе метаморфических толщ.

Распространенность метаморфических пород гранитно-метаморфической оболочки континентов (Ронов, Ярошевский, Мигдисов, 1990)

Породы осадочной оболочки континентов	Распростра- ненность, об.%
Метапесчаники	7,8
Парагнейсы и кристаллические сланцы	75,7
Карбонаты	3,1
Железистые породы	1,8
Амфиболиты и другие метаморфизованные основные эффузивы	8,3
Метаморфизованные кислые эффузивы	4,6
Всего:	100,0
Масса	4250*10²¹ г

Химический состав метаморфических пород

- Химический состав метаморфических пород хорошо сопоставим с составом исходных для них пород; на различного рода химических диаграммах поля точек метаморфических пород не выходят за пределы полей пород вулканогенно-осадочных.
- Эти данные являются основанием в качестве главного принципа поведения распространенных (породообразующих) химических элементов в процессе метаморфизма сформулировать положение об изохимическом характере преобразования горных пород при повышении температуры и давления в глубинных зонах земной коры.
- Этот принцип определенно не касается поведения летучих компонентов (H_2O , CO_2 , S, Cl, Br, I, B); распространение его на поведение химических элементов, находящихся в малых концентрациях, не очевидно и остается настоящим временем неисследованной проблемой.

Масса (10^{24} г) и средний химический состав (вес.%) метаморфических пород
гранитно-метаморфической оболочки континентов (Ронов, Ярошевский,
Мигдисов, 1990)

Компо- нент	Мета- песчаники	Парагнейсы и кристаллич. сланцы	Карбонаты	Железистые породы	Амфиболиты и другие основ- ные породы	Метаморфиз. кислые эффузивы
SiO ₂	72,82	63,32	13,82	51,06	52,05	67,68
Al ₂ O ₃	10,12	15,45	1,82	5,73	14,22	14,31
Fe ₂ O ₃	1,90	1,54	0,86	21,05	2,59	1,24
FeO	3,44	4,32	1,24	12,13	8,12	3,75
MgO	2,21	3,00	13,49	3,01	7,13	1,82
CaO	2,49	3,83	31,80	2,96	9,36	2,66
Na ₂ O	2,09	2,69	0,25	1,30	2,47	3,11
K ₂ O	2,37	2,49	0,41	0,49	0,84	2,77
TiO ₂	0,491	0,580	0,080	0,300	0,88	0,51
MnO	0,071	0,095	0,29	0,098	0,174	0,076
P ₂ O ₅	0,132	0,125	0,31	0,108	0,242	0,116
Сорг	0,02	0,13	0,01	0,08		
CO ₂	1,17	0,80	31,92	0,62	0,28	0,26
SO ₃	0,040	0,130	0,180	0,190	0,010	0,090
S	0,037	0,050	0,157		0,097	
F	0,030	0,065	0,047	0,016	0,053	0,050
Cl	0,025	0,022	0,030	0,05	0,030	0,010
H ₂ O	1,31	1,42	1,39	0,83	1,53	1,57
Масса	0,31	3,25	0,12	0,04	0,35	0,18

**Сопоставление среднего химического состава метаморфических пород
и вулканогенно-осадочных пород складчатых зон континентов
(Ронов и др., 1990)**

Компонент	Вулканогенно- осадочные породы	Вулканогенно- осадочные породы (пересчет)	Метаморфические породы
SiO ₂	56,79	62,20	61,97
Al ₂ O ₃	14,04	15,25	14,49
Fe ₂ O ₃	2,48	2,80	1,76
FeO	3,62	3,77	4,54
MgO	2,97	3,23	3,54
CaO	7,39	3,97	4,94
Na ₂ O	1,99	2,15	2,57
K ₂ O	2,31	2,48	2,29
TiO ₂	0,698	0,756	0,583
MnO	0,137	0,143	0,11
P ₂ O ₅	0,155	0,167	0,14
CO ₂	4,35	1,65	1,65
H ₂ O	2,52	1,42	1,42
Сумма	100,00	100,00	100,00

