

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра минералогии и литологии**

А.И. БАХТИН, А.Г. НИКОЛАЕВ, А.Н. КОЛЬЧУГИН, В.П. МОРОЗОВ

ГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА
Учебное пособие
по дисциплине «Общая геохимия»

**КАЗАНЬ
2025**

УДК 550.4

ББК 26.30

Б30

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии
Института геологии и нефтегазовых технологий
Казанского (Приволжского) федерального университета
(протокол № 8 от 17 апреля 2025 г.)*

Рецензенты:

кан. геол.-мин. наук Геологический институт СО РАН **Е.В. Кислов**;
зав. лаб. Институт «ТатНИПИнефть» **А.Н. Мингазутдинов**

А.И. Бахтин

Б30 Геохимия литогенеза: учебное пособие / А.И. Бахтин, А.Г. Николаев,
А.Н. Кольчугин, В.П. Морозов. – Казань: КФУ, 2025. – 75 с.

Учебное пособие написано для студентов – геологов, гидрогеологов, нефтяников направлений: 05.03.01 – Геология, по дисциплине «Общая геохимия» и «Литология» и предназначено для закрепления знаний о геохимических и литологических процессах, связанных с процессами литогенеза.

Пособие может быть полезно также географам, биологам и лицам, использующим термодинамические методы в своей работе.

УДК 550.4

ББК 26.30

**Бахтин А.И., Николаев А.Г., Кольчугин А.Н., Морозов В.П., 2025
КФУ, 2025**

Введение

Литогенез – это учение об образовании осадочных пород. Геохимия литогенеза изучает химический состав осадочных пород, закономерности поведения химических элементов в процессах образования этих пород, последующего их преобразования и формирования в них месторождений полезных ископаемых, а также выявляет критерии и признаки поиска этих месторождений и оказывает помощь при разработке экологически чистых технологий переработки их минерального сырья.

Формирование осадочной оболочки Земли происходит в результате комплекса экзогенных процессов, объединяемых понятием литогенез, который включает в себя следующие стадии: 1. Подготовка осадочного материала, его мобилизация (гипергенез) и накопление; 2. Перенос осадочного вещества из зон выветривания (мотогенез); 3. Седиментация материала (седиментогенез); 4. Диагенез; 5. Катагенез; 6. Метагенез. Две последние стадии иногда называют эпигенезом. В ходе всех указанных стадий происходит дифференциация вещества и формирование месторождений полезных ископаемых: песков, глин, латеритов, бокситов, руд железа, марганца, фосфора, бора, известняков, доломитов, кремнистых и соляных пород, россыпных месторождений золота, олова, циркония, тантала, ниобия, титана и других элементов, а также захоронение органического вещества (ОВ), его преобразование и формирование месторождений угля, нефти, газа, горючих сланцев, торфа.

1. Подготовка осадочного материала, его мобилизация и накопление

Гипергенез включает в себя совокупность процессов механического и химического преобразования пород и минералов под действием экзогенных факторов: свободный кислород, углекислый газ, вода и растворенные в ней вещества, колебания температуры, ветер, сила тяжести, органическое вещество и жизнедеятельность организмов. Процесс действия этих факторов называется выветриванием. Интенсивность выветривания зависит от климата, рельефа местности, химического состава пород. Различают физическое и химическое выветривание. Физическое выветривание – это механическое разрушение пород и минералов. Количественно оно всегда преобладает и наиболее интенсивно протекает в районах с сухим жарким климатом и в горных областях. Физическое выветривание не меняет химизма исходных пород и минералов за исключением того, что возрастает окисленность элементов переменной валентности. Химическое выветривание – это химическое разложение минералов выветриваемых пород и образование новых минералов и иных продуктов, устойчивых в зоне выветривания.

Устойчивость главных породообразующих минералов к химическому выветриванию различна и примерно обратна температурной последовательности их кристаллизации из магматического расплава, то есть обратна ряду Боуэна. Так, например, наиболее устойчивым минералом оказывается кварц, замыкающий ряд Боуэна. Менее устойчивы – микроклин, кислые плагиоклазы, мусковит, еще менее устойчивы – биотит, амфиболы, пироксены, основные плагиоклазы и наименее устойчив – оливин. Из других минералов более устойчивыми к выветриванию являются окислы и силикаты высокозарядных катионов и не содержащих элементов переменной валентности, а если и содержат их, то – в состоянии наивысшей валентности. Например, корунд Al_2O_3 , ру-

тил TiO_2 , касситерит SnO_2 , циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2$, кинит $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ и др. Наименее устойчивы к выветриванию являются сульфиды.

Главными реакциям химического выветривания являются: гидролиз, гидратация, карбонатизация, окисление, растворение. Эти реакции протекают в водной среде (окисление может протекать и без воды). Наиболее активными компонентами реакций гидролиза и гидратации являются ионы H^+ и OH^- , образующиеся при естественной диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Константа (K) равновесия этой реакции (в химии ее называют ионным произведением воды) составляет очень малую величину $K = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = 10^{-14}$, но она играет большую роль в химических реакциях с участием воды. В нейтральной среде используют показатель pH, который представляет собой логарифм концентрации ионов H^+ , но взятый со знаком плюс. Так, например, $\text{pH} = 5$ означает, что концентрация $[\text{H}^+]$ в воде составляет 10^{-5} , а концентрация ионов OH^- при этом оказывается равной $[\text{OH}^-] = 10^{-14 - (-\text{pH})} = 10^{-9}$. При $\text{pH} < 7$ среду называют кислой, в ней концентрация ионов H^+ преобладает над OH^- . При $\text{pH} > 7$ среду называют щелочной, в ней преобладают ионы OH^- .

Важную роль в реакциях химического выветривания и других реакциях литогенеза играют продукты диссоциации угольной кислоты H_2CO_3 , которая образуется при взаимодействии молекул воды и молекул углекислого газа CO_2 по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$. Так как величина изменения энергии Гиббса этой реакции ($\Delta_r G^\circ = + 8,40$ кДж/моль) является положительной, то реакция самопроизвольно слева направо не протекает в стандартных условиях, и кислота не должна возникать. Однако, в небольших количествах она все же образуется. Ее концентрация будет пропорциональна содержанию CO_2 в среде и ее можно вычислить для условий равновесия (т.е. при $\Delta_r G^\circ = 0$) этой реакции при данном содержании CO_2 . Возникающая кислота H_2CO_3 будет диссоциировать, порождая ионы H^+ и HCO_3^- по реакции $\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Так как величина $\Delta_r G^\circ$ этой реакции является

положительной (+ 36,26 кДж/моль), то она самопроизвольно не будет протекать слева направо, но при условиях равновесия какое-то небольшое количество ионов $[H^+]$ и $[HCO_3^-]$ все же будет образовываться и логарифм их произведения термодинамически легко вычисляется, если известна концентрация CO_2 в среде. В качестве примера, ниже приводятся результаты расчетов логарифма активности (а) угольной кислоты $lg a (H_2CO_3)$, логарифма произведения активностей образующихся ионов $[H^+]$, $[HCO_3^-]$ и величины рН (при равенстве активностей ионов H^+ и HCO_3^-) в среде с известным содержанием CO_2 .

Таблица 1.1

Зависимость рН от концентрации CO_2 в среде

Содержание CO_2 %	0,003	0,03	0,3	3	30
$Lg a (HCO_3^-)$	– 5,995	– 4,99	– 3,995	– 2,995	– 1,995
$Lg ([H^+] * [HCO_3^-])$	– 12,347	– 11,34	– 10,34	– 9,347	– 8,347
рН (при $[H^+] = [HCO_3^-]$)	6,2	5,7	5,2	4,7	4,2

Приведенные в таблице 1.1 данные показывают, что с увеличением в 10 раз концентрации CO_2 во столько же раз возрастает в среде активность угольной кислоты и в 10 раз увеличивается общая активность ионов H^+ и HCO_3^- . Второй столбец таблицы 1.1 отвечает условиям современной атмосферы Земли, а столбцы 3, 4, 5 отвечают все более древним эпохам Земли. Первичная атмосфера Земли была преимущественно азотно-углекислотной. Кислорода в ней практически не было. Он стал появляться с развитием биосферы, продуктом которой он является. Он образуется растениями в реакции биосинтеза ОВ из углекислого газа и воды под действием световой энергии Солнца.

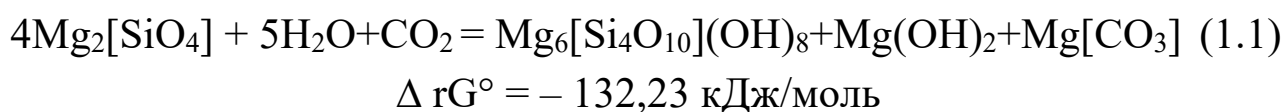
В настоящее время в воде, равновесной с атмосферой Земли общая активность ионов H^+ и HCO_3^- (Таблица 1.1) составляет $[H^+] * [HCO_3^-] = 10^{-11,347}$. Если принять активность ионов H^+ и HCO_3^- одина-

ковыми, так как в реакции диссоциации H_2CO_3 они образуются в соотношении 1:1, то вода, равновесная с земной атмосферой должна иметь $\text{pH} = 5,67$. В действительности так и получается. Дождевая вода имеет $\text{pH} = 5,5 - 6,0$, т.е. является слабокислой и в ней преобладают ионы H^+ над HCO_3^- и OH^- . Это играет важную роль в процессах химического выветривания, и прежде всего в процессах гидролиза минералов.

Гидролиз минерала – это реакция разложения минерала протонами H^+ от диссоциированных молекул воды и кислот. Протон H^+ – это голое ядро атома водорода, без электронной оболочки и поэтому его размер очень маленький. Он легко проникает в структуру минерала и стремится занять место наиболее слабого катиона. Одинокому протону H^+ это трудно сделать, но если на помощь ему придет один-два протона, то вместе они смогут вытолкнуть из структуры минерала одновалентный и даже двухвалентный катион, а самому занять его место. Протону на занятом месте очень неуютно, т.к. он очень маленький и ему приходится болтаться в большом пространстве вытолкнутого им катиона. Протон вынужден прилипнуть к одному из ближайших анионов кислорода, превратить его в гидроксильный анион OH^- и тем самым стабилизировать свое положение. В итоге, на первом шаге протон H^+ производит гидролиз (вытолкнув слабый катион), а на втором шаге совершает гидратацию. Более того, выталкиваемый катион, выйдя из структуры минерала, может соединиться с анионом OH^- (от диссоциации воды) или с анионом HCO_3^- (от диссоциации угольной кислоты). Произойдет дополнительная гидратация, а также карбонатизация. Эти процессы – гидролиз, гидротация, карбонатизация приводят к разложения исходного минерала и формированию из остаточных компонент нового минерала, а нередко и двух-трех новых минералов. Важно подчеркнуть следующее. Наличие воды и постоянное присутствие CO_2 атмосферы Земли ускоряют гидролиз и сопряженные с ним гидратацию и карбонатизацию, потому что среда оказывается кислой, вследствие растворения в воде молекул CO_2 с образованием угольной кислоты H_2CO_3 , диссоциация которой поставляет в среду дополнительные

ионы H^+ и HCO_3^- . Термодинамический расчет показывает, что вода, находящаяся в равновесии с атмосферой. Земли, становится кислой с $\text{pH} = 5,7$. С продвижением от современной в более древние эпохи с возрастающим содержанием CO_2 в атмосфере земли величина pH воды (атмосферной и океанической) последовательно уменьшалась, и она становилась более кислой и поэтому химически более агрессивной к минералам поверхности Земли. Вследствие этого химическое выветривание становилось более интенсивным.

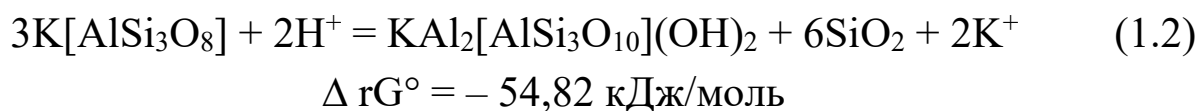
Для примера, приведем реакцию гидролиза оливина:



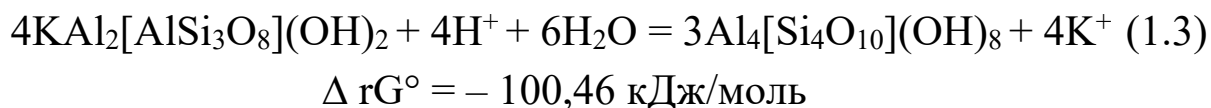
Отрицательное значение изменение энергии Гиббса (ΔrG°) этой реакции свидетельствует о том, что она в стандартных условиях поверхности Земли самопроизвольно протекает слева направо с гидролизным разложением оливина на серпентин, брусит, магнезит. Серпентин является остаточным продуктом гидролиза оливина, а брусит и магнезит являются продуктами сопряженных процессов гидратации и карбонатизации катионов Mg^{2+} , выталкиваемых из оливина при его гидролизе.

Важным фактором химического выветривания является ОВ. Живые растения в результате фотосинтеза поставляют кислород, увеличивая окислительный потенциал среды, а отмершее ОВ, разлагаясь бактериями, поставляет в среду CO_2 , CH_4 , NH_3 , органические кислоты, металл-органические соединения (С, К, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al и др.) и др. Изменяют pH , Eh среды и ее химизм в целом.

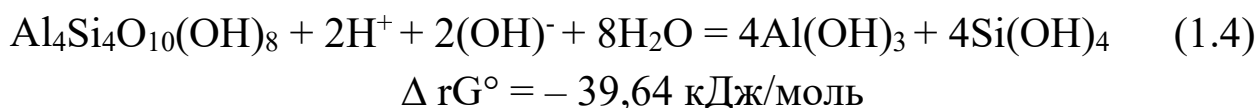
Гидролиз полевых шпатов в условиях умеренного гумидного климата приводит к образованию глинистых минералов. Например, по реакции (1.2) КПШ порождает наиболее распространенный глинистый минерал, называемый гидрослюдой и кварц.



Излишки калия в виде растворимого иона K^+ уносятся водой. В более кислой среде гидрослюда гидролизом преобразуется в другой глинистый минерал – каолинит с выносом водой ионов K^+ (реакция 1.3).



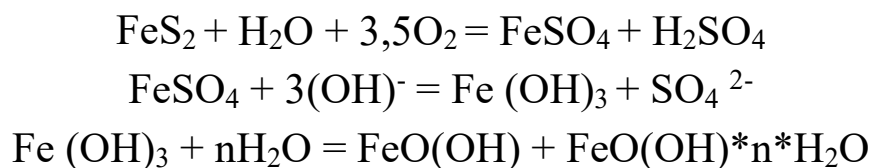
При более полном (глубоком) гидролизе в жарких тропиках разложению подвергается и каолинит с образованием гидроокислов алюминия и кремния (реакция 1.4).



Выветривание обычно протекает на поверхности Земли, в условиях ее атмосферы, в которой содержится кислород в виде молекул O_2 . В настоящее время его в атмосфере содержится 20,95 %, в прошлые эпохи его было меньше, а в первичной атмосфере Земли его практически не было. Кислород атмосферы принимает активное участие в реакциях выветривания, окисляя химические элементы переменной валентности и перевод их в более высокую степень окисления. Окисляемые элементы увеличивают свой заряд и уменьшают свой ионный радиус. Это вызывает электрические и механические напряжения в структуре минерала и при большом масштабе окисления (более 15 %) приводит к распаду структуры и образованию новых минералов.

При выветривании железосодержащих силикатов распространенным является окисление ионов Fe^{2+} ($r_i = 0,078 \text{ нм}$) до Fe^{3+} ($r_i = 0,063 \text{ нм}$) с образованием окислов и гидроокислов железа (гётит, гидрогётит). При выветривании сульфидов происходит окисление серы S^{2-} ($r_i =$

0,184 нм) до S^{6+} ($r_i = 0,029$ нм) с образованием сульфатов и серной кислоты. Сульфаты двухвалентного железа, гидратируясь, переходят в гётит, гидрогётит и их смесь- лимонит:



Образующаяся при окислении сульфидов серная кислота губительно действует на окружающую среду и сильно ухудшает экологическую обстановку.

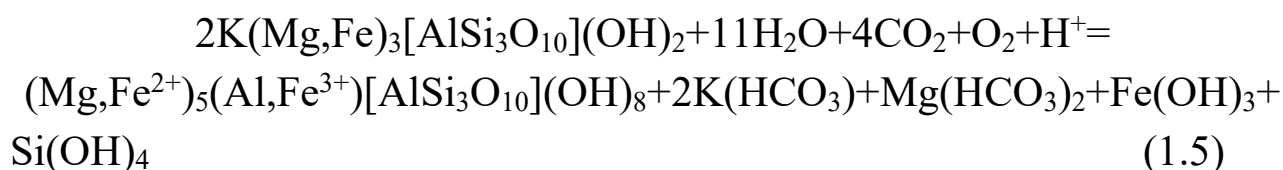
В условиях выветривания окисляется и отмершее ОВ, углерод которого порождает CO_2 . Растворяясь в воде этот CO_2 образует угольную кислоту H_2CO_3 , которая (как было отмечено выше), раскисляя воду, производит гидролиз, гидратацию, карбонатизацию, а в итоге – гипергенное разложение минералов. Дождевые воды, падающие на Землю, имеют $pH = 5,5 - 6,0$. При прохождении сквозь кроны деревьев их pH уменьшается до $4,5 - 3,7$, а pH вод стекающих по стволам деревьев и в почвах возле них pH доходит до $2,6$. Это показывает, что раскисляет воду не только отмершее, но и живое ОВ.

Гидролиз силикатов в условиях умеренного гумидного климата приводит к накоплению преимущественно глинистых минералов и кварца, а в тропиках к ним добавляется большое количество гидроокислов в главных петрогенных элементов: $Si(OH)_4$ (переходит в опал SiO_2*2H_2O и кварц), $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ (переходит в гётит $FeO(OH)$, гидрогётит $FeO(OH)*n*H_2O$, и в их смесь – лимонит), $Ca(OH)_2$, $K(OH)$, $Na(OH)$. Химически активные катионы продуктов реакций гидролиза, гидратации, соединяясь с гидрокарбонатным анионом угольной кислоты, обуславливают развитие (в зонах выветривания) процессов карбонатизации, в результате которой образуются нерастворимые карбонаты кальцит, доломит, магнезит, сидерит, но в большей мере – растворимые гидрокарбонатные молекулы $Ca(HCO_3)_2$,

$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, которые в основном уносятся водой в бассейны седиментации.

