Тема 19. Геохимия осадочного процесса

Соотношение генетических типов пород в Земной коре

<table>
<tr><th>Генетический тип</th><th>Доля в Земной коре (По Ронову и др., 1993), %</th><th>Время пре-бывания, млрд. лет</th><th>Доля с учетом геологической сохранности (оценка), %</th></tr>
<tr><td>Магматические и орто-метаморфические (базальты, граниты, гнейсы)</td><td>77,5</td><td rowspan="2">1,5 – 3</td><td>48</td></tr>
<tr><td>Пара-метаморфические (сланцы, амфиболиты, гнейсы)</td><td>11.5</td><td rowspan="2">52</td></tr>
<tr><td>Осадочные</td><td>11</td><td>0,2 – 0,4</td></tr>
</table>

Соотношение типов осадочных пород (классификация по вещественному составу) (По Ронову и др., 1993)

Тип пород	Доля в осадочной оболочке, %
Глины, глинистые сланцы	44
Пески, песчаники	22
Карбонаты	18
Вулканические (пеплы, пемзы, туфы)	13
Кремнистые	2
Соли (гипс, ангидрит, галит)	1

Соотношение типов осадочных пород (генетическая классификация) (По Ронову и др., 1993)

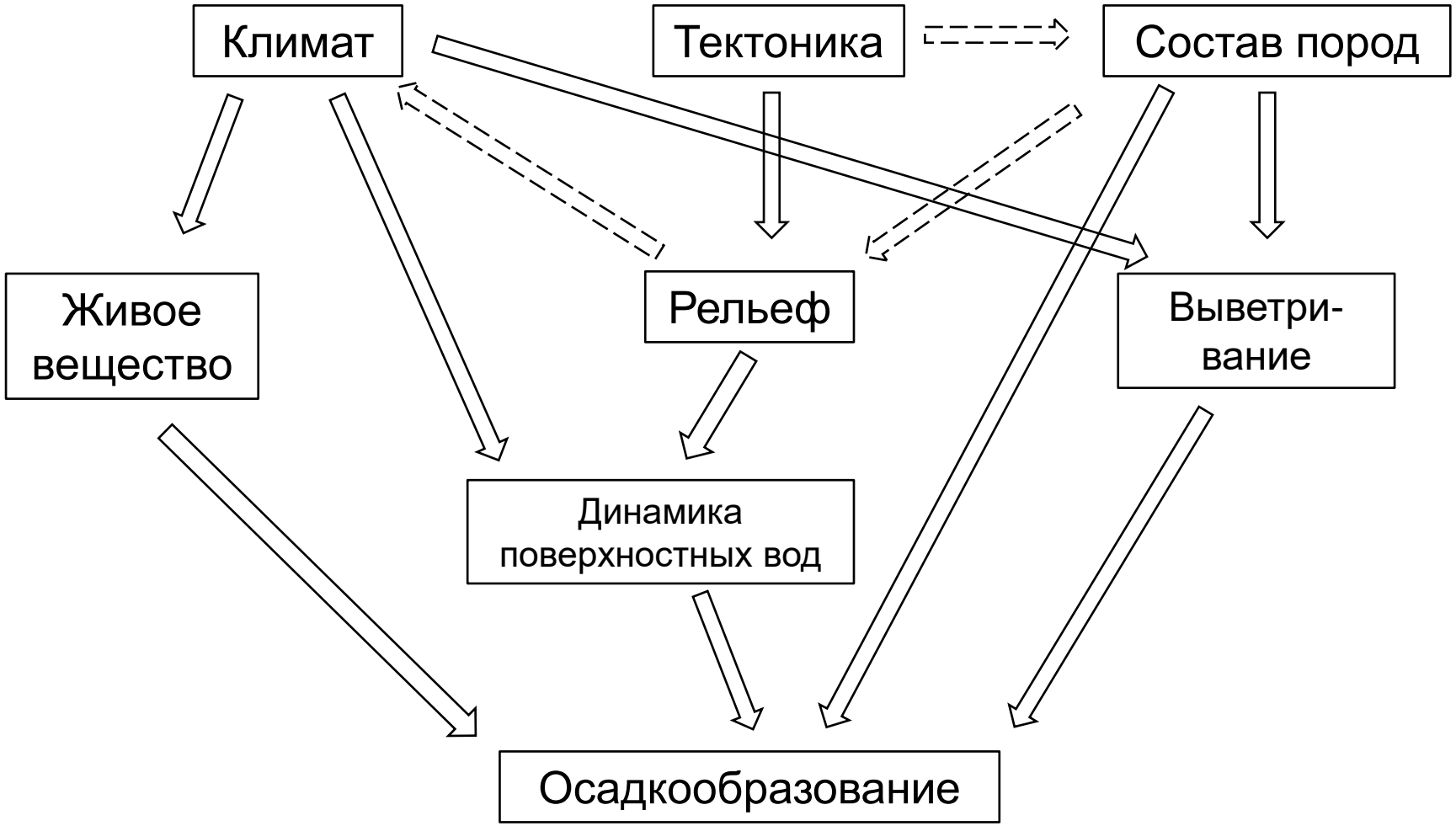
Генетический тип	Доля, %	Породы	Морские	Прибреж-ные	Континен-тальные
Терригенные	69	Песчано-глинистые	48,7		6,9
		Флиш	5		
		Молассы			6
		Ледниковые			0,1
		Угленосные		2,1	
Вулканогенные	12,9	Пеплы, туфы	9,4		3,5
Хемогенные и биогенные	18,3	Карбонаты	15,6		
		Кремнистые	1,7		
		Эвапориты		1,0	
Всего			80,4	3,1	16,5