Перераспределение химических элементов в метаморфическом процессе

- Очевидная подвижность летучих компонентов в ходе метаморфизма, их поведение как вполне подвижных компонент (по Д.С. Коржинскому) является основанием двух геохимических значимых положений: во первых процесс метаморфизма нужно считать протекающим в системе породы-флюид; во вторых, есть основания предполагать, что по крайней мере, для некоторых компонентов перераспределение и даже вынос на поверхность в метаморфическом флюиде может иметь глобальное значение.
- Масштабы перераспределения химических элементов в процессе метаморфизма в настоящее время остаются совершенно не изученными; можно только указать следующее. Во первых, по отношению к главным нелетучим элементам метаморфизм происходит в закрытой системе без признаков значимого перераспределения; это положение входит в определение метаморфических процессов в отличие от метасоматических. Во-вторых, вынос вполне подвижных летучих вносит заметный вклад в содержание этих элементов в метаморфических породах. В третьих, можно указать на признаки локального перераспределения некоторых второстепенных элементов (например меди) в ходе метаморфизма низких ступеней, но эти перераспределения не сопровождаются глобальным выносом или привносом в массы пород, подвергающихся метаморфизму (возможно исключением является ртуть). В-четвертых, систематически более низкие содержания урана в глубоко метаморфизованных породах (гранулитовых комплексах), по видимому, указывают на вынос этого элемента при высоких температурах метаморфического процесса.

Перераспределение химических элементов в метаморфическом процессе

- Данные по изотопному составу кислорода метаморфических пород в сопоставлении с изотопным составом этого элемента в породах осадочных приводят к выводу о значимом температурно-зависимом перераспределении изотопов кислорода в ходе метаморфизма между твердыми фазами и неким внешним по отношению к породам резервуаром, который не может быть ничем иным, как только резервуаром подвижной кислородсодержащей (водной) фазой. Из этих данных вытекает важнейшее ограничение на соотношение масс пород и флюидной фазы при метаморфизме – оно должно быть существенно сдвинуто в пользу флюида. Такое заключение является парадоксальным: нет никаких, в том числе геологических признаков вовлечения в процесс метаморфизма столь огромных масс подвижной фазы.
- Фундаментальным преобразованием пород в ходе метаморфизма является их перекристаллизация и формирование минеральных парагенезисов и составов сосуществующих минералов в зависимости от условий метаморфизма (Т, Р, химических потенциалов вполне подвижных компонентов). Закономерности изменения минеральных ассоциаций явились основанием концепции минеральных фаций метаморфических пород, выдвинутой П. Эскола в 1921 г и расширенной Д.С. Коржинским. К настоящему времени накоплен огромный систематический материал эмпирических данных о минералогии метаморфических пород и экспериментальных данных о термодинамике минеральных равновесий, который позволил разработать систему геотермометров, геобарометров и критериев оценки активности H_2O , CO_2 , Cl , F , O_2 и на этой основе привязать систему минеральных фаций к шкалам значений соответствующих термодинамических параметров.

Фации метаморфизма

Тип метаморфизма	Фации метаморфизма	Давление (Мпа)	Температурный интервал (°C)	Примеры пород
Метаморфизм погружения	Цеолитовая	<(200-500)	<(200-300)	Метаграувакки, метавулканиды
	Пренит-пумпелиитовая	200-500	200-300	
	Лавсонит-глаукафановая	400-800	300-400	Глаукофановые сланцы
	Эклогитовая	>800	>(400-700)	Эклогиты
Контактовый метаморфизм	Альбит-эпидотовых роговиков	-	250-500	Роговики контактовые, скарны
	Амфиболовых роговиков		450-670	
	Пироксеновых роговиков		630-800	
	Санидиновая		>(720-800)	
Региональный метаморфизм	Зеленых сланцев	200-900	300-600	
	Эпидот-амфиболитовая		500-650	
	Амфиболитовая		550-800	
	Гранулитовая		>(700-800)	
	Кианитовые сланцы, Эклогитовая	>900	500-700	