Продуктами физического выветривания являются обломочные частицы пород и минералов выветриваемых пород, а продуктами химического являются: 1) гипергенные минералы, скопление которых выветривания; 2) истинные коллоидные водные растворы образующихся гипергенных продуктов, которые уходят из зон выветривания наземными и подземными водотоками.

Распространенным процессом химического выветривания магнезиально-железистых силикатов является еще и хлоритизация, которая обычно сопровождает гидролиз биотита, роговой обманки, пироксенов и др. Например, образование хлорита по биотиту можно выразить следующей реакцией:



При хлоритизации, как и в целом при химическом выветривании, щелочные элементы K, Na, Ca, избытки магния, кремния переходят в раствор в виде гидроокислов, гидрокарбонатов, а излишки железа остаются в виде гётита $\text{FeO}(\text{OH})$, гидрогётита $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ и их смеси – лимонита, обуславливая обохренный вид продуктов выветривания.

Помимо гипергенной (физической, химической) мобилизации вещества существуют еще биогенная и вулканогенная-гидротермальная мобилизация, приводящая к образованию соответственно торфяников, карбонатных рифов, вулканогенных туфов и вулканогенно-гидротермальных цеолитов, полевых шпатов, сульфатов, сульфидов и др.

В результате выветривания исходные породы разрушаются, а при химическом выветривании их минералы еще и разлагаются. При этом происходит вынос растворимых продуктов химических реакций – окислов, гидроокислов, гидрокарбонатов и других солей K, Na, Mg, Ca,

Fe^{2+} и накопление труднорастворимых продуктов – силикатов, окислов, гидроокислов, карбонатов, сульфатов и других соединений Si, Al, Fe^{3+} , Ca, Mg, Ti, Mn и др. элементов. Остающиеся на месте выветривания образования называют элювием. Крупные скопления элювия с типоморфным зональным строением, развивающимся по тем или иным породам, претерпевающим химическое выветривание, называют корой выветривания. Совокупность зон этой коры составляет профиль выветривания. Количество и состав зон отражают конкретные условия выветривания. Зональность кор выветривания обусловлена инфильтрацией метеорных вод и метасоматозом. Слабокислые ($\text{pH} = 5,5 - 6,0$) дождевые воды, вступая в контакт со свежей силикатной породой, термодинамически неравновесны с ней поэтому вызывают гипергенные преобразования ее минералов. При этом в раствор в первую очередь поступают катионы щелочных (K, Na) и щелочноземельных элементов. Поэтому сверху вниз по разрезу коры растет pH (уменьшается кислотность и увеличивается щелочность), растет общая минерализация вод, их гидрокарбонатность и прочее. Это вызывает появление гидрохимической зональности растворения, которая дополняется зональностью отложения из этих же просачивающихся сверху вниз растворов. В низах разрезов кор выветривания pH растворов увеличивается до 8,5 – 9,0. Сверху вниз в корах выветривания изменяется и окислительно-восстановительный потенциал E_h от окислительного ($E_h > 0$) до восстановительного ($E_h < 0$). Так, например, в зонах выветривания ультрабазитов E_h в одном из разрезов изменялся от + 698 мВ вверху до – 157 мВ внизу.

Развиваясь по горным породам, коры выветривания покрывают их в виде плащей, охватывая иногда значительные площади. Вдоль зон разломов они образуют линейно вытянутые зоны. Если выветриванию подвергаются сульфидные месторождения, то образуется зона окисления, имеющая форму нашлапки – «шляпы». Наиболее распространенными являются два типа кор выветривания: 1) кора латеритного типа; 2) кора глинисто-каолинитового типа.

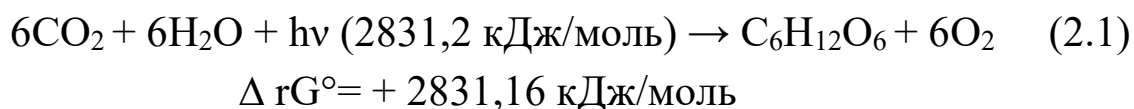
Кора латеритного типа развивается по магматическим породам в условиях жаркого, влажного климата и характеризуется накоплением на месте выветриваемых пород отложений, обогащенных окислами и гидроокислами алюминия, железа и глинистыми минералами. Алюмосиликаты исходных пород различаются вплоть до окислов, гидроокислов с выносом кремнекислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ и щелочных элементов K, Na, Ca, Mg в виде гидроокисей и гидрокарбонатов. Главными составными частями латеритной коры выветривания являются гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$, диаспор $\text{AlO}(\text{OH})$, бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$, гётит $\text{FeO}(\text{OH})$, гидрогётит $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (и их смесь – лимонит), гематит Fe_2O_3 , каолинит $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. В латеритах по ультраосновным породам преобладают окислы и гидроокислы железа, и они могут представлять собой железорудные месторождения. Латериты по кислым и щелочным породам обогащены гидроокислами алюминия. Они называются бокситами и являются рудой на алюминий.

Кора глинисто-каолинистового типа развивается по кислым интрузивным и метаморфическим породам (гнейсам) в условиях умеренного климата. Здесь разложения до окислов не происходит. Главные минералы этой коры: каолинит, гидрослюда (иллит) $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ в смеси с галлуазитом, монтмориллонитом, халцедоном. Могут создаваться месторождения каолинита. На гипергенез сильно влияет климат и тектоника. Для образования мощных кор выветривания наилучшим является умеренное тектоническое воздымание территории и жаркий, влажный климат.

2. Перенос осадочного вещества из зон выветривания и его накопления (седиментогенез)

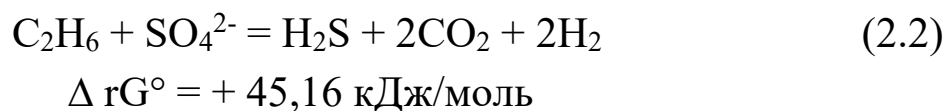
Основная масса продуктов выветривания удаляется из мест выветривания. Они переносятся в бассейны осадконакопления водой, ветром, льдом, силой гравитации и живыми организмами. Главным является водный перенос, характерный для зон гумидного климата. Ветровой перенос является главным в пустынях зон аридного климата. Перенос льдом происходит в ледниках и айсбергами в океанах. Перенос силы гравитации происходит в горах в виде осыпей, обвалов, камнепадов, которые нередко дополняются водным переносом в виде грязекаменных потоков (селей). Кроме того, силы тяжести всегда дополняют водный перенос, обуславливая движение водных потоков с повышенных участков в более низкие участки поверхности Земли. Продукты физического выветривания переносятся в виде твёрдых частиц волочением по дну водного потока, сальтацией и во взвешенном состоянии. Продукты химического выветривания переносятся: 1) в виде простых и комплексных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} и др.) в истинных растворах; 2) в виде растворимых молекул (KOH , $NaOH$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $Si(OH)_4$ и др.) в молекулярных растворах; 3) в коллоидных растворах; 4) в виде растворимых металлов – органических комплексов; 5) в сорбированном состоянии на глинистых минералах, на частичках ОВ, на коллоидных частицах. Формула речного стока записывается в виде отношения трёх цифр. Например, в среднем для рек Мира она такова 0,35:3,5:1. Последняя цифра – это количество вещества, переносимого в растворах, условно принимаемого за 1. Первая цифра – перенос волоком и сальтацией относительно растворённого (1). Вторая цифра – перенос во взвесах. Эта формула показывает, что доминирует перенос во взвесах, количественно он в 3,5 раза превышает перенос растворами, а перенос волоком и сальтацией в 10 раз меньше, чем во взвесах. У каждой реки своя формула.

Конечной областью сноса материала выветривания является Мировой океан, в котором выделяют области: шельф (прибрежная до глубины 200 м); континентальный склон (до глубины 3 – 4 км); океаническая ложе (глубже 4 км); и глубоководные океанических впадины (до 11 км), сопряженные с зонами субдукции. В океане развиваются две – три геохимические зоны. Верхняя (до глубины 200 м) – кислородная, окислительная. Она насыщается кислородом за счёт реакции фотосинтеза морскими растениями (в основном планктонными), которые, поглощая углекислый газ, воду и световую энергию, продуцируют ОВ, например хлорофилл ($C_6H_{12}O_6$) и кислород по реакции:



Ниже кислородной, то есть под ней находится углекислотная зона. Сюда свет не проникает, растений нет, кислород не образуется. Наоборот, кислород здесь только раз расходуется на окисления отмершей органики, например, по той же реакции (2.1), но протекающие в обратном порядке (справа налево). В этой зоне уменьшается окислительные потенциал среды, ионы Fe^{3+} начинают восстанавливаться до Fe^{2+} , возрастает кислотность (уменьшается рН) за счёт образования и диссоциации угольной кислоты по реакции $CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- \rightarrow H^+ + HCO_3^-$. В низах этой зоны становится возможным образование сидерита $Fe^{2+} + HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + H^+$, кальцита $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$. При этом происходит дальнейшее возрастание кислотности среды.

Локально, в придонных застойных участках морей и океанов развивается третья геохимическая зона – сероводородная, вследствие гниения на дне отмершего ОВ. Для разложения ОВ нужен кислород, а если он уже израсходован в углекислотной зоне, то он начинает брать с из сульфата – иона SO_4^{2-} морской воды. Например, по реакции взаимодействия этила и сульфат – ионом:



Среда становится восстановительной и ещё больше раскисляется, так как сероводородная кислота H_2S , диссоциируя, порождает ионы H^+ по реакции $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$.

В экзогенных водах широким распространением пользуются коллоидные частички. Что это такое? Коллоидное состояние вещества — это его тонкодисперсные частицы размером 1 – 100 нм, находящиеся в ионно-молекулярном взаимодействии с окружающей, обычно водной средой и вследствие этого выступают с ней как единое целое. Такие частицы с плотностью 2,5 г/см³ и размером 100 нм оседают в воде на 1 м за 860 суток, а более мелкие частицы оседают ещё медленнее. Если частицы меньше 1 нм, то они вообще не оседают, так как образуют с водой молекулярной растворы. Частицы крупнее 100 нм (> 0,1 мм) порождают взвеси, когда частицы опускаются на дно, если их плотность больше воды или поднимаются вверх, если их плотность меньше, чем у воды. Коллоидные частицы характеризуются большой удельной нескомпенсированностью зарядов на их поверхности. Поэтому этими зарядами они адсорбируют различные ионы и даже молекулы из окружающей среды. В результате образуются частицы, называемые мицеллами. Они имеют сферическую форму и в поперечном сечении имеют следующее строение. В центре находится дисперсная частица, например, зерно гематита. Стремление к росту заставляет дисперсную частицу притягивать к себе из окружающей среды ионы кислорода O^{2-} в места нескомпенсированных (ненасыщенных) связей ионов Fe^{3+} . Эти ионы плотно притягиваются к дисперсной частице. Поверхность дисперсной частицы при этом оказывается отрицательно заряженной. Поэтому к ней по закону Кулона будут притягиваться катионы. В условиях выветривания ими обычно оказываются ионы K^+ , Na^+ , которые, притягиваясь к наружным ионам O^{2-} оболочки частицы, образуют вме-

сте с ионами O^{2-} плотный слой ионов, прилипший к дисперсной частице. Этому плотному слою, однако, не удастся полностью погасить поверхностный заряд дисперсной частицы. Величина непогашенного заряда называется дзета – потенциалом и он расходуется на притяжение слабых катионов, которые путем диффузии перемещаются в пределах действия этого потенциала, погашая его до нуля на внешней границе мицеллы (Рис. 2.1.).

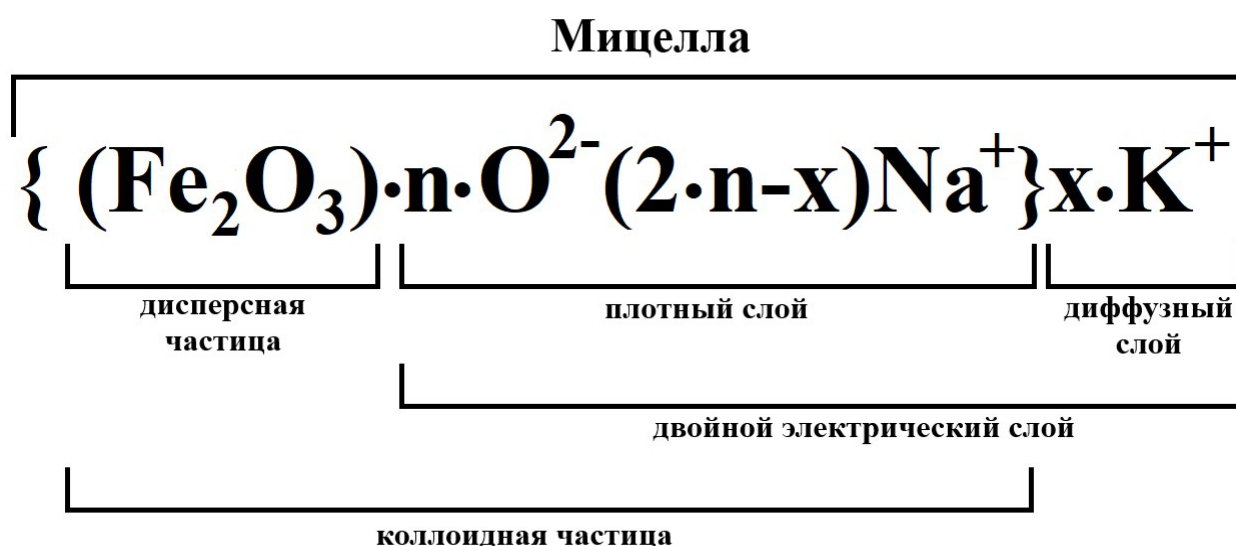


Рис. 2.1. Строение мицеллы

Дзета – потенциал окружает коллоидную частицу «потенциальным барьером», который защищает её от приближения таких же, заряженных частиц другого знака. Поэтому коллоидные растворы могут сохраняться неограниченно долго. Мицеллы находятся во взвешенном состоянии до тех пор, пока по каким-то причинам не разрушается двойной электрический слой. В этом случае частицы становятся положительно или отрицательно заряженными (в зависимости от характера и степени разрушения), слипаются и выпадают в осадок в виде аморфного геля. В состав плотного слоя коллоидных частиц могут входить и ценные рудные элементы, например уран в виде уранила UO_2^{2+} , ванадий в виде ванадила VO^+ и другие. Перенос таких элементов обычно

считается сорбционным переносом на коллоидных частицах. При большом масштабе такого переноса могут создаваться месторождения урана, ванадия и других рудных элементов в продуктах раскристаллизации гелей в участках разрушения и коагуляции коллоидных растворов.

В процессе переноса и осаждения продуктов выветривания они подвергаются механической и химической осадочной дифференциации. Механическая дифференциация заключается в разделении частиц по размеру, плотности, форме. Чем меньше размер частиц и интенсивнее динамика водного потока, тем дальше частицы уносятся от мест выветривания. Поэтому осаждаться они будут в следующей последовательности: глыбы – брекчии – конгломераты – галька – гравий – песок – алевриты – пелиты. Дифференциация по плотности переносимых частиц заключается в том, что чем больше удельный вес частиц, тем меньше дальность их переноса и осаждаться они будут в более грубозернистых механических осадках. Следствием этого является образование россыпей тяжелых минералов (более $3,5 - 4,5 \text{ г/см}^3$) в песках, гравии и даже в конгломератах. Образуются россыпи золота, платины, циркона, рутила, ильменита, титанита, касситерита и др. Дифференциация по форме заключается в том, что при всех прочих равных условиях раньше других осаждаются изометрические зерна, затем – удлиненные зерна, а листоватые, чешуйчатые, пластинчатые зерна уносятся дальше всех и поэтому осаждаться могут более тонкими осадками. Например, мелкие чешуйки в глинистых осадках.

В механических осадках сохраняются и накапливаются: 1) реликтовые устойчивые к выветриванию и истиранию минералы исходных пород (кварц, отчасти КПШ, гранат, титанит, а также ценные – золото, платина, алмаз, циркон, корунд, колумбит, танталит, касситерит, рутил, ильменит, монацит, вольфрамит, шеелит, и другие), 2) новообразованные в зонах выветривания минералы: каолинит, монтмориллонит, иллит, бёмит, гидраргиллит, диаспор и другие. Механические осадки образуются на склонах гор (делювий), в долинах рек (аллювий), в прибрежных зонах морей (морские) и в океанах (океанические). Чем

дальше перенос, тем лучше сортировки. Могут образовываться месторождения кварцевых песков и промышленные россыпи золота, платины, алмазов, моноцита, колумбита, танталита, касситерита, ильменита, шеелита, вольфрамита, циркона, рубина, сапфира, топаза, граната и др. Механическая дифференциация приводит и к образованию промышленных переотложенных залежей вторичных минералов кор выветривания (месторождений каолинита, монтмориллонита, бокситов, бурых железняков и др.).