Средний состав осадочной оболочки (ОсОб) и Земной коры (ЗК) в целом (По Ронову и др., 1993) (в %).

Оксид	ОсОб	Соотно-шение	ЗК
SiO_2	51.02		53.54
TiO_2	0.66		0.98
Al_2O_3	12.67		15.87
Fe_2O_3	2.56	⊕	1.11
FeO	2.80		7.60
MnO	0.125		0.164
MgO	3.24		5.44
CaO	10.54	⊕	9.41

Оксид	ОсОб	Соотно-шение	ЗК
Na_2O	1.92		2.66
K_2O	2.18	⊕	1.09
P_2O5	0.164		0.189
$C_{орг}$	0.46	⊕⊕	0.06
CO_2	7.68	⊕⊕	0.99
SO_3	0.23	⊕⊕	0.052
$S_{пир}$	0.21	⊕⊕	0.039
Cl	0.51	⊕⊕	0.055
H_2O	3.23	⊕⊕	0.78

Факторы дифференциации в осадочном процессе



Химические реакции в осадочном процессе

Мобилизация вещества при выветривании	
Растворение	$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$
Окисление	$CuS + 2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$
Восстановление	$FeOOH + ½H_2C_2O_4$ (орг. восстановитель) $\rightarrow Fe^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O$
Гидролиз	$4NaAlSi_3O_8 + 6H_2O \rightarrow Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 8SiO_2 + 4Na^+ + 4OH^-$
Ионный обмен	$2Na^+ + Ca[ПК] \rightarrow Ca^{2+} + Na_2[ПК]$

Химические реакции в осадочном процессе

Биохимические процессы (суммарно)	
Сульфат-редукция	$SO_4^{2-} + 2(CH_2O)_{(орг.в-во)} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$
Фотосинтез	$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O_{(орг.в-во)} + ½O_2$
Метанообразование	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ $4HCOOH \rightarrow CH_4 + 3CO_2 + 2H_2O$

Осаждение	
При пересыщении	$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$
При окислении	$2Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 4H^+$
При восстановлении	$6(UO_2)^{2+} + C_{орг} + 6H_2O \rightarrow 2U_3O_8 + CO_2 + 12H^+$

Геохимическая классификация осадочных образований В.М.Гольдшмидта

Класс	Ведущая реакция	Главные типы пород Главные элементы	Главные типы полезных ископаемых	Второстепенные компоненты
Остаточные	Растворение	Пески Si	Россыпи: Au, Pt, Sn, **Zr**, алмазы, Nb-Ta	TR, Th
Гидроли-заты	Гидролиз	Глины Si, Al, K, Fe	Бокситы **Al** Коры выветривания **Ni**	Ti, Zr, Ga
Оксидаты	Осаждение при окислении	(нет)	Окисные руды Fe, Mn Fe-Mn-конкреции Ni, Cu, Co	[P, As]
Карбонаты	Биохимическое осаждение	Известняки, доломиты Ca, Mg, C		
Эвапориты	Осаждение при пересыщении	Гипсы Ca, S Соли Na, K, Cl	К-соли **K** Каменная соль **Na**, **Cl**	**Br** B, **Li**
Биолиты	Биохимическое осаждение	Сланцы C	Уголь, торф, (нефть) **C**, H Горючие сланцы C Фосфориты **P**	Ge, V [S, TMe] [TMe] [U]

Примечания: Красным цветом показаны элементы, для которых это главный источник в настоящее время. Второстепенные компоненты, показанные в скобках – технологически вредные или экологически опасные; TMe – тяжелые металлы (Cu. Zn, Pb и др.)