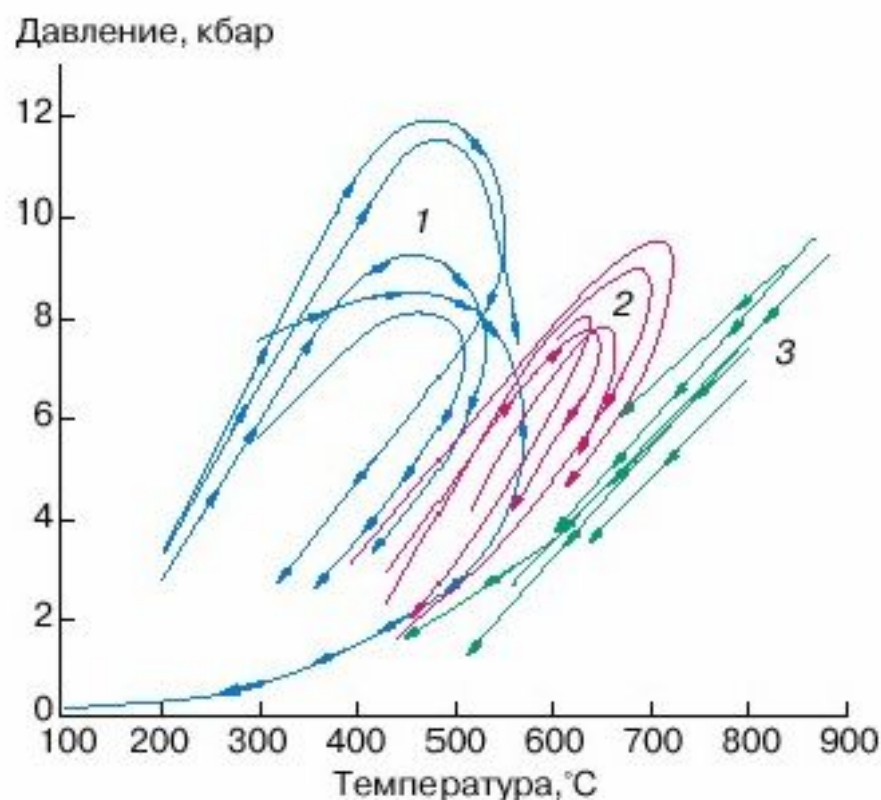


Рис. 19-13. Изменение температуры и давления при метаморфизме некоторых вулканогенно-осадочных комплексов (РТ- тренды эволюции метаморфизма), сформированных на континентальных окраинах и островных дугах (1 - пунктирные петли), в складчатых областях (2 - петли, нарисованные сплошными линиями) и в континентальных плитах (3 - сплошные прямые). Стрелки показывают направление изменения РТ-параметров. Видно, что в гранулитовых комплексах (3), развитых преимущественно на континентах, отсутствуют прогрессивные ветви, т.е. в минеральных ассоциациях не сохранились сведения о возрастании РТ-параметров метаморфизма. Это значит, что при высокой температуре скорости диффузии компонентов в минералах настолько велики, что следы более ранних процессов бесследно исчезают.

Основные принципы физико-химической динамики поведения химических элементов в процессе метаморфизма:

- Во первых, практическая закрытость системы метаморфизма по отношению к породообразующим элементам и низкая растворимость во флюидной фазе свидетельствует о невысоком отношении массы флюида к массе горных пород в ходе обычного метаморфизма (как в этом случае решить проблему баланса изотопов кислорода остается полностью не ясным). Появление условий, способствующих движению флюида в локальной обстановке ведет к смене процесса метаморфизма процессом, который надо уже относить к метасоматическому.
- Во-вторых, геологически естественным ограничением метаморфизма при высоких температурах является начало плавления пород, которое приводит к формированию гранитных систем. Такой процесс требует существенного массообмена между остаточными твердыми фазами и возникающими расплавами (область мигматизации) и создает условия для перераспределения в пространстве гранитоидного и остаточного материала.
- В третьих, о том, что такое перераспределение имеет глобальное значение, свидетельствует геологическая структура земной коры в областях широкого распространения гранитоидов и значительно более кислый по сравнению со средним составом коры химический состав верхней части континентальной коры, в строении которой гранитоиды занимают принципиальную позицию, являясь ее типоморфным веществом.