Химическая осадочная дифференциация заключается в последовательном осаждении и накоплении химических элементов вследствие их разной транспортабельности, которая обусловлена растворимостью продуктов выветривания: минералов, оксидов, гидроксидов, ионов, молекул, металл – органических комплексов и др., а также геохимическими свойствами элементов и условиями среды. Главным транспортером продуктов химического выветривания является вода. Поведение ионов в водном растворе во многом зависит от величины (ИП) – ионного потенциала (потенциала Картледжа) данного иона, который определяется величиной отношения валентности иона к размеру его радиуса: $ИП = W_i/r_i$. В водном растворе все ионы находятся в гидратной оболочке из молекул H_2O . Однако, ионы K^+ (а также Rb^+ , Cs^+) в следствии низкого заряда и большого ионного радиуса ($r_i = 1,38\text{\AA}$) обладают очень низким ионным потенциалом (0,72) и поэтому не могут создать вокруг себя оболочку из молекул воды, так как она рушится под действием колебательных квантов молекул H_2O , величина которых ($\nu = 3600\text{ см}^{-1}$) по энергии $h\nu$ превышает величину ионного потенциала калия. Поэтому в продуктах зон химического выветривания калий находится в виде «голового» растворимого в воде катиона K^+ , способного легко вступать в разнообразные реакции с другими компонентами зон выветривания и вследствие этого рассеиваться. Поэтому до Океана (как конечной области сноса) калия доходит относительно мало. Он рассеивается на континенте в различных минеральных образованиях. Об этом косвенно может свидетельствовать сильное уменьшение (в 24

раза) величины отношения K / Na в Океане (0,037) в сравнении с таковым для земной коры (0,886). Ион Na^+ также обладает низким ионизационным потенциалом (ИП = 0,98), но его уже достаточно для удержания вокруг себя оболочки из молекул воды, которая предохраняет его от «излишних» взаимоотношений с другими продуктами зон выветривания, то есть от рассеивания и поэтому он, растворяясь в воде, хорошо доставляется реками в Океан и обуславливает солёность морской воды. Наоборот, катионы с высоким зарядом и маленьким ионным радиусом обладают высоким ионизационным потенциалом. Например, у S^{6+} ИП = 50, у P^{5+} ИП = 33, у Si^{4+} ИП = 27, у B^{3+} ИП = 27, у N^{5+} ИП = 38 и так далее. Вследствие высокого ИП, эти элементы притягивают к себе кислород из окружающих молекул H_2O и превращаются из катионов в комплексные анионы типа SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , NO_3^- , которые хорошо растворяются в воде мигрируют в истинных растворах в бассейны седиментации (и в местные, и в Мировой океан).

Продукты химического выветривания, переносимые водными растворами, мигрируют в виде ионов, молекул, коллоидных частиц, металл – органических комплексов и в сорбированном состоянии на тонкодисперсных нерастворимых частицах (глинистых, обломочных, органических). Перенос начинается на склонах водоразделов и кончается в бассейнах седиментации (местных или морских). Конечным пунктом сноса всех продуктов выветривания является Мировой океан. Перенос и отложения неразделимы, так как действует совместно. В путях переноса отлагаются: делювий на склонах, пролювий у подножья склонов, аллювий в реках, дельтовые осадки в устьях рек. В конечных водоемах стока (озёра, моря) осаждаются все принесённые. Осаждение в путях переноса тех или иных переносимых компонентов приводит к разделению переносимого вещества, то есть к его дифференциации физической и химической.

Наиболее интенсивно химическая дифференциация протекает на геохимических барьерах, где происходит изменение условий транспортировки материала. Первым геохимическим барьером оказывается

ОВ живое и мёртвое в самих зонах выветривания. Известно, что растения в процессе жизни забирают из окружающей среды те или иные химические элементы, стимулирующих рост, развитие, плодоношение (К, N, P, Ca, Mg, Fe и др.). Бактерии стимулируют накопление Fe в латеритах и Al в бокситах. Наиболее сильно барьерную функцию ОВ проявляет в морях и океанах в гумидных климатических зонах Земли. Напротив, в аридных зонах, где к тому же мало ОВ, химическая дифференциация является слабой. Слабая она и в зонах нивального климата.

А.П. Лисицин показал, что ряд организмов зоопланктона и бентоса фильтруют воду, пропуская её через свою пищеварительную систему, а отходящую минеральную взвесь связывают в пеллетные комочки алевритовой размерности, которые осаждаются в застойных участках шельфа, прилегающих к устьям рек. Таким путём на границе река – море осаждаются 98 % речных взвесей и только 8 % уносятся в океан и проявляют себя в пелагической глубоководной седиментации (глубоководные илы – глинистые, кремнистые, карбонатные).

Граница река – море является не только биологическим, но и геохимическим барьером. Здесь пресные речные воды встречаются с солёными морскими водами. Средняя солёности морской воды составляет 3,5 ‰ (35 ‰). Ионы морской воды Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} легко преодолевает диффузный слой приносимых реками коллоидных частиц и внедряется в их плотный слой. Коллоидная частица становится электрически заряженной и частицы разноименными зарядами слипаются, укрепляются и выпадают в осадок в спокойных, прилежащих к дельтам рек, участках шельфа. Так могут создаваться прибрежно-морские осадочные месторождения железа и марганца, как например, Керченское (Fe), Чиатурское (Mn). Подобным же образом на границе река – море разрушаются и коллоиды кварца, глинистых минералов, портландита $Ca(OH)_2$, гидраргиллита $Al(OH)_3$ и других минералов, но их остатки разносятся по всей акватории и осаждаются на других барьерах, часто смешиваясь с другими осадками. Например, кремнезем оса-

ждается путём биогенного накопления в составе диатомовых водорослей, губок, отмершие остатки которых, накапливаясь в прибрежных зонах морей, образуют целые пласты опок, трепелов, диатомитов.

Барьер река – море (маргинальный фильтр) задерживает 92 % твёрдых веществ речного стока и около 40 % растворённых веществ. В нём выделяют три области (от устья реки к открытому морю): 1) область гравитационного осаждения основной массы обломков пород, минералов гравийной, песчаной и крупноалевритовой фракции; 2) область коллоидно – дисперсная (глинистые минералы, коллоиды ОВ и гидроокислы Fe, Mn; 3) внешняя (биологическая), область захвата зоопланктоном тонкодисперсных взвешенных частиц из воды и перевода их в пеллетную взвесь. Весь объем эстуариев рек (Обь, Енисей, Лена и др.) профильтровывается всего за сутки, а вся вода Океана – за год. Благодаря маргинальным фильтрам в воде морей и океанов господствуют растворённые формы элементов, а в реках – взвешенные формы. Эти растворённые формы активно потребляются планктоном и переводятся в биогенную взвесь. Её в Океане в 50 – 100 раз больше, чем терригенного вещества.

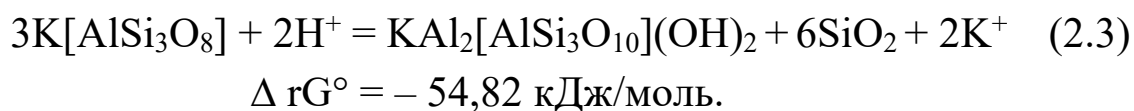
В литологии существует понятие – лавинная седиментация. Это – терригенное осадконакопления со скоростью более 100 мм за 1000 лет. В океанической пелагиали за 1000 лет накапливается всего несколько миллиметров осадков. Существует три уровня лавинной седиментации в Мировом океане: 1) устья рек (дельты и эстуарии). Он отвечает внутренней области маргинального фильтра; 2) континентальный склон на глубинах от 1 до 3 – 4 км; 3) глубоководные океанические впадины (до 11 км). Первый уровень был рассмотрен выше. Вторым уровнем зарождается в тех местах, где бровка шельфа пререзается вершинами подводных долин, идущих сверху вниз по континентальному склону. У края шельфа скапливаются критические массы обводненных осадков. Время от времени они наподобие снежных лавин устремляются вниз по этим долинам в виде быстрых турбидитных потоков,

насыщенных алевропелитовой и песчаной взвесью. У подножья континентального склона эти потоки затормаживаются и формируют мощные глубоководные конусы выноса терригенного материала, перемыв которого глубоководными (контурными) течениями преобразует их во флишевые осадки. Третий уровень лавинной – седиментации подобен второму, только заканчивается он на дне океанических впадин, сопряженных с зонами субдукции.

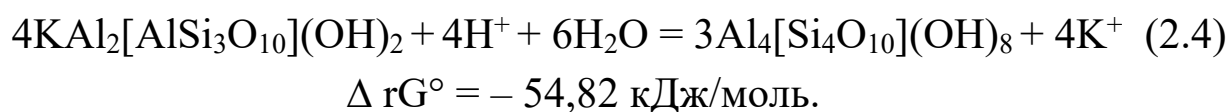
Осадочная химическая дифференциация продуктов выветривания в упрощенном, идеализированном виде может быть охарактеризована следующим образом. Наименее подвижными и главных петрогенных элементов являются Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Si^{4+} так как их окислы и гидроокислы нерастворимы или плохо растворимы в воде и поэтому начинают осаждаться уже на континентах в зонах выветривания и даже создавать месторождения латеритов (Fe), бокситов (Al) в корях выветривания. Но основная масса оксидов, гидроксидов этих элементов уносится водотоками в основном в виде тонкодисперсных взвеси и в коллоидных растворах частично в местные бассейны седиментации (озёра, болота), но большей частью в мировой океан. В озёрах, болотах могут создаваться месторождения Al, Fe, Mn (переотложенные латериты, бокситы). Достигая морей, океанов эти элементы оказываются на геохимическом барьере река – море. Здесь коллоидные растворы этих элементов разрушаются под действием ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} морской воды, их части слипаются, укрупняются и разносятся в виде мути по шельфу и далее по всей акватории. Аналогичное действие производят здесь и зоопланктонные биофильтраторы. В застойных участках шельфа коагулянты пеллетные частицы биофильтраторов осаждаются и, накапливаясь, могут создавать месторождения гидроокисных руд Fe, Al, Mn.

В зонах гипергенеза алюминий извлекается в основном при гидролизе полевых шпатов и слюд. Однако, сделать это довольно трудно, вследствие его высокого электростатического заряда, втрое превышающего заряд протона. Поэтому процесс освобождения алюминий из

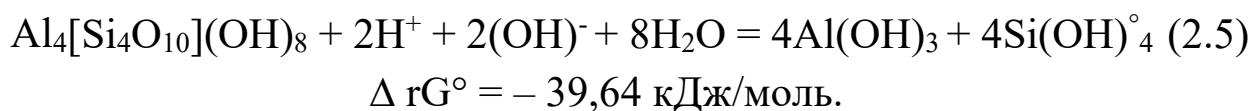
структуры полевого шпата охватывает три – четыре стадии. На первой стадии из полевого шпата удаляются щелочные катионы и излишки кремнезема. На примере микроклина эту стадию можно выразить реакции (2.3):



В ходе этой реакции разрушается структура микроклина, а из её компонент образуется глинистый минерал гидрослюда (иллит) и кварц, а калий удаляется. Реакция требует кислую среду с $\text{pH} = 5$. На второй стадии гидрослюда, подвергаясь дальнейшему гидролизу и гидратации, преобразуются в каолинит с выносом всего калия по реакции (2.4):

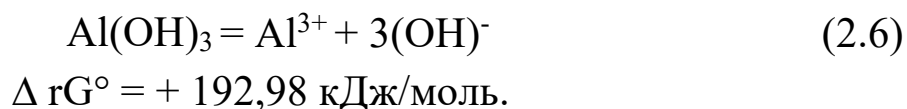


Эта реакция требует ещё более кислую среду с $\text{pH} = 4,5$. Если среда будет дальше повышать свою кислотность до $\text{pH} = 3,5$, то наступит третья стадия преобразования, в ходе которой гидролизному разложению и полной гидратации подвергается и каолинит с образованием гидрагиллита и гидрата кремния по реакции (2.5):



Гидрат кремния, частично растворяется в воде (его растворимость здесь составляет 100 мг/л, но большей частью переходит в опал $\text{Si}(\text{OH})_4^\circ \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образовавшейся по реакции (2.5) гидрагиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$ в зонах гипергенеза практически нерастворим и будет

накапливаться. Лишь в очень кислых средах гидраргиллит испытывает растворение, например по реакции (2.6):



Растворимость гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ и концентрация ионов Al^{3+} , образующихся по этой реакции очень сильно зависят от величины pH. С уменьшением pH то есть с ростом кислотности воды концентрация ионов Al^{3+} в ней последовательно увеличивается: pH = 6 – 0,155 мг/л; pH = 5 – 0,155 мг/л; pH = 4 – 0,155 мг/л; pH = 3 – 155 мг/л.

При растворении гидраргиллита в воде могут образовываться различные комплексные ионы, содержащие Al^{3+} . Из них в зонах гипергенеза полевошпатсодержащим породам обнаруживаются $\text{Al}(\text{OH})_2^-$, AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и другие. Однако, их растворимость являются ничтожно мало. Лишь в щелочных средах она становится заметной и увеличивается с ростом pH. Так, например, растворимость иона $\text{AlO}(\text{OH})_2$ составляет: при pH = 8 – 2,2 мг/л; pH = 9 – 22 мг/л; pH = 10 – 224 мг/л; pH = 11 – 2,24 г/л. Другие комплексные ионы имеют ещё меньшую растворимость в воде, хотя она и увеличивается с ростом pH. Приведённые данные показывают, что в зонах гипергенеза в водах с pH = 5 – 6, отвечающей дождевой и речной воде, алюминий не может мигрировать в ионной форме. Значит алюминий в зонах гипергенеза должен накапливаться в самих зонах выветривания в составе минеральных продуктов выветривания, либо уноситься водотоками в составе этих же продуктов. Как видно из реакций 2.3 – 2.6, алюминийсодержащими продуктами выветривания являются тонкодисперсные глинистые минералы и гидраргиллит. Поэтому переноситься водотоками они могут во взвешях и в коллоидных растворах. Остающиеся в зонах гипергенеза продукты реакций гидролиза и гидратации полевых шпатов выветриваемых пород формируют кору выветривания. Так как процесс гидролиза протекает стадийно с разными минеральными продуктами на

каждой стадии, то выветривание будет приводить к зональному строению кор выветривания и к разному их типу.

Если процесс выветривания заканчивается на второй стадии, то образуется гидрослюисто-каолинитовый тип коры выветривания с нижней – гидрослюдистой и с верхней – каолинитовой зонами. Такие коры образуются в условиях гумидного умеренного климата. В условиях влажного тропического климата с обилием ОВ процесс выветривания полевых шпатов продолжается дальше, охватывая и третью стадию, в которой гидролизу и гидратации подвергается продукт второй стадии – каолинит с образованием гидраргиллита и опала. Эта стадия здесь, в тропиках становится возможной вследствие дальнейшего раскисления воды зоны гипергенеза за счёт разложения ОВ, которого здесь очень много. Строение коры выветривания усложняется, и она становится бокситно-латеритного типа. В ней в её составе выделяется следующие зоны (снизу вверх). На дезинтегрированных породах основания (щебень гранитов, базальтов и других пород) залегает гидрослюдистая глина, постепенно сменяемая каолинитовой глиной, образованные в соответствии с уравнениями (2.3, 2.4). На уровне грунтовых вод в каолинитовой глине появляются линзы аутигенного опала, кремнезема, который приносился сюда грунтовой водой из вышележащей зоны, в которой каолинит преобразовывается (в соответствии с сравнением 2.5) в гидраргиллит с выносом молекул гидрата кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$ просачивающимся сверху метеорными водами. Каолинитовая зона сменяется вышележащей гидраргиллитовой (гиббситовой) зоной, в которой происходит самопроизвольное структурное преобразование гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ в бёмит и диаспор с тем же составом $\text{AlO}(\text{OH})_2$. Помимо гидраргиллита, бёмита, диаспора в этой зоне присутствуют остаточные каолинит, галлуазит, опал, халцедон, кварц, окислы железа – гётит, гидрогётит, гематит. Порода, слагающую эту зону называют бокситом, или аллитом, или сиаллитом в зависимости от величины кремневого модуля $K_m = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$. Если это отношение (в весовых процентах) будет больше 2,6, то порода называют бокситом. Если $1 <$

$K_m < 2,6$, то породу называют аллит, а если $K_m < 1$, то – сиаллит. Величина K_m свидетельствует о зрелости коры выветривания, так как алюминий никуда не уносится и накапливается, а кремнезём высвобождается из минералов и постепенно, постоянно уносится водой в виде молекул $\text{Si}(\text{OH})^0_4$ и ионов $\text{H}_3(\text{SiO}_4)^-$. В присутствии заметного количества окислов железа, придающих этой породе ржаво-бурую окраску, боксит называют латеритным бокситом, аллит – латеритным аллитом, сиаллит – латеритом. Боксит используется как руда на алюминий.

В сезон дождей в тропиках атмосферная вода мигрирует по трещинкам и порам пород от земной поверхности вниз к уровню грунтовых вод, унося растворимые компоненты продуктов гипергенных химических реакций. В период засух миграция воды становится обратной. Капиллярными силами она поднимается от уровня грунтовых вод вверх к поверхности земли и здесь, испаряясь, она отлагает принесённый минеральный груз. Восходящая капиллярная вода является более кислой, чем нисходящая вода сезона дождей. Поэтому она растворяет гидроокислы железа в зонах профиля выветривания, выносит их к поверхности Земли и здесь, испаряясь, она перекладывает их, образуя панцирь из гётита и гидрогётита.

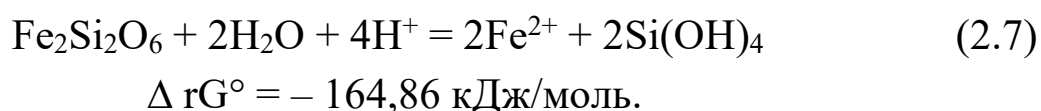
Промышленные бокситовые руды образуются в тропиках также и на поверхности карбонатных пород в карстовых котловинах, заполненных терригенным материалом окружающих алюмосиликатных магматических пород. Карбонаты основания создают щелочную среду, которые обеспечивает хорошую растворимость кремнезёма не только в молекулярной форме $\text{Si}(\text{OH})^0_4$ (100 мг/л), но и в ионной форме $\text{H}_3(\text{SiO}_4)^-$ (150 мг/л при $\text{pH} = 10$; 1500 мг/л при $\text{pH} = 11$; 15 г/л при $\text{pH} = 12$). Поэтому кремнезём продуктов химического выветривания обломков алюмосиликатных пород легко удаляется, а остающиеся гидроокислы алюминия образуют карстовые бокситы.

Из главных петрогенных элементов алюминия обладает наименьшей миграционной способностью. Его минералы (и первичные, и вто-

ричные) практически нерастворимы в метеорных и речных водах. Поэтому алюминий частично остается в зонах выветривания, но основная его масса уносится водой в виде взвеси тонкодисперсных частиц глинистых минералов, гидраргиллита, бёмита, диаспора, а также в их коллоидных растворах и в основном рассеиваются. Это подтверждается следующими данными. Среднее содержание алюминия в подземных водах зоны гипергенеза составляет 0,279 мг/л, а в воде Океана – 0,01 мг/л, то есть в 28 раз меньше. Но в то же время океаническая взвесь содержит алюминия – 6000 мг/кг, а пелетные комочки – 20 000 мг/кг. Эти данные свидетельствуют о том, что алюминий в составе тонкодисперсных минеральных частиц и их коллоидных растворов достигает Океана, но здесь его минеральные частички, в основном рассеиваются, а коллоиды разрушаются ионами морской воды, их фрагменты слипаются и вместе с пелитными комочками могут осаждаться и накапливаться в спокойных прибрежных участках морей вблизи устьев рек, порождая переотложенные залежи сиаллитов, аллитов, бокситов.