Стадии осадочного процесса

Выветривание (гипергенез)

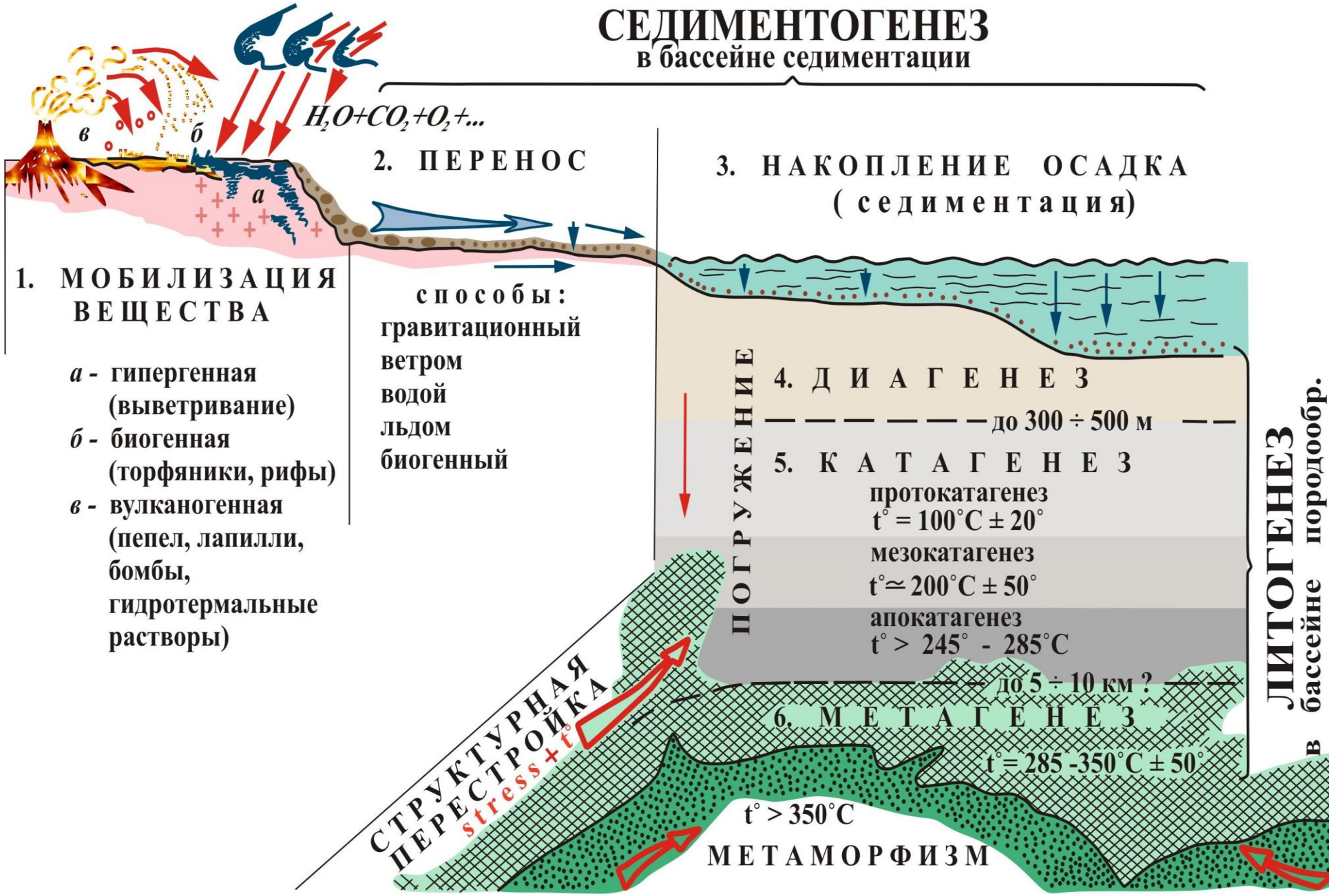
Перенос вещества

Осадкообразование (седиментогенез)

Диагенез