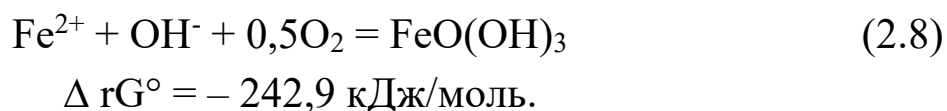
Бокситы делят на две группы: 1. Остаточные на месте выветривания: элювиальные, карстовые; 2. Осадочные (переотложенные). Из них более значимыми являются бокситы ближнего переотложения: коллювиальные, делювиальные, пролювиальные. Бокситы дальнего переотложения (озёрно-болотные, лагунные, прибрежно-морские) являются менее значимыми, так как на их долю приходится только 5% всех бокситов.

В зонах гипергенеза железо извлекается в основном из магнезиально-железистых силикатов при их гидролизе. Например, реакция гидролиза пироксена (ферросилита) может быть записано в виде:



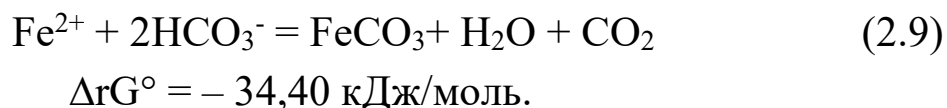
В магнезиально-железистых силикатах железо находится в двухвалентном состоянии. Выходя из структуры минерала в водную среду зоны гипергенеза, ионы Fe^{2+} стремятся соединиться с анионами среды,

главными из которых в зонах выветривания являются O^{2-} , OH^- , HCO_3^- , а также стремятся окислиться, так как величина Eh этих зон обычно составляет от + 1,5В. до 2,0 В и она более, чем в два раза превышает потенциал $Eh = + 0,77$ в реакции окисления $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$. Поэтому наиболее приоритетный оказывается следующая реакция гидратации окисления ионов Fe^{2+} в зонах гипергенеза:



в результате которой образуется гётит, являющийся самым распространённым минералом железа в зонах гипергенеза. Гётит, присоединяя молекулы воды, переходит в гидрогётит, а их смесь называют лимонитом. Гётит в воде растворяется лишь в очень кислых средах с $pH < 2$. При $pH = 2$ растворимость гётита составляет всего 0,9 мг/л и резко уменьшается при возрастании pH. Поэтому в метеорных и речных водах с их $pH = 5 - 6$ гётит нерастворим и поэтому вместе с гидрогетитом они сохраняются в зоне гипергенеза железосодержащих силикатных пород, придавая ей ржаво – бурую окраску.

В участках с невысоким окислительным потенциалом среды ($Eh < + 0,8В$) зоны гипергенеза иона Fe^{2+} не окисляются и, соединяясь с гидроокислом OH^- , могут создавать слабо растворимые при $pH = 5 - 6$ ионы $Fe(OH)^+$ (0,03 – 0,3 г/л), а соединяясь с ионом HCO_3^- могут образовывать минерал сидерит $FeCO_3$ по реакции карбонатов равновесия (2,9):



Сидерит в зонах гипергенеза не всегда сохраняется, так как при $pH < 2$ он растворяется в воде, а при $Eh < + 0,8 В$ он разрушается вследствие окисления железа. Ионы Fe^{3+} в зонах гипергенеза кроме гётита и

гидрогётита могут образовывать труднорастворимые молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$, их коллоидные растворы и комплексы («ржавец»).

Образующиеся в зоне гипергенеза продукты выветривания железосодержащих силикатов оказываются практически нерастворимыми в воде и поэтому частично остаются в зоне гипергенеза в рассеянном тонкодисперсном состоянии, но большей частью не выносятся метеорными и грунтовыми водами в бассейны седиментации в виде тонкодисперсной взвеси и в коллоидных растворах. Осаждаться они начинают уже в ближних бассейнах водостока – озёрах, болотах, где их накопление в зонах с равнинным рельефом может приводить к образованию небольших месторождений озерно-болотных железных руд. Однако, основная масса гипергенных продуктов железа реками доставляется в море и океаны. В воде Океана содержание железа составляет 0,01 мг/л, а в речной воде – 0,41 мг/л, то есть в 41 раз больше. Это свидетельствует о том, что перенос реками этих продуктов железа происходит в основном во взвешях и в коллоидных растворах. В морях вблизи устьев рек коллоидные растворы ионами солёной морской воды разрушаются, их частички слипаются и выпадают в осадок, а тонкодисперсные взвешенные частички приносимых гидроксидов железа поглощаются биофильтраторами, которые переводят их в тонкодисперсную pelletную взвесь, которая вместе с коллоидными частицами, осаждаясь и накапливаясь в спокойных, застойных прибрежных участках шельфа вблизи устьев рек, порождают залежи гидроокисных железных руд, как например в Керченском месторождении. Однако, основная масса этих более тонкодисперсных частичек гидроксидов железа, рассеиваясь, разносится по всей акватории морей, океанов и осаждается вместе с глинистыми минеральными частицами в застойных глубоководных участках шельфа, но большей частью на континентальном склоне и на океаническом ложе, рассеиваясь по глинистым осадкам этих зон.

Основная эпоха осадочного железнакопления в истории Земли приходится на архей – протерозой. На неё приходится 70 % мировых

запасов железных руд. В то время кислорода в атмосфере ещё не было и железо из зон гипергенеза легко сносилось в Океан в растворимых формах ионов Fe^{2+} . Появление в Океане сине-зелёных водорослей, продуцирующих кислород, приводило к окислению железа, образованию нерастворимого гётита, и накоплению его в участках развития этих водорослей. Метаморфизм этих железосодержащих осадков привёл к формированию докембрийских железокремнистых формации, включающих наиболее крупные месторождения железных руд (КМА, Кривой Рог, озеро Верхнее и др.).

В зонах выветривания при гидролизе преобразующих минералов, содержащих марганец в своем составе, высвобождаемый ион Mn^{2+} может окислиться до Mn^{3+} и Mn^{4+} . Величина термодинамического электродного потенциала окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} составляет + 1,51 В., а до Mn^{4+} составляет + 1,94 В. Эти значения более, чем в два раза превышают потенциал (+ 0,77 В) окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Поэтому наличие в среде ионов Fe^{2+} будет тормозить окисление Mn^{2+} , то есть играть роль буфера. Вследствие этого в зонах химического выветривания степень окисленности ионов Mn^{2+} будет заметно меньше, чем степень окисленности ионов Fe^{2+} . Поэтому в зонах выветривания значительная (возможно, основная) часть ионов Mn^{2+} , высвобождаемых при гидролизе минералов выветриваемых пород, может оставаться в двухвалентном состоянии. Некоторое количество марганца в зонах и выветривания находится в виде ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} , а также в форме непрочных металлорганических соединений. Гумус почвенного горизонта частично восстанавливает Mn^{3+} , Mn^{4+} до состояния Mn^{2+} и порождает образование растворимых в воде металлорганических соединений марганца. Двухвалентный марганец в зонах выветривания образует растворимые в воде ионы Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Mn}(\text{OH})^+$ и молекулы $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2^0$, а также металлорганические комплексы. Поэтому миграционная способность марганца в целом оказывается немного лучше, чем у железа. Оксиды, гидроксиды трёх- и четырёхвалентного марганца нерастворимы в воде (пиролюзит MnO_2 , псомелан $\text{Mn}^{2+}_4 \text{Mn}^{4+}_6$

$\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гаусманит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$, пирохлорит $\text{Mn}(\text{OH})_2$, манганит $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$ и другие). Однако, в зонах гипергенеза они находятся в тонкодисперсном состоянии и поэтому легко образуют коллоидные частицы и хорошо мигрируют в коллоидных растворах. В небольшом количестве марганец может мигрировать, сорбируясь на частицах глинистых минералов и ОВ.

Осаждение марганца, как и железо, начинается уже в зонах выветривания. Однако, вследствие его низкого среднего содержания в земной коре (0,1%), которое в 50 раз меньше, чем у Fe, накопление марганца в корах выветривания происходит редко. Лишь когда химическому выветриванию подвергаются марганцевые породы, могут образовываться марганцевые латериты. Чаще всего в зонах выветривания марганец рассеивается по железистым латеритным корам выветривания, где ассоциирует с оксидами и гидроксидами железа. Однако, основная масса марганца, высвобождаемого при химическом выветривании, уносится реками в коллоидных растворах, образуемых тонкодисперсными частицами пиролюзита, псиломелана, гаусманита, манганита и др. Значительная часть марганца уносится из зон гипергенеза и в истинных ионных (Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})^+$, $\text{Mn}(\text{HCO}_3^-)^+$), и в молекулярных ($\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$) растворах, а также в растворимых металлоорганических комплексах. На геохимическом барьере река – море коллоиды разрушаются ионами морской воды, их фрагменты слипаются и, пройдя биофильтрацию, осаждаются в составе пелетных комочков в спокойных прибрежных участках, прилежащих к устьям рек. Здесь они накапливаются в виде пиролюзит, манганит, псиломелановых руд. Например, в месторождениях Чиатурское (Грузия), Никопольское (Украина). Ионы и молекулы истинных растворов марганца, пройдя маргинальный фильтр, разносятся по всей акватории морей и океанов и осаждаются бентосными бактериями, которые, поглощая их и растворимые формы железа из морской воды, формируют железо – марганцевые караваяеобразные конкреции (ЖМК) и корки на дне океана, залегающие на красных океанических глинах на глубинах 4000 – 4500 м. Сложены

они вернадитом, тодорокитом, бернесситом, манганитом, пиролюзитом. Помимо Fe и Mn практический интерес в ЖМК представляют и примеси Co, Cu, Ni и др.

Кремний является несколько более подвижным, чем Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} , так как кремнезём SiO_2 обладает заметной растворимостью и в молекулярной $\text{Si}(\text{OH})_4$, и в ионной $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ формах, и в виде коллоидных растворов. Щелочная морская вода ($\text{pH} = 8 - 8,5$), легко растворяет коллоидные частицы кремнезёма SiO_2 , переводя их в молекулярную, и в ионные формы. Поэтому основная масса кремнезёма химического выветривания, приносимого реками в море, остается в растворённой форме. Проведённые нами термодинамические расчёты растворимости кварца в воде в стандартных условиях ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ бар) показали, что молекулярная растворимость кварца (то есть с образованием молекул $\text{Si}(\text{OH})_4$) составляет 0,1 г/кг (100 мг/л), а ионная растворимость с образованием ионов $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ сильно зависит от величины pH . Так, например, в кислой среде с $\text{pH} = 5$ растворимость очень малая – 0,0015 мг/л, а в щелочной среде с $\text{pH} = 11$ она составляет 1,5 г/л, то есть очень сильно увеличивается с ростом щелочности воды. При $\text{pH} = 9,83$ обе формы растворения кварца сравниваются (100 мг/л каждая). Их суммарная растворимость начинает заметно возрастать с ростом щелочности от $\text{pH} = 8$. В воде современного Океана содержание Si составляет 3 мг/л, значит она недосыщена кремнезёмом, что исключает его химическое осаждение. Поэтому в морях кремнезём осаждается главным образом биогенным путём, поглощаясь из воды диатомовыми водорослями, радиоляриями, мшанками. После их отмирания на дне накапливаются в спокойных зонах морей кремневые илы, порождающие опоки, трепелы, диатомиты, радиоляриты, спонголиты.

Наиболее подвижными в гипергенеза из числа главных породообразующих элементов являются калий и натрий. Их щелочной характер и кислая среда вод зоны гипергенеза вызывают активное выщелачивание калия, натрия при гидролизе полевых шпатов, слюд в условиях химического выветривания силикатных пород. Высвобождаясь

из минералов при гидролизе, калий и натрий переходят в водный раствор в виде ионов K^+ , Na^+ и гидратов KOH , $NaOH$. Все они хорошо растворимы в воде и легко уносятся в бассейны водостока (озера, моря). Натрий легче мигрирует, чем K^+ , так как ион Na^+ окружается «рубашкой» из молекул H_2O , которая предохраняет его от лишних контактных взаимодействий с другими ионами и частицами. Но все же небольшую часть ионов Na^+ только дисперсные частицы (обломочные, глинистые) притягивают к себе для формирования плотного электрического слоя коллоидных частиц, в составе которых они легко достигают морских бассейнов. На границе река – море под действием более сильных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}) морской воды коллоиды разрушаются и ион Na^+ уходит в истинный раствор, пополняя солёность морской воды (35 г/л), в которой содержание натрия составляет 10,35 г/л. Натрий Океана в основном приносится реками в истинных ионных растворах, то есть в форме Na^+ . Небольшое количество ионных Na^+ приносится реками в сорбированном состоянии на глинистых частицах, коллоидах, и на частицах ОВ.

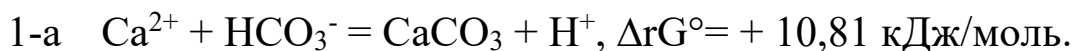
Калий мигрируют из зоны гипергенеза хуже, чем натрий. Причиной этому является зоологический барьер. Уже в зоне гипергенеза растворенные в воде иона K^+ , как калийное удобрение, захватываются растениями и так происходит на всём пути миграции от зоны гипергенеза до бассейна седиментации. Да и в самом бассейне ионы K^+ также поглощаются водными растениями. Другой причиной плохой миграции K^+ из зон гипергенеза является отсутствие у ионов K^+ предохранительной водной «рубашки», так как очень большой ионный радиус (1,38 Å) у K^+ и низкий заряд порождают очень слабый ионизационный потенциал его поверхности, который не помогает удерживать дипольные молекулы H_2O вокруг себя. Поэтому, оставаясь без водной оболочки, ион K^+ легко захватывается не только растениями, но и разнообразными сорбирующими частицами на всём пути миграции. Поэтому до моря его доходит относительно гораздо меньше, чем натрия.

Об этом может свидетельствовать сильное уменьшение величины отношения K / Na в земной коре к таковому в Океане 0,037, то есть в 24 раза. Вода океана насыщена ионами K^+ , Na^+ и поэтому химическое осаждение минералов калия, натрия в морях не происходит. Оно происходит в соленосных озёрах в зонах с аридным климатом, а также в мелководных заливах, лагунах морей в этой зоне. Происходит упаривания воды, приводящее к её пресыщению и осаждению солей.

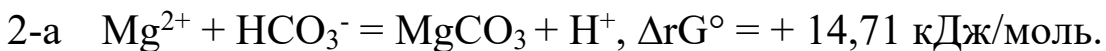
Кальций и магний из числа главных петрогенных элементов силикатных пород характеризуются умеренной геохимической подвижностью в зоне гипергенеза. Ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} являются слабощелочными. Поэтому кислая вода зоны гипергенеза неплохо выщелачивает эти ионы из полевых шпатов, пироксенов, амфиболов и других минералов при их гидролизном разложении в условиях химического выветривания силикатных пород. Высвобождаемые ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , с водой зоны выветривания образуют ионные растворы, а другая их часть, соединяясь с анионами HCO_3^- , OH^- образует ионно-молекулярные растворы $Ca(OH)^+$, $Mg(OH)^+$, $Ca(HCO_3)^+$, $Mg(HCO_3)^+$, $Ca(HCO_3)_2^0$, $Mg(HCO_3)_2^0$. В этих ионных и молекулярных растворах основная масса кальция и магния, высвобождаемая при гидролизе силикатов, переносится реками и грунтовыми водами в бассейны седиментации – озёра, моря. Вода морей и озёр гумидного климата недосыщена ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} . Поэтому хемогенное осаждение и накопление осадков кальция, магния в современных морях и океанах оказывается невозможным (таблица 2.1).

Реакции хемогенного образования карбонатов кальция и магния из морской воды рассмотрим двух вариантах: а) простая реакция; б) образование в условиях химического равновесия компонентов реакции не только друг с другом, но и с компонентом CO_2 окружающей среды. Запишем последовательно реакции образования кальцита, магнезита, доломита и доломитизации кальцита в этих двух вариантах.

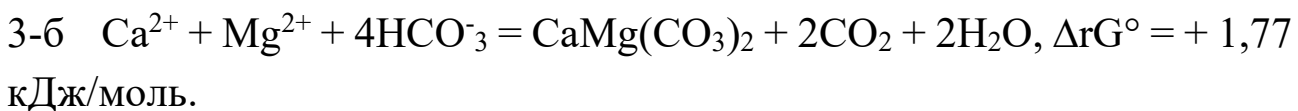
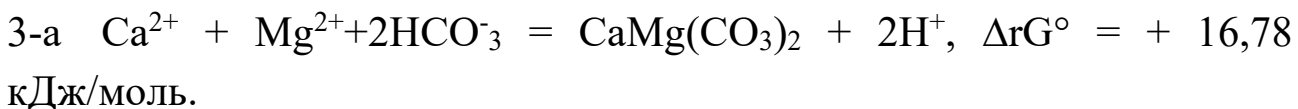
1. Кальцит:



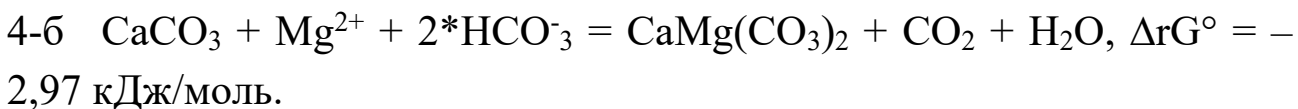
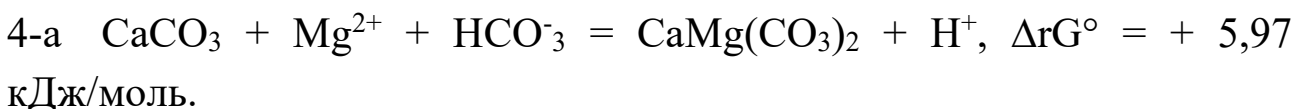
2. Магnezит:



3. Доломит:



4. Доломитизация кальцита:



Справа от уравнений приводится величина изменения энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) данной реакции при концентрации её компонент, отвечающих их содержанию в современной океанической воде. Если величина $\Delta_r G^\circ$ является положительной, то реакция самопроизвольно протекает справа налево. Если величина $\Delta_r G^\circ$ является отрицательной, то реакция самопроизвольно протекает слева направо.

Анализ значений $\Delta_r G^\circ$ приведённых выше химических реакций, позволяет сделать следующие выводы. Ни кальцит, ни магнезит, ни доломит самопроизвольно путём химических реакций в современном Океане образовываться не могут, а значит и не дают хемогенных осадков. Доломит может образовываться химическим способом и формировать доломитовые породы, но только путём доломитизации кальцита, то есть путём доломитизации известняков органогенного происхождения. Сделанные выводы относятся к современным условиям. В

прошлые эпохи условия могли быть иными, подходящими для химического образования кальцита, доломита, магнезита и накопления хемогенно – осадочных известняков, доломитов, магнезитов. В этом плане следует вспомнить, что атмосфера Земли в прошлом была углекислотной и восстановительной. Со временем, благодаря поглощению CO_2 растениями и выделению ими кислорода, атмосфера обеднялась углекислым газом и обогащалась кислородом.

Мы произвели аналогичный термодинамический расчёт величины ΔrG° приведённых выше уравнении 1 – 4 для условия, когда атмосферы Земли содержала 0,3% CO_2 , то есть в 10 раз больше современного. Это увеличение концентрации CO_2 вызвало изменение активности компонент реакций и выразилось в уменьшении величины ΔrG° вплоть до отрицательных значений. Они приведены в таблице 2.1. Их анализ показывает, что химическое осаждение и кальцита, и доломита, и магнезита становится возможным в этих новых условиях прошлого. Сохраняется и выгодность доломитизации кальцита, но прямое образование доломита становится наиболее выгодным, даже выгоднее, чем образование кальцита. Видимо, поэтому доломит широко распространён в разрезах древних осадочных толщ. Возможно, указанными особенностями, объясняется и образование Саткинского магнезитового месторождения (Ю. Урал), залегающего в доломитовых толщах докембрия, когда сатка доломитов «очистила» воду замкнутого морского бассейна от излишек кальция и открыла возможность химическому осаждению магнезита.

В современную эпоху химическое осаждение кальцита и доломита происходит в основном в озёрах и замкнутых частях (залива, лиманах) морей в аридных зонах Земли, где интенсивное испарение воды приводит к её пересыщению кальцием, магнием и становится возможным химическое образование их карбонатов и накопление хемогенных известняков и доломитов. Кальцит начинает отлагаться, когда концентрация Ca^{2+} увеличивается до 1,06 г/л (против современного 0,408 г/л),

то есть 2,6 раза, затем отлагается доломит. При дальнейшем упаривании воды вслед карбонатами происходит осаждение сульфатов - гипса и ангидрита. Концентрация Ca^{2+} в воде при этом составляет 2 г/л. При ещё большем упаривании последовательно осаждаются хлориды – галит NaCl , сильвин KCl , карналит $\text{KCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем и других соли, включая и минералы бора – гидрорацит, колеманит и другие.

Таблица 2.1

Значения термодинамического параметра $\Delta_r G^\circ$ (кДж/моль) химических уравнений (1 – 4) образования кальцита, магнезита, доломита и доломитизации кальцита из воды Океана, современного и прошлой эпохи:

Осаждающийся минерал	Параметры уравнения (а)*	Уравнения карбонатного равновесия (б)	
		Современный Океан**	Океан прошлой эпохи***
1. Кальцит	+ 10,81	+ 4,74	– 11,73
2. Магнезит	+ 14,71	+ 5,77	– 10,74
3. Доломит	+ 16,78	+ 1,77	– 31,27
4. Доломитизация кальцита	+ 5,97	– 2,97	– 19,48

Примечания:

* – условия полностью стандартные;

** – активности (а) компонент: $a(\text{CO}_2) = 0,0003$; $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,000408$; $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,001297$; $a(\text{HCO}_3^-) = 10^{-3,4471}$; $a(\text{H}^+) = 10^{-7,9}$

*** - активности компонент: $a(\text{CO}_2) = 0,003$; $a(\text{Ca}^{2+}) = 0,00408$; $a(\text{Mg}^{2+}) = 0,01297$; $a(\text{HCO}_3^-) = 0,01$; $a(\text{H}^+) = 10^{-8,3471}$

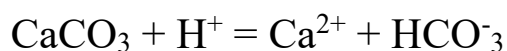
Химическое образование карбонатов кальция, магния иногда отмечается в виде сезонных белесых пятен тончайшей взвеси в водах Красного моря, Персидского залива и др., связанных с цветением фитопланктона и поэтом с интенсивным поглощением CO_2 из прилежащей воды. Потеря CO_2 смещает равновесие химических реакций 1б, 2б, 3б вправо (подтверждаемое и принципом Лешателье) и приводит к образованию мельчайших ($< 1\text{мкм}$) кристалликов карбонатов. Так например, если концентрация CO_2 в 100 раз, то становится выгодным образование доломита ($\Delta_r G^\circ = -11,91 \text{ кДж/моль.}$), кальцита ($\Delta_r G^\circ = -2,09 \text{ кДж/моль.}$), магнезита ($\Delta_r G^\circ = -1,09 \text{ кДж/моль.}$), причём доломит оказывается выгоднее кальцита. Этот пример является небольшим частным хемогенного образования карбонатов в современном Океане.

Основная масса приносимых реками ионов кальция, магния остается растворённой в воде водоемов, обуславливая соленость морской воды и бессточных озёр аридного климата. Геохимический барьер река-море практически не сказывается на судьбе приносимых реками кальция и магния. Наибольшее влияние на их судьбу оказывает биологический барьер – то есть органогенное осаждение. В Океане господствует биогенное образование карбонатных осадков и преимущественно кальцитовых, так как кальций более активно, чем магний используется и планктонными, и бентосными организмами для строительства своих скелетов и поэтом его содержание в воде Океана уменьшается более существенно, чем содержание магния, который значительно меньше теряется на биологическом барьере. Об этом может свидетельствовать уменьшение величины отношения Ca/Mg от 3,6 – 4,8 в реках (Волга, Днепр, Миссисипи, Енисей, Лена) до 0,31 в мировом океане, то есть в среднем – в 13,5 раза.

В больших масштабах биогенное карбонатонакопление охватывает территории шельфов, лагун и заливов окраинно – континентальных морей, океаническое ложе, покрывая более половины площади дна океанов. Многие бентосные и планктонные животные, растительные и бактериальные организмы в процессе жизни накапливают в себе

кальцит (фораминиферы, моллюски, брахиоподы, кораллы, мшанки и др.), который после их отмирания, накапливаясь на дне, порождает карбонатные осадки, переходящие в диагенезе в карбонатные породы (если они не подавлены терригенно-глинистым материалом, который в диагенезе породит свои породы, в которых карбонат будет примесью). Рифовые карбонатные постройки формируются в виде изолированных тел среди отложений шельфа, либо образуют цепь тел на границе шельфа с континентальным склоном, либо порождают атоллы на подводных возвышенностях вулканогенной породы в океанах.

Глубоководные карбонатные осадки представлены известковыми илами, покрывающими дно океанов до глубин 3,5 – 5,5 км. Глубже развиты только красные глубоководные глины, либо кремнистые илы (диатомовые и радиоляриевые). Карбонатные илы здесь отсутствуют, они растворяются, так как в воде повышается содержание растворённого CO_2 вследствие его выделения гниющими на дне органическими остатками, вследствие повышения растворимости CO_2 с ростом гидростатического давления и понижения температуры воды до $+2^\circ\text{C}$ с глубиной. Это приводит к увеличению концентрации угольной кислоты в воде по реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Кислота диссоциирует $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. Образующийся ион H^+ вызывает гидролизное растворение кальцита по реакции:



$$\Delta_r G^\circ = -10,81 \text{ кДж/моль.}$$

которая самопроизвольно протекает слева направо, так как является энергетически выгодной ($\Delta_r G^\circ < 0$).

Планктонные известковые илы в прошлом накапливались не только в океане, но и в мелководных и эпиконтинентальных морях, когда прилегающая суша имела сильно пенепленизированный рельеф и поэтому поставляла мало терригенного материала, который не подав-

лял карбоната накопление в более глубоких зонах моря. Этим, например, объясняется образование писчего мела на Русской плите Восточно-Европейской платформы в меловой период мезозоя.

В современном Океане химическое осаждение и накопление доломита, а также и биогенное его накопление практически отсутствует. В прошлые эпохи хемогенное образование и накопление доломитовых осадков было более распространённым и чем древнее эпоха, тем больше вероятность их образования. Это связано с возрастанием содержания CO_2 в атмосфере Земли в более древние эпохи. В современную эпоху в морях и в океанах доломит образуется в основном за счёт доломитизации кальцита биогенных известковых осадков и известняков. Это хорошо подтверждается термодинамическими расчётами, результаты которых приведены в таблице (2.1).

Мелкие пелетные комочки организмов биофильтраторов зоны река – море, которые не успели осесть в прилежащих к устьям рек спокойных участках шельфа, далее разносятся по всему Океану и, осаждаясь, примешиваются к осадкам батимального склона и океанического ложа. Из окислительной кислородной шельфовой зоны Океана они переносятся и оседают в восстановительной углекислотной и даже в сероводородной зоне. Поэтому ионы Fe^{3+} материала пелетных комочков начинают восстанавливаться до Fe^{2+} в периферии комочков и образовывать с ионами HCO_3^- воды растворимые молекулы $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Эти молекулы мигрируют в воде осадка к центрам восстановительной среды, то есть к частицам захоронённого в осадке ОВ и, скапливаясь здесь, они могут образовывать конкреции сидерита FeCO_3 , а реагируя с другими компонентами осадка, они могут входить в состав образующихся в диагенезе минералов, из которых наиболее примечательными являются силикаты глауконит и шамозит. В глауконите ионы Fe^{3+} преобладают над ионами Fe^{2+} , а в шамозите, наоборот $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$. Поэтому глауконит маркирует переходную среду от окислительной к восстановительной, а шамозит является показателем восстановительной среды.

3. Диагенез

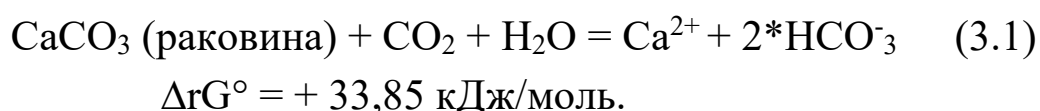
Диагенез – это совокупность процессов, происходящих в осадке и превращающих его в породу. Он начинается сразу после осаждения. Движущей силой диагенеза является физико-химическая и биохимическая неуравновешенность различных компонентов осадка друг к другу, к среде и её изменениям. Осадок – это смесь компонентов разных по восстановленности – окисленности, по щелочности – кислотности, по растворимости и другим параметрам. Поэтому возникают силы, приводящие компоненты осадка в равновесие друг с другом и со средой. Все процессы, происходящие в осадке, будут происходить в направлении понижения энергии всей системы осадка. Это означает, что все химические реакции и другие процессы, происходящие в осадке, должны протекать с понижением энергии системы осадка. Это означает, что сумма энергий компонентов – продуктов реакции (или процесса) должна быть меньше суммы энергии исходных компонентов этой реакции (или процесса), а их разность (энергия продуктов минус энергия исходных компонент) должна быть отрицательной. В термодинамике эту энергию называют энергией Гиббса. Обобщая, можно сказать, что движущей силой диагенеза является стремление осадка понизить свою энергию Гиббса путём разнообразных физико-химических, биохимических и других процессов, происходящих в осадке.

Важную роль в диагенезе играет органическое вещество (ОВ) осадка, которое, разлагаясь аэробными бактериями, поглощает из среды кислород и выделяет в неё CO_2 , H_2S , NO_3^- , H_2O , а разлагаясь в бескислородной среде анаэробными бактериями, поставляет в среду CH_4 , NH_3 , NH_4^+ , N_2 и органические кислоты, и другие соединения (при неполном разложении). Поэтому ОВ будет изменять среду осадка и по её химизму, и по её параметрам pH , Eh . Это заставит осадок дополнительно устранять возникающую неравновесность среды и компонент осадка. Диагенез длится десятки – сотни тысяч лет и за это время в осадке успевают произойти большие изменения и образуются новые

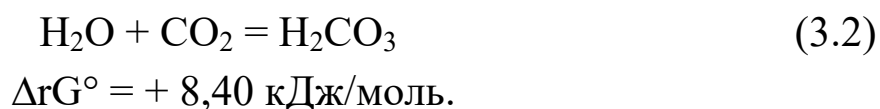
(аутигенные) минералы, которые цементируют частицы осадка, превращая его в крепкую породу.

Главными процессами, происходящими в осадке в стадию его диагенеза являются следующие: растворение и коррозия минеральных частиц; восстановление; гидролиз; разложение ОВ; диффузия ионов, молекул и их химические взаимодействия друг с другом и с компонентами осадка с образованием аутигенных минералов; раскристаллизация коллоидов, их гелей, аморфных фаз и перекристаллизация тонкодисперсных фаз укреплением зерен; трансформации кристаллических структур слоистых силикатов; метасоматоз и другие процессы.

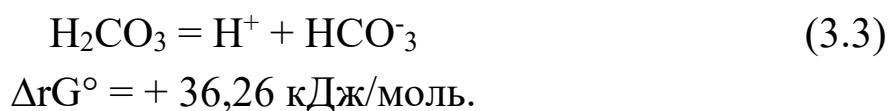
Морская вода является недосыщенной по отношению ко всем компонентам осадка и поэтому способна их растворять, но сделать это трудно, так как они практически нерастворимы. Однако, растворяющая способность морской воды сильно возрастает, если в ней появляются кислоты, главными из которых являются угольная, сероводородная, азотная, органические кислоты и другие. Например, растворение кальцитового компонента осадка обычно демонстрируют уравнением карбонатного равновесия (3.1):



Чтобы раскрыть механизм действия этого уравнения выделим в нём три стадии. На первой стадии CO_2 и H_2O образуется угольная кислота:



На второй стадии угольная кислота диссоциирует на ионы H^+ и HCO_3^- :

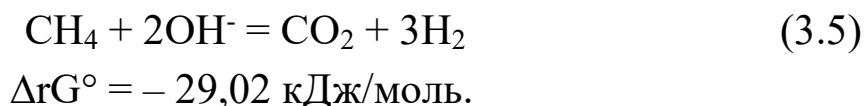


На третьей стадии, образовавшиеся ионы H^+ производят гидролизное растворение кальцита по реакции (3.4):



Реакция 3.1 – 3.3 имеют $\Delta_r G^\circ > 0$ и это означает, что они не должны протекать слева направо. Однако, следует учесть следующее. Вычисление $\Delta_r G^\circ$ производится для стандартных условий, когда активности всех компонент реакции принимаются одинаковыми. В реальных же условиях они – разные и определяются в основном концентрацией компонента. Когда активность (концентрация) исходных компонентов увеличиваются, то это приводит к уменьшению $\Delta_r G^\circ$ вплоть до отрицательных значений и тогда реакция самопроизвольно пройдет слева направо. Поэтому, что реакция 3.1 – 3.3 протекали слева направо следует увеличить концентрацию CO_2 в среде реакции. Углекислый газ CO_2 имеется в атмосфере Земли в количестве 0,03 %. Расчёты по уравнениям 3.2 и 3.3 для $\text{CO}_2 = 0,03 \%$ показывают, что вода, равновесная с земной атмосферой будет иметь $\text{pH} = 5,7$ и способна растворять кальцит в зонах выветривания, а в Океане растворения не будет, так как у морской воды $\text{pH} = 8,2$. Значит для растворения кальцита в морях, океанах необходим дополнительный источник CO_2 или дополнительный источник ионов H^+ . Таковым источником является захороненное в осадке ОВ, так как его разложение в аэробной среде аэробными бактериями продуцирует образование CO_2 . Образующаяся в диагенезе угольная кислота может не только растворять кальцит, но и корродировать поверхность зерен других минералов.

Любопытно, что метан CH_4 , образующийся в анаэробной среде глубоководных илов в результате анаэробного разложения, захоронённого ОВ, реагируя с ионами OH^- морской иловой воды, тоже продуцирует образование CO_2 по реакции:

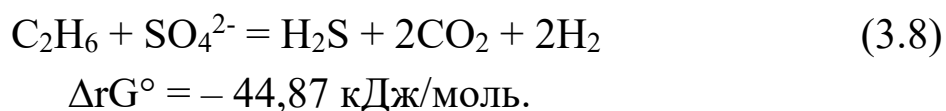
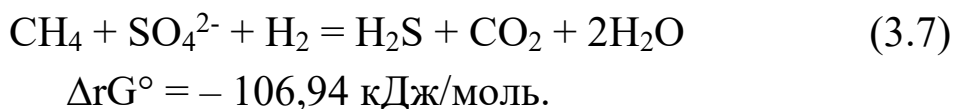


Этот CO_2 , реагируя с водой, тоже образует угольную кислоту, которая будет растворять кальцитовую компоненту этих илов (отмершей планктон). Из этого вытекает два важных следствия: 1) уровень карбонатной компенсации будет зависеть не только от батиметрической глубины (3,5 – 5,5 км), но и от интенсивности процессов анаэробного разложения ОВ в известковых илах; 2) интенсивное поглощение ионов OH^- в воде известковых илов по реакции 3.5 должно приводить к уменьшению её щелочности и в тоже время – к увеличению её кислотности вследствие образования CO_2 и в целом интенсифицировать растворение кальцита в среде осадка и исчезновение кальцитовых раковин отмерших планктонных организмов и захороненных в глубоководных иловых осадках.

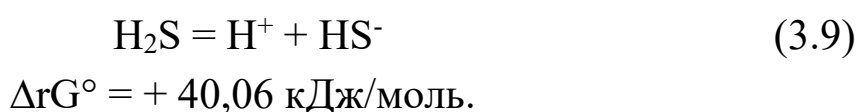
Растворение кальцита в глубоководных иловых осадках может производить и сероводородная кислота H_2S , которая образуется в осадке в анаэробных условиях при разложении ОВ анаэробными бактериями. Эти бактерии, разлагая ОВ, продуцируют метан CH_4 , этан C_2H_6 и другие углеводороды, а также сероводород H_2S , для которого серу они заимствуют у иона SO_4^{2-} иловой морской воды, восстанавливая её из S^{6+} в ион S^{2-} . Ион S^{2-} , соединяясь с молекулой водорода H_2 , порождает H_2S по реакции (3.6):



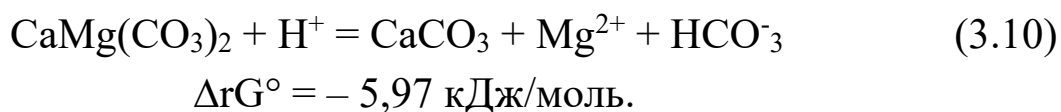
Другие биохимические реакции образования сероводорода с участием метана, этана, сульфат – иона морской иловой воды можно записать в виде:



Сероводород неплохо растворяется в воде. Его растворимость в воде, равновесной с сероводородной атмосферой, составляет 99 г/л. Это в 2,7 раза больше, чем растворимость CO_2 (37 г/л) в воде равновесной с углекислотной атмосферой. Растворённый в воде сероводород может диссоциировать по реакции:

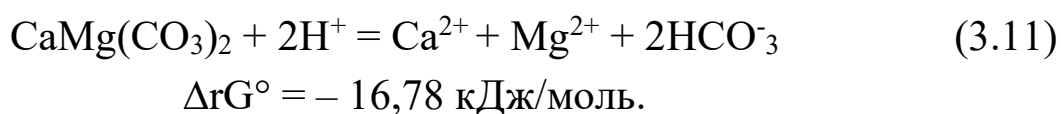


равновесие которой (т.е. $\Delta rG^\circ = 0$) достигается при $\text{pH} = 4$, а при $\text{pH} > 4$ энергия ΔrG° реакции (3.9) становится отрицательной. Эти данные показывают возможность образования кислой с $\text{pH} > 4$ сероводородной среды в иловой воде при разложении ОВ осадка анаэробными бактериями. Эта кислая среда способна растворять в процессе диагенеза содержащиеся в осадке кальцитовые и даже доломитовые компоненты, а также проводить раздоломичивание, преобразовывая доломитовую породу в известняк по реакции (3.10):



Если примем концентрацию компонент Mg^{2+} , HCO_3^- этой реакции равной их содержанию в современном Океане и вычислим концентрацию ионов H^+ необходимую для протекания этой реакции слева направо, то получим $\text{pH} \leq 7,8$. Значит, современная вода Океана с её средним значением $\text{pH} = 8,2$ не может производить раздоломичивание доломитовых осадков без дополнительных раскислителей, каковыми являются продукты разложения ОВ в диагенезе осадка.

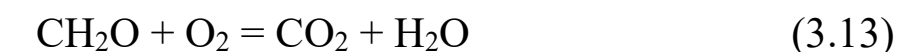
Мы произвели расчёт способности современной по химизму воды Океана растворять доломит и кальцит по реакциям:



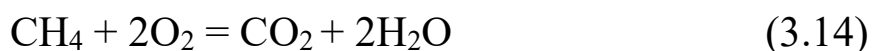
Оказалось, что для растворения доломита требуется вода с $\text{pH} = 8,5$, а для растворения кальцита нужна вода с $\text{pH} = 9,1$. Вода Океана имеет $\text{pH} = 8-8,5$ (среднее $\text{pH} = 8,2$). Значит вода современного Океана будет легко растворять кальцит, способна, но находится на грани этой способности, растворять доломит и не способна раздоломичивание доломита.

Реакция окисления в диагенезе развиваются в основном при разложении захоронённого в осадке ОВ. Другие компоненты осадка, принесённые из зон выветривания, являются уже окисленными при химическом выветривании пород субстрата, и химические элементы переведены в высшие степени окисления (за исключением некоторых состояний, как например Mn^{7+} и т.п.). Разложение ОВ производят бактерии, которых в осадке очень много, до одного миллиарда в одном грамме ила. Характер разложения и окисления ОВ определяется средой осадка. Наличие кислорода в среде вызывает развитие аэробных бактерий, которые продуцируют кислородсодержащие компоненты

разложения ОВ, главными из которых являются CO_2 и H_2O , формальдегид CH_2O , метаном CH_4O и др. При отсутствии кислорода в среде осадка развиваются анаэробные бактерии, продуцирующие бескислородные компоненты разложения ОВ, такие как метан CH_4 , этан C_2H_6 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , бензол C_6H_6 и др. Образующиеся компоненты разложения ОВ начинают взаимодействовать с другими компонентами среды осадка и могут существенно изменить её химизм. Так, например, в кислородсодержащей среде возможны реакции 3.13 и 3.14:



$$\Delta_r G^\circ = - 521,58 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta_r G^\circ = - 817,88 \text{ кДж/моль.}$$

В этих реакциях выделяется большая энергия. Поэтому при свободно доступе кислорода и большом количестве ОВ – компонент может произойти взрыв и горение. В условиях диагенеза содержания кислорода и компонент разложения ОВ являются небольшими, поэтому реакции 3.13 и 3.14 будут протекать без взрыва и горения, а в продуктах окажутся CO_2 и H_2O , которые, реагируя друг с другом, образуют угольную кислоту H_2CO_3 по реакции 3.15:



$$\Delta_r G^\circ = +8,40 \text{ кДж/моль.}$$

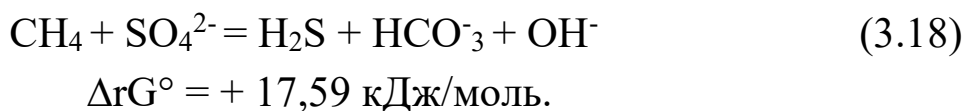
Так как у реакции 3.15 величина $\Delta_r G^\circ$ больше нуля, то равновесная концентрация угольной кислоты оказывается небольшой, порядка 34 г/л, но она будет заметно раскислять среду осадка. Кислота будет диссоциировать с образованием ионов H^+ и HCO_3^- по реакции:



$$\Delta_r G^\circ = + 36,26 \text{ кДж/моль.}$$

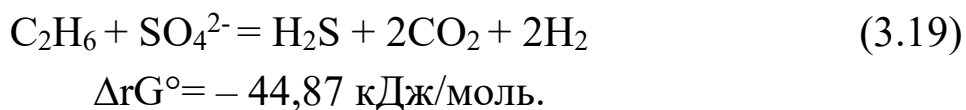
Равновесная концентрация ионов H^+ реакции 3.16 с учётом равновесной концентрации H_2CO_3 , получаемой по уравнению 3.15, продуцирует рН среды реакции 3.16 величиной порядка $pH = 3,9$, то есть среда станет кислой и это существенно кислее, чем в среднем для воды Океана ($pH = 8,2$).

Компоненты разложения ОВ в диагенезе тоже «ищут» кислород, как наиболее выгодного партнёра реакции. Если они его встречают на своем пути, мигрируя от мест разложения ОВ, то химически реагируют с ним, образуя CO_2 и H_2O , как например в реакциях 3.13 и 3.14. Если они не находят свободный кислород, то начинают отнимать его у встречных кислородсодержащих компонентов. Например, встречая ион SO_4^{2-} , которого в морской воде довольно много – 2,7 г/л (уступает лишь иону Cl^-), то отнимает у него кислород и образует сероводород по реакциям три 3.17, 3.18:



В результате создается сероводородная среда.

Этан C_2H_6 как компонент продуктов разложения ОВ в диагенезе осадков, реагируя с ионами SO_4^{2-} морской воды, пропитывающей осадок, тоже продуцирует сероводород и углекислый газ по реакции 3.19:

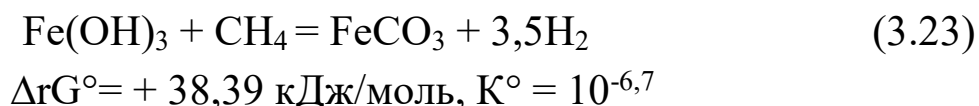
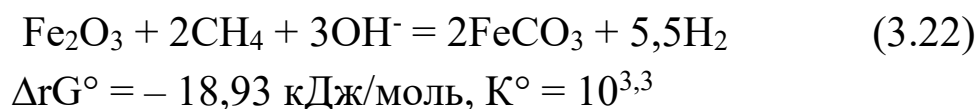
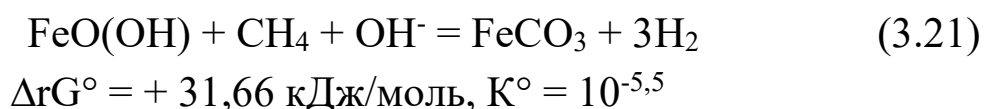
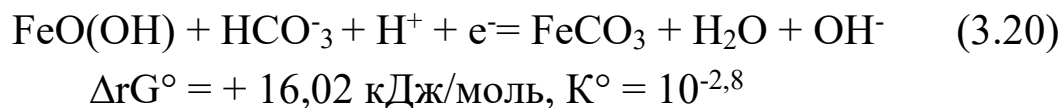


Образующийся сероводород, растворяясь в воде среды диагенеза и диссоциируя на ионы H^+ и HS^- , создает, как было показано выше, локальную кислую ($pH = 4$) сероводородную среду.

Приведённые данные показывают, что бактериальное разложение в диагенезе захоронённого в осадке ОВ, создает углекислотную или углекислотно-сероводородную кислую среду, причём она оказывается неоднородной по кислотности и по компонентному составу. Её максимумы отвечают областям, более обогащенными ОВ. Всё это создает предпосылки для встречной миграции кислотофильных и кислотофобных ионов, молекул в пространстве среды диагенеза и образования стяжений, конкреций и им подобных форм агрегатов, образующихся в диагенезе (аутигенных) минералов. Щелочная вода Океана становится кислой в осадке при его диагенезе. Неоднородность среды диагенеза по pH, Eh и по концентрации растворённых в воде ионов, молекул вызывает локальную миграцию вещества в слое осадка и приводит к образованию конкреций (кальцитовых, сидеритовых, опаловых, халцедоновых, фосфоритовых, пиритовых, марказитовых и др.), а также к обогащению отдельных участков и прослоев осадка теми или иными аутигенными минералами. Например, в участках кислой среды идёт растворение и удаление карбонатов и осаждение кремнезёма, а в участках со щелочной средой, наоборот, растворяются и удаляются опаловые компоненты и осаждаются карбонаты.

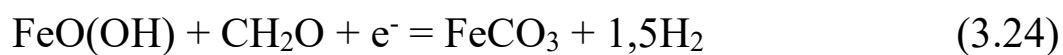
Расходование кислорода среды аэробными бактериями на окисление ОВ и продуктов его разложения обуславливает понижение окислительного потенциала среды (Eh). При большом количестве ОВ на его окисление может израсходоваться весь кислород среды осадка, и она из окислительной кислородной превратится в восстановительную углекислотную. Для окисления, остающегося количества ОВ будет расходоваться кислород от сульфата – иона SO_4^{2-} морской воды осадка с помощью сульфат – редуцирующих бактерий и среда станет углекислотно – сероводородной. Если в среде осадка нет ионов SO_4^{2-} (либо их не было вообще, как в осадке болот, либо они уже израсходованы, например, в глубоководных илах Океана), то бактерии начнут извлекать кислород из какого-то другого кислородосодержащего компонента осадка. Таковым обычно оказываются гидроксид и оксид железа

FeO(OH), Fe₂O₃, образовавшиеся в зонах выветривания и принесённые водой в виде тонкой взвеси и коллоидных частиц в болота, моря, океаны. Здесь они захораниваются в осадке, а в стадию его диагенеза участвуют в биохимических реакциях, как например 3.20 – 3.23:

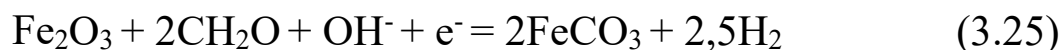


Реакция 3.20 требуется слабощелочную (pH = 7,8), восстановительную (Eh = – 166 мВ) среду с высокой концентрацией HCO₃[–] (в 11 раз больше, чем в Океане). Она может реализоваться в диагенезе осадков болот. Реакция (3.21) требует щелочную среду с pH > 8,4 и восстановительные условия (Eh = – 328 мВ). Она может реализоваться в диагенезе глубоководных иловых осадков. Реакция (3.22) требует сильнощелочную среду с pH > 12,9 и восстановительные условия (Eh = – 196 мВ). Её реализацию можно предполагать в иловых осадках лиманов и в глубоководных иловых осадках Океана. Реакция (3.23) требует высокой концентрации метана (3,6 г/л) в среде осадка и может быть реализована в осадках болот.

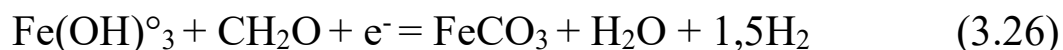
Рассмотрим возможность протекания в диагенезе реакций гидроксидов и оксида железа с формальдегидом CH₂O – продуктом бактериального разложения ОВ.



$$\Delta rG^\circ = -66,47 \text{ кДж/моль, } E_h = -0,69 \text{ В.}$$



$$\Delta rG^\circ = -215,19 \text{ кДж/моль, } E_h = -2,23 \text{ В.}$$



$$\Delta rG^\circ = -139,61 \text{ кДж/моль, } E_h = -1,45 \text{ В.}$$

Энергетически эти три реакции могут протекать в диагенезе. Однако, они требуют высокого восстановительного потенциала среды (особенно реакции 3.25, 3.26), который не достигается в океанических осадках. Поэтому их широкое распространение в диагенезе океанических осадков является маловероятным. Реакция 3.24, требующая меньшей восстановленной среды, может протекать в диагенезе болотных осадков и приводить к накоплению болотных сидеритовых железных руд.

Выделяют две категории диагенеза: 1) субаквальный (подводный) – под дном морей, океанов, озёр; 2) субэвальный, протекающий на суше под покровом континентальных осадков (включая торфяники) или почв. Обязательным компонентом диагенеза является вода. При субаквальном диагенезе воды очень много, и она изначально является захоронённой придонной водой осадочного бассейна. С углублением в осадок количество воды уменьшается, и она становится все более минерализованной вследствие взаимодействия с минеральными компонентами осадка и с разлагающимися ОВ. В минеральных компонентах осадка продолжают реакции химического и выветривания (гидролиз, гидратация, карбонатизация), начатые еще на суше в зонах выветривания. В осадках ещё сохраняется много полевых шпатов, амфиболов, слюд др., которые не успели разложиться, так как стадии выветривания и переноса это короткие по времени стадии (не более нескольких тысяч лет), а диагенез охватывает десятки – сотни тысяч лет. За

время диагенеза компоненты осадка подвергаются дальнейшему гидролизу (разложению), а продукты гидролиза претерпевают гидратацию, карбонатизацию, растворение, восстановление (для более окисленных химических элементов), а также взаимодействуют с продуктами биохимического разложения захороненного в осадке ОВ, главными из которых являются CO_2 , CH_4 , H_2 , CH_2O , CH_4O , C_2H_2 , C_3H_8 , C_6H_6 и др. Нередко бывает, что в осадок поступает свежий вулканический материал, который не проходил стадию выветривания и поэтому в диагенезе он претерпевает наиболее интенсивные преобразования реакциями гидролиза, гидратации, карбонатизации.

Наддонная вода и верхняя часть осадка (20 – 30 см) взаимодействуют друг с другом. В воду из осадка поступают CO_2 , H_2S , H_2 , CH_4 и др., а осадок из придонной воды поступают O_2 , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^\circ_3$, Na^+ , K^+ и др. Кислород, сульфат – ион и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ идут на окисление органики, Ca , Mg , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – на образование аутигенных карбонатов (кальцит, доломит, сидерит), ион SO_4^{2-} идёт частично на образование аутигенного гипса. Известковые осадки при поступлении Mg^{2+} подвергаются доломитизации. В итоге, поровая вода осадка оказывается обогащенной большим количеством различных химически активных компонентов и способна продуцировать образование аутигенных минералов, которые цементируют компоненты рыхлого осадка, превращая его в породу.

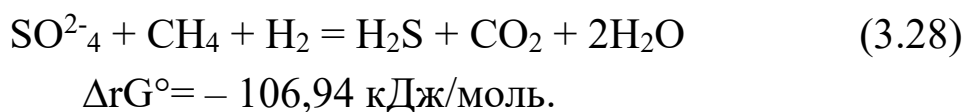
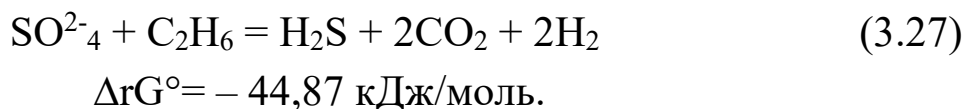
В диагенезе происходит не только образование новых минералов, но и трансформация уже существующих минералов процессами: раскристаллизации аморфных компонентов (опал, халцедон); перекристаллизации с укрупнением зёрен тонкодисперсных компонент; метасоматическими замещениями ионов в минералах; трансформацией кристаллических структур слоистых силикатов. Известно более 300 аутигенных минералов. Из них наиболее распространены: сульфиды железа, гидроксиды и оксиды железа, марганца, алюминия, кремния (опал, халцедон, кристобалит), карбонаты Ca , Mg , Fe , сульфаты Ca ,

фосфаты Са, глинистые минералы, цеолиты. В основном, это мелко-зернистые до коломорфных образования. Неравномерности в объеме осадка параметров среды по концентрации растворимых компонентов, по кислотности – щелочности (рН), по величине окислитель – восстановитель потенциала (Еh) и др. вызывают собирательную миграцию одних компонентов к центру, где среда благоприятна для их аутигенного минералообразования, а у других компонентов, наоборот, вызывают миграцию компонент, удаляющую их от неблагоприятных для их минералообразования участков среды. Это порождает в осадке образование минеральных агрегатных скоплений (оолиты, сферолиты, пизолиты, конкреции, желваки), минеральных пленок на поверхности частиц осадка. При массовом образовании аутигенного минерала во всём объеме осадка он, заполняя все межзерновые поры, порождает базальный тип цементации.

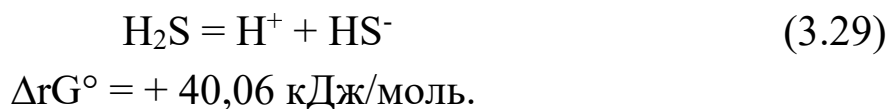
Важнейшим компонентом осадка в диагенезе выступает ОВ. Чем его меньше в осадке, тем слабее диагенез и меньше образуется аутигенных (диагенетических) минералов, цементирующих осадок и тем меньше его литификация. Поэтому хуже всех литифицируются песчаные, гравийно-галечные осадки, которые до конца стадии диагенеза чаще всего остаются рыхлыми. Наиболее интенсивно диагенез протекает в глинистых осадках, обогащённых ОВ (растительные и животные остатки и продукты их гипергенной переработки – органические кислоты и металлоорганические коллоидные соединения, приносимые реками, а также планктон. В осадке ОВ начинает окисляться растворённым в иловой воде кислородом и перерабатываться бактериями и другими микроорганизмами, которых в иле очень много. Когда для окисления ОВ растворённого кислорода оказывается недостаточно, что происходит с углублением в осадок на десятки – сотни сантиметров, он начинает извлекаться из ионов SO_4^{2-} , из гидроксидов Fe^{3+} , Mn^{4+} и др. Бактерии, разлагая ОВ и поглощая кислород, выделяют в иловую воду CO_2 , вызывая образование угольной кислоты H_2CO_3 и растворение карбонатных компонент осадка ионами H^+ угольной кислоты

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$. При этом понижается pH среды и происходит корродирование обломочных компонент осадка. Наоборот, уход CO_2 вверх в наддонную воду вызывает кристаллизацию аутигенного карбоната (кальцита, доломита, сидерита).

Поглощение кислорода из иона SO_4^{2-} иловой воды компонентами анаэробного разложения ОВ можно выразить реакциями 3.27, 3.28:

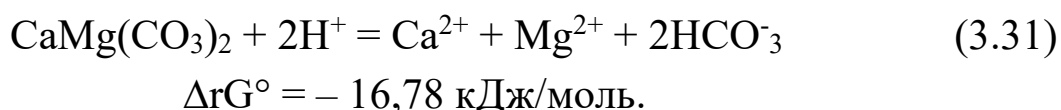


Образующийся в этих реакциях газ H_2S неплохо растворяется в воде. Его молекулярная растворимость при стандартной активности газа H_2S составляет 99 г/л. Молекулы H_2S в воде диссоциируют по реакции 3.29:

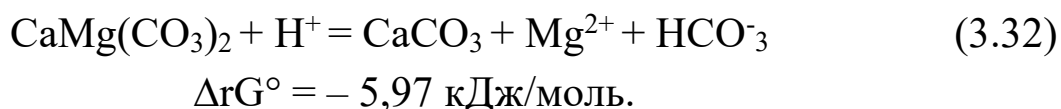


Из этих данных находим термодинамическое произведение растворимости ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{HS}^-]$, равное $10^{-8,02}$. При равенстве активностей H^+ и HS^- локально среда реакции 3.29 оказывается кислой с $\text{pH} = 4$. Смешиваясь со щелочной (с $\text{pH} = 8,2$) морской водой, захороненной в осадке эти дополнительные ионы H^+ от H_2S могут значительно понизить её pH, то есть произвести её раскисление, достаточное для растворения карбонатных компонентов осадка, например, по реакциям 3.30 и 3.31:



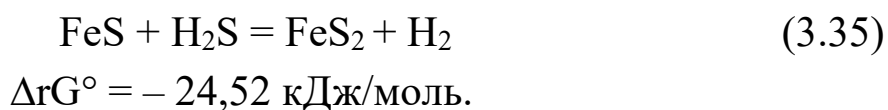
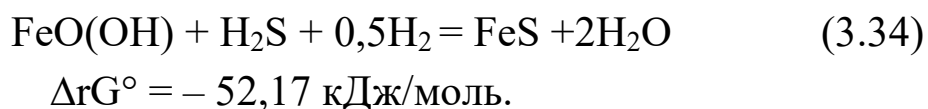
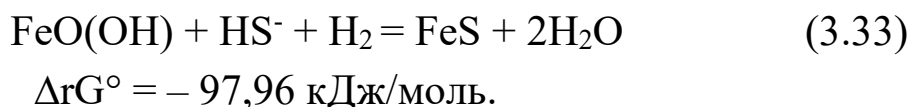


И производить раздоломичивание доломита по реакции 3.32:



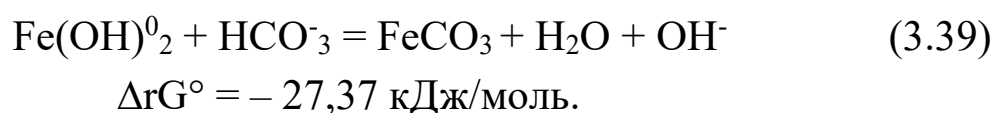
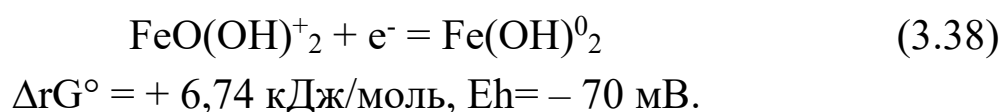
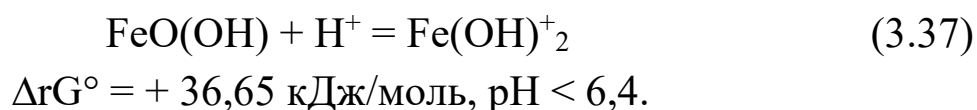
Любопытно, что доломит легче раздоломитить, чем растворить, а уж затем растворить кальцит.

В результате расходования кислорода на окисление ОВ среда диагенеза становится восстановительной. С глубиной (от дна) восстановленность среды осадка увеличивается, её Eh понижается до – 150 – 300 мВ. Образование в диагенезе угольной и сероводородной кислот понижает pH захороненной в осадке морской воды от её среднего значения pH = 8,2 до pH = 6,8. Понижение Eh вызывает восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺ в компонентах среды осадка. Восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺ в осадке может происходить двояко: 1) по сероводородному типу; 2) по глеевому типу. Первый тип обусловлен появлением в осадке сероводорода, который приводит к образованию сульфидов железа, например по реакциям:



$$\Delta rG^{\circ} = - 76,69 \text{ кДж/моль.}$$

В реакциях 3.33 и 3.34 показано образование троилита по гётиту, в реакции 3.35 образуется пирит по троилиту, а реакция 3.36 обобщает две предыдущие реакции 2.34 и 2.35. Все реакции идут самопроизвольно слева направо с выигрышем энергии. Глеевый тип восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} происходит в среде осадка с пониженными значениями рН и Eh, то есть в кислой, восстановительной среде. В этой среде тонкодисперсные и коллоидные частички гётита $\text{FeO}(\text{OH})$, приносимые из зон выветривания, при участии гидрокарбонатных ионов HCO_3^- (как продукта диссоциации угольной кислоты) порождают аутигенные сидерит FeCO_3 по последовательным реакциям 3.37-3.39:



По реакции 3.37 гётит переходит в более растворимую ионно-молекулярную форму железа $\text{Fe}(\text{OH})^+_2$. Кислая среда с $\text{pH} < 6,4$ смещает равновесие этой реакции, и она пойдёт слева направо. Образующиеся ионы $\text{Fe}(\text{OH})^+_2$ в слабо восстановительной среде (достаточно $\text{Eh} = - 70$ мВ) по реакции 3.38 переходят в растворимые молекулы $\text{Fe}(\text{OH})^0_2$, которые, реагируют с HCO_3^- , по реакции 3.39 порождают сидерит. Сидерит образует рассеянные в осадке включения, стяжения, конкреции. Такой глеевый тип диагенеза характерен для торфяников, приводящий к накоплению под подошвой торфяника сидеритовых железных руд. Растительное ОВ болот в диагенезе превращается в торф.

Глеевый тип диагенеза, помимо торфяников, может развиваться в глубоководных участках морских бассейнов, где он может сменять (с погружением в осадок или во времени) сероводородный тип диагенеза. Поэтому в морских осадках часто аутигенные пирит и сидерит сосуществуют, но образуются не синхронно, а в разные последовательные периоды диагенеза илистых осадков. Степень диагенетических преобразований напрямую зависит от длительности диагенеза, а длительность диагенеза связана обратной зависимостью от скорости осадконакопления. Чем меньше скорость осадконакопления, тем интенсивнее диагенез и меньше рассеянного ОВ сохранится в породе, что уменьшает перспективы нефтеобразования в этой породе в стадию катагенеза. Наоборот, скорость осадконакопления, тем слабее диагенез и тем больше рассеянного ОВ сохранится в породе, что повышает перспективы нефтеобразования в этой породе в стадию катагенеза.

Интенсивность развития в осадке верхней окислительной и нижележащей восстановительной зон диагенеза определяется в основном количеством ОВ, захороненного в осадке. Если ОВ в осадке мало, то восстановительная зона может и не развиваться, а если – очень много, то в морском осадке развиваются обе восстановительные зоны: верхняя – сероводородная, нижняя – глеевая. В континентальных водоемах при обилии ОВ в осадке развивается лишь глеевая восстановительная подзона, а выше – окислительная зона. В песчаных осадках диагенез протекает слабо, так как они бедные ОВ. Пески почти не уплотняются (так как зерна касаются друг друга и их трудно дополнительно сблизить). Аутигенное минералообразование в песчаных осадках определяется главным образом взаимодействием захороненных в осадке морских вод и поступающих в песчаные пласты иловых растворов из нижележащих уплотняющихся глинистых осадков и пород (илизионные воды).

Климат опосредованно оказывает существенное влияние на процессы диагенеза осадков и в основном – определяя количество захоронённого ОВ и характер продуктов его метаболизма. По климату Н.М.

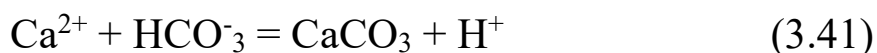
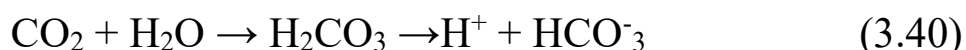
Страхов выделяет типы диагенеза: нивальный (ледовый), аридный, гумидный. Гумидный он делит на подтипы: холодный, умеренный, субтропический, тропический. Интенсивность диагенеза возрастает в порядке перечисленных выше типов и подтипов. Толщина зоны диагенеза обратно пропорциональна скорости осадконакопления. На шельфе она в среднем составляет 250 – 300 м, а вблизи побережья – 10 – 50 м. На суше толщина зоны субаэрального диагенеза составляет в среднем от 5 – 10 м до 20 – 50 м (до уровня грунтовых вод).

Субаэральный диагенез наиболее интенсивен в тропиках с обилием атмосферных осадков, растительности и животного мира, и активной бактериальной средой. Здесь атмосферные воды, просачиваясь через почву, насыщаются органическими кислотами и становятся ещё более кислыми, чем дождевая вода, у которой $\text{pH} = 5,7$. Атмосферный кислород здесь быстро тратится на окисление ОВ и нижняя часть зоны диагенеза становится восстановительной, как и в субаквальном диагенезе. Наиболее низкие значения pH и E_h развиваются в нижней части зоны диагенеза, где процесс может достигать глеевого типа с образованием аутигенного сидерита, как например, под торфяниками, а кислая вода среды, выщелачивая K , Na , Ca , Mg , Fe^{2+} , Mn^{2+} из полевых шпатов, слюд, глинистых гидрослюдистых минералов, трансформирует их (частично, а иногда и полностью) в каолинит.

В аридном климате очень мало воды и ОВ. Здесь интенсивно протекают окислительные процессы под действием атмосферного кислорода, а под действием поднимающейся снизу от водоносного горизонта капиллярной воды, насыщенной щелочными и щелочноземельными элементами, а также ионами HCO_3^- , SO_4^{2-} и др. развивается окислительная щелочная среда, в которой на испарительном барьере образуются аутигенные минералы кальцит, доломит, гипс, ангидрид, опал. В районах развития древних солеродных бассейнов, поднимающаяся к поверхности капиллярная вода может обогащаться бором и выносить его в виде ионов BO_2^- , B_4O_7 , H_2BO_3^- , BF_4^- в верхнюю часть зоны диагенеза, где он фиксируется в образующихся здесь аутигенных боратах:

гидробораците $\text{MgCaB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; боронатрокальците $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, пандермите $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др. Их накопление может порождать экзогенные месторождения бора.

В областях развития ледниковых отложений, по их периферии формировались покровы алевроитовой пыли (лёссы). Их угловатые частички скрепляются карбонатами, которые образуются при взаимодействии атмосферного CO_2 , поровой воды и ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , отнимаемых у алевроитовых частиц при их гидролизе по реакции 3.40 и 3.41:



$$\Delta_r G^\circ = + 10,81 \text{ кДж/моль.}$$

Реакция 3.41 начнёт протекать слева направо при локальном повышении концентрации Ca^{2+} (до 0,16 г/л) и $\text{pH} > 5,7$, так как при этих параметрах величина $\Delta_r G^\circ$ становится отрицательной ($\Delta_r G^\circ = - 0,06$ кДж/моль).

В нефтяной геологии чрезвычайно важно знать, как протекал процесс диагенеза в осадках, потенциально перспективных для образования нефтяных углеводородов. Например, глинистые, карбонатные, кремнистые осадки с большим количеством захороненного в них ОВ сапропелевого типа являются потенциально перспективными нефтематеринскими образованиями. Однако, если их диагенез протекал в окислительной обстановке, то основная масса захороненного ОВ может оказаться окисленной уже в стадии диагенеза и такие толщи осадков становятся малоперспективными или вообще бесплодными попадая в зону нефтеобразования в стадию метагенеза. Наоборот, если диагенез протекал в восстановительной среде, то сапропелевое ОВ осадка сохраняется, попадая в катагенезе в зону нефтеобразования, продуцирует углеводороды нефтяного ряда, способные порождать месторождения нефти. В этом плане показательным являются Камско-Кинель-

ские прогибы. На их дно выходили глубинные гидротермы, приуроченные к зонам развития Камского глубинного разлома, протягивающегося от Волги до Урала. Природная вода нагревалась гидротермами. Это способствовало бурному развитию бентосных организмов и захоронению большого количества ОВ в формирующихся здесь осадках. Однако, гидротермы вызывали образование вертикальной конвекции воды в этих впадинах и верхние, насыщенные кислородом морского бассейна, погружаясь на дно прогиба, создавали там окислительную среду, которая охватывала и значительную верхнюю часть осадочной толщи. Диагенез в ней протекал в окислительных условиях и ОВ в ней оказалось в значительной мере окисленным и его перспективы в отношении нефтеобразования оказались пониженными.

4. Катагенез

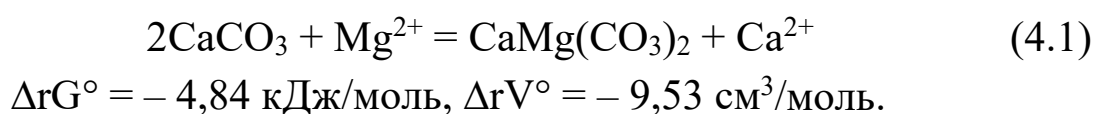
Катагенез – это стадия глубинного преобразования осадочной породы под действием повышенных температур, давлений и подземных минерализованных вод. Зона катагенеза протягивается до глубины 5 км. Температура здесь вверху – 20 – 25 °С, а внизу – 200 °С, давление нарастает от первых сотен бар до 1,5 кбар (150 Мпа). Длительность катагенеза – от сотен миллионов лет до 1 – 1,5 млрд. лет. Пройдя диагенез, порода в катагенезе попадает в новые условия среды, поэтому все её компоненты стремятся прийти в физико-химическое равновесие с этими новыми условиями. Поэтому в породе происходят изменения и в её вещественном составе, и в структурно-текстурных особенностях. Рост температуры с глубиной сильно ускоряет эти процессы катагенетических преобразований. Рост давления с глубиной вызывает уплотнение породы, отжатие излишек поровой воды, дегидратацию минералов породы, сопряженную с их структурными преобразованиями. Первой удаляется вода, сначала свободная, затем плёночная, вслед за ней – структурная межслоевая, затем – конституционная. Происходит уплотнение пород, уменьшение её пористости и вследствие этого отжимается излишняя вода. Листоватые минеральные частички приобретают плоско – параллельную ориентировку, как бы поворачиваются своей плоскостью перпендикулярно вектору сжатия, так как вдоль этого вектора они растворяются, а перпендикулярно ему они регенерационно нарастают. Аналогично растворению в участках контакта сдавливаемых зерен и регенерационное нарастание в участках пор происходит и с зёрнами других минералов. Например, по этой причине регенерационной (аутигенный) кварц, заполняя свободные поры, образует кварцевый цемент в песчаниках и при этом ещё уменьшается пористость породы. Когда контактируют зёрна минералов разной стойкости к растворению, более податливой минерал растворяется в зоне контакта и регенерационно нарастает в участках пор, а более стойкий минерал как бы вдалбливается в зоне контакта в более податливый

минерал. Это локальное внедрение более устойчивых минералов в менее устойчивые вызывает дополнительную цементацию породы. Явление растворения минералов в зонах контакта зёрен и кристаллизации здесь же (из продуктов растворения) нового (аутигенного) минерала приводит к формированию контактового цемента и цементации породы. Все это выражается в том, что с увеличением глубины погружения породы, она уменьшает свою пористость и увеличивает сцементированность. Песчаные породы становятся крепкими песчаниками, а глины становятся неразмокаемыми аргиллитами.

В катагенезе продолжают незавершённые в диагенезе процессы гидролиза силикатов, принесённых из зон выветривания. В результате, полевые шпаты превращаются в смектиты (монтмориоллонит) в щелочной среде, а в кислой – в каолинит. Мусковит в щелочной среде переходит в глинистый минерал иллит (гидрослюда), а в кислой – в каолинит. Биотит в щелочной среде переходит последовательно в гидробиотит – вермикулит – глауконит – монтмориллонит, а в кислой среде – в хлорит – каолинит. По вулканическим пироксенам, амфиболам развиваются хлориты. Вулканический пепел основного состава превращаются в хлориты → смектиты, а стёкла кислого состава – в цеолиты. Этот гидролиз, высвобождая щелочные и щелочноземельные элементы, увеличивает рН поровых вод ($\text{pH} > 7$), среда становится щелочной.

Наращение в катагенезе температуры и давления с глубиной стимулирует перекристаллизацию тонкодисперсных минеральных агрегатов в более крупнозернистые с меньшей суммарной энергией некомпенсированности поверхностных зарядов. Например, известняк из пелитоморфного превращается в тонкозернистый. Происходят также изменения и в минералогическом составе пород, и в составе компонентов разложения ОВ. Так, например, опал переходит в халцедон → кварц. Гипс преобразуется в ангидрид вследствие нарастания температуры и давления, водонасыщенные цеолиты (десмин, гейландит и др.) заме-

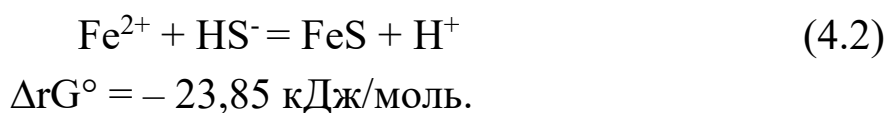
щаются маловодными (ломонит). Происходят структурные трансформации в слюдах и глинистых минералах: удаляются межслоевые молекулы воды; триоктаэдрический структурный мотив сменяется диоктаэдрическим мотивом. С уплотнением и уменьшением пористости с глубиной излишки горячей воды вместе с растворёнными в ней кремнеземом и иными ионно-молекулярными компонентами выжимаются в соседние пласты пород, сохранивших к тому времени открытые и незаполненные аутигенными минералами поры. Таковыми обычно являются песчаники, известняки, доломиты, а донорами водных флюидов выступают пласты глин, превращенных в аргиллиты, так как при этом превращении мощность аргиллитовой толщи становится в 1,5 – 3 раза меньше, чем у исходного глинистого пласта. Поступившие из глин в песчаные и карбонатные породы эти горячие водные (илизионные) флюиды производят здесь аутигенное минералообразование, которое уменьшает пористость и тем самым ухудшает коллекторские свойства этих песчаных и карбонатных пластов. Бывают случаи, когда илизионная вода, обогащенная ионами Mg^{2+} , придя в пласт известняка, производит его доломитизацию, которая увеличивает пористость пласта и его коллекторские свойства, так объем образующегося доломита оказывается на 12,9% меньше, чем у исходного известняка. Об этом свидетельствует величина отрицательного объема реакции доломитизации кальцита (4.1) – 9,53 см³/моль:



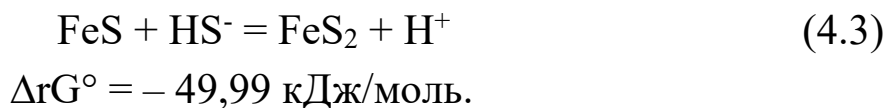
которая составляет 12,9 % от объема замещаемого кальцита 73,87 см³/моль. Сама же реакция имеет отрицательное значение величины изменения энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ = -4,84 \text{ кДж/моль}$ и поэтому она самопроизвольно протекает слева направо.

В зоне катагенеза формируется следующая зональность грунтовых вод. В верхней части зоны доминируют карбонатные воды. С глубиной вследствие расщепления карбонат – ионов на образование кальцита, доломита, воды становятся карбонатно-сульфатным, ниже – сульфатными, ещё глубже – хлоридными.

По данным Н.Б. Воссоевича нефтеобразование протекает в диапазоне температур 80 – 140°C в глинистых, карбонатных, кремнистых породах морского генезиса, насыщенных рассеянным ОВ сапропелевого типа. При среднем температурном градиенте земной коры 30°C/км, нефтеобразование начинается на глубинах 2,5 – 3 км, то есть в средней части зоны катагенеза. Если на этой глубине господствуют сульфатные воды, то на окисление рассеянного ОВ пород, кислород будет браться из сульфат-иона поровой воды, а сульфат – редуцирующие бактерии превратят среду в ион S^{2-} , который, соединяясь с водородом H_2 от бактериального разложения ОВ, образует сероводород. Поэтому в этом случае нефтеобразование будет происходить в кислой сероводородной среде, так как газ H_2S , растворяясь в воде, образует сероводородную кислоту, которая, диссоциируя $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$, порождает свободные ионы H^+ и HS^- . Тиосульфатный анион HS^- , взаимодействуя с ионами Fe^{2+} , порождает троилит по реакции 4.2:



Далее троилит будет переходить в марказит по реакции 4.3:

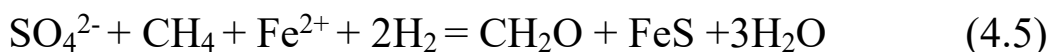


а марказит будет преобразовываться в пирит (реакция 4.4):



$$\Delta rG^{\circ} = -20,32 \text{ кДж/моль.}$$

Поэтому, если зона нефтеобразования располагается в области сульфатных вод, то нефтяные углеводороды будут ассоциировать сульфидами железа. Пиритом, троилитом, марказитом. Нефть становится сернистой, что понижает её качество. Если эта нефть будет мигрировать в вышележащие слои пока не достигнет флюидоупора (покрышки), она сможет в какой-то мере отфильтроваться от сульфидов железа и этим улучшить своё качество. В сульфатной зоне катагенеза в продуктах разложения ОВ осадка в области нефтеобразования появляются кислородосодержащие нефтяные углеводороды, такие как формальдегид CH_2O , метанол CH_4O и др., образование которых можно выразить обобщающими реакциями 4.5 и 4.6:



$$\Delta rG^{\circ} = -37,66 \text{ кДж/моль.}$$



$$\Delta rG^{\circ} = -93,99 \text{ кДж/моль.}$$

Вода нефтяных залежей является кислой, поэтому породы покрышки в верхней части залежи подвергаются интенсивному гидролизу с выносом высвобождаемых щелочных и щелочноземельных элементов K , Na , Ca , Mg , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Остающийся кремнезём SiO_2 производит окварцевание породы и тем самым упрочняет её, повышая её флюидоупорные свойства как покрышки залежи. Водно-нефтяной контакт в нижней части залежи, также является кислотным. Поэтому подстилающие залежь породы тоже подвергаются гидролизу. Щелочные и щелочноземельные элементы, высвобождаемые при гидролизе минералов зоны ВНК в основном, уносятся подошвенными водами, а остающаяся их часть формирует зональность зоны ВНК. Выделяются две зоны. Верхняя – зона разуплотнения, нижняя – зона цементации.

Зона разуплотнения охватывает мощность 1 – 2 м над уровнем ВНК и 1 – 2 м под уровнем ВНК. В зоне разуплотнения пористость породы увеличивается вдвое (до 15%), а плотность уменьшается от 2,4 г/см³ до 2,2 г/см³. В этой зоне широко развивается вторичный каолинит. В зоне цементации плотность пород возрастает от 2,4 г/см³ до 2,7 г/см³, а пористость уменьшается до 1 – 2%. В этой зоне широко развит кварц (опал, халцедон).

Подошвенные воды нефтяных залежей обычно содержат ионы SO²⁻₄ (захороненной морской воды), сера которых в зонах контакта с нефтью восстанавливается бактериями до S²⁻, а последняя в конечном итоге, как было отмечено выше, связывается в пирит. Поэтому пирит может служить надёжным признаком ВНК.

Катагенез делят на две стадии, которым отвечают разные по глубине породы: 1) ранний; 2) поздний (глубинный). Ранний катагенез охватывает толщу пород до глубины 2 – 3 км. Температура в её нижней части возрастает до 100°C, давление – до 0,8 кбар, а пористость понижается от 40% вверху до 15% внизу (таблица 4.1). Поздней катагенез протекает на глубинах 2,5 – 5 км. Температура здесь растёт от 100°C до 200°C, давление – от 1,8 кбар до 1,5 кбар. Пористость уменьшается от 15% до 2%.

Таблица 4.1

Усредненные литолого-геохимические характеристики зон катагенеза в зависимости от глубины залегания:

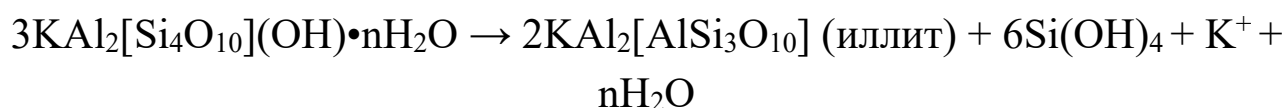
Глубина залегания (км)	0,08	1,2	2,5	5	>5
Плотность пород (г/см ³)	1,3	1,6	2,0	2,6	2,7
Пористость глинистых пород (%)	40	20	15	2	<2
Содержание С орг. в углях (%)	60	65	70	80	>95
Минерализация грунтовых вод (г/л)	1-5	100	200	300	>300

Рост температуры с глубиной повышает химическую активность воды, которая увеличивает растворимость компонентов пород и усиливает гидролиз минералов пород. Гидролиз, расходуя ионы H^+ и поставляя в воду щелочные элементы, увеличивает рН поровых вод. Однако, биохимическое разложение ОВ, продуцируя образование различных кислот, наоборот, уменьшает рН. Поэтому кислотность – щелочность вод зоны катагенеза подвержена значительным вариациям.

В зоне раннего катагенеза породы аморфного кремнезёма диатомиты, трепелы превращаются в опоки вследствие уплотнения, но остаются опаловыми, а по опалу развивается кристобалит и халцедон. Торф переходит в бурый уголь. За счёт рассеянного в породе сапропелевого ОВ в низах зоны начинают формироваться нефтяные углеводороды, но ещё в незначительном количестве. Глинистые породы могут играть роль манометра через свою плотность, так как она у них линейно возрастает от $1,3 \text{ г/см}^3$ на глубине 80 м до $2,0 \text{ г/см}^3$ на глубине 2,5 км, а углистое вещество пород может играть роль термометра, так как содержание $C_{орг.}$ в нём линейно увеличивается от 60 % на глубине 80 м до 70 % на глубине 2,5 км (что отвечает увеличению температуры среды от 30°C до 100°C) и далее до 80 % на глубине 5 км ($\sim 200^\circ\text{C}$).

Глубинный (поздний) катагенез протекает на глубинах 2,5 – 5 км. Температура здесь растёт от 100°C до 200°C , давление увеличивается от 0,8 кбар до 1,5 кбар. Пористость в глинистых породах уменьшается от 15 % до 2 %, а их плотность увеличивается до $2,6 \text{ г/см}^3$ на глубине 5 км. Подземные воды в зоне являются высокоминерализованными (более 300 г/л) и становятся сульфатными (после связывания карбонат – иона в осаждающихся карбонатах в верхней, ранней зоне катагенеза), глубже они становятся хлоридными вследствие связывания иона SO_4^{2-} в осаждающемся ангидрите. Гипс здесь не устойчив, так как переходит в ангидрит при температуре выше 48°C и давлении более 2,1 бара (0,0021 кбар). Поры заполняются аутигенными цементирующими минералами (кальцит, доломит, кварц, глинистые минералы, ангидрит и

др.). Происходит регенерация кварцевых зёрен в песчаниках с зарастанием пор кварцевым цементом (регенерационным). Начинается процесс гидрослюдизации (иллитизации) и хлоритизации монтмориллонита, но не в больших масштабах. Структура иллита более плотная, чем у монтмориллонита и это стимулирует процесс гидрослюдизации по схеме:



Высвобождаемый гидроксид кремния вместе с излишками порового раствора выжимается из уплотняющихся глин в вышележащие песчаные породы, где образует кремнистый цемент. Этот кремнезём цементирует и сами глинистые породы, превращая их в крепкие неразмокаемые аргиллиты. Карбонатные породы перекристаллизуются в мраморы. Исчезает опал, переходя в халцедон, кварц. Бурый уголь переходит в каменный уголь и содержание углерода в нём повышается до 80%. Глубинный катагенез включает в себя главную фазу нефтеобразования из рассеянного в глинистых, карбонатных, кремнистых породах сапропелевого ОВ в интервале температур 80 – 140°C.

5. Метагенез

Метагенез – это стадия преобразования осадочной породы после ее катагенеза, но до регионального метаморфизма, когда порода подвергается дальнейшим минеральным, структурным, текстурным изменениям под действием повышенных температур 200 – 350°C, давлений более 2 кбар (200 МПа) и минерализованных гидротерм. Он протекает на глубинах 5 – 10 км. Помимо литостатического давления. Пористость становится ничтожно малой вследствие перекристаллизации пород. Свободной воды в породах практически нет, остается лишь прочносвязанная пленочная вода, которая обеспечивает диффузию ионов в процессах минерального и структурного преобразования пород. Поэтому в стадию метагенеза преобладают процессы перекристаллизации вещества пород, развиваются сланцеватые вторичные структуры и начинает появляться бластез контактирующих зёрен минералов. Глинистая гидрослюда (иллит) трансформируется в серицитоподобную слюду, каолинит переходит в диксит. Исчезают смектиты. В глинистых минералах уменьшается количество воды, и они трансформируются в хлорит и серицит. Глинистые породы переходят в глинистые сланцы и филлиты. Известняки и доломиты перекристаллизуются в мраморы, песчаники – в кварцитовидные песчаники. Халцедон замещается кварцем. Каменный уголь переходит в антрацит ($C_{орг.} > 95\%$). Начинают появляться единичные выделения эндогенных минералов: микроклина, альбита, олигоклаза, эпидота, цоизита, хлорита и др. Ассоциация аутигенных минералов начинает приближаться к таковой для серицита-хлоритовой субфации фации зелёных сланцев регионального метаморфизма. Исчезновение глинистых минералов является границей перехода метагенеза в метаморфизм.

Появление признаков метагенеза не коррелирует с глубиной залегания пород. Метагенез обычно проявляется в породах тектонически подвижных поясов, где происходит тектоническое воздымание пород, они подвергаются стрессовым нагрузкам и воздействию эндогенных

гидротерм, восходящим по тектоническим зонам повышенной проницаемости и независимых от глубины залегания изменяемых ими пород. Нередко всё, что происходит с породой после её становления в диагенезе, называют эпигенезом. Этот эпигенез может быть прогрессивным или регрессивным. Регрессивный характер эпигенеза обуславливается тектоническими причинами, главным образом, воздыманием осадочной толщи и выведением её в область более низких $T - P$ параметров, а также когда порода оказывается в чуждой для неё гидрохимической среде. Например, в осадочную толщу проникла вода, которая до этого контактировала с разрушающейся нефтяной залежью, а потом насытилась углекислотой, органическими кислотами и имеет пониженное значение pH . Такая вода нарушает химическое равновесие поровых растворов с минеральными компонентами пород. Она производит не только их корродирование, частичное растворение карбонатов, но и гидролиз терригенных и аутигенных минералов пород с выносом из них щелочных, щелочноземельных элементов и образование каолинита (по полевым шпатам, биотиту, хлориту), опала. Подобная ситуация могла возникнуть в западной части Республики Татарстан. Здесь нет нефтяных месторождений, но есть следы разрушенных нефтяных залежей. Тектоническая обстановка была благоприятной для их разрушения. Здесь проходит зона Восточно-Европейского глубинного разлома, протягивающегося меридионально от Тимана до Кавказа. Более того, здесь с ним пересекается зона крупного глубинного Камского разлома, простирающегося от Токмовского свода на западе до Урала на востоке. Поэтому тектоническая обстановка здесь благоприятна для образования зон трещиноватости и формирования в них зон восходящих горячих водных флюидов. Тектонические трещиноватые зоны, нарушая прочность покрышки, приводили к уходу нефти вверх и в итоге – к разрушению нефтяных залежей. За счёт окисления уходящий вверх нефти среда в породах становилось сильно кислой и вызывала в вышележащих горизонтах гидролиз силикатов и кислотное выщелачивание из пород ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , молекул кремнезёма

$\text{Si}(\text{OH})_4$ и образование каолинита. Низкотемпературные гидротермы уносили все это вверх. Разгружаясь на морском дне и остывая, гидротермы порождали образование микрозернистых выделений кальцита, опала, цеолитов, которые вместе с вносимыми гидротермами частичками каолинита и мелкими (остаточными от гидролиза) зёрнами полевых шпатов, кварца и др. разносились и накапливались на морском дне. Так можно объяснить образование месторождения цеолитсодержащих пород в Дрожановском районе РТ в турон – сантонское время верхнего мелового периода.

6. Литература

1. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. – М.: Издательство Московского государственного университета, 2012. – 432 с.
2. *Борисов М.В.* Термодинамика геохимических процессов / М.В. Борисов, Ю.В. Шваров. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 256 с.
3. *Булах А.Г.* Методы термодинамики в минералогии / А.Г. Булах. – Л.: Изд-во Недра, 1968. – 176 с.
4. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1982. – 320 с.
5. *Мерчева В.С.* Химия горючих ископаемых / В.С. Мерчева, А.О. Серебряков, О.И. Серебряков. – М.: НИЦ ИНФРА-М, 2020. – 336 с.
6. *Поспелова О.А.* Геохимия окружающей среды / О.А. Поспелова. – Ставрополь: Изд-во СтГАУ, 2013. – 60 с.
7. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. – М.: ИНФРА-М, 2021. – 311 с.
8. *Стримжа Т.П.* Прикладная геохимия / Т.П. Стримжа. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. – 252 с.
9. *Холодов В.Н.* Геохимия осадочного процесса / В.Н. Холодов. – М.: ГЕОС, 2006 г. – 608 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Подготовка осадочного материала, его мобилизация и накопление.....	4
2. Перенос осадочного вещества из зон выветривания и его накопления (седименез).....	14
3. Диагенез.....	42
4. Катагенез.....	62
5. Метагенез.....	70
6. Литература.....	73

Учебное издание

Бахтин Анатолий Иосифович
Николаев Анатолий Германович
Кольчугин Антон Николаевич
Морозов Владимир Петрович

ГЕОХИМИЯ ЛИТОГЕНЕЗА

Учебное пособие по дисциплине "Общая геохимия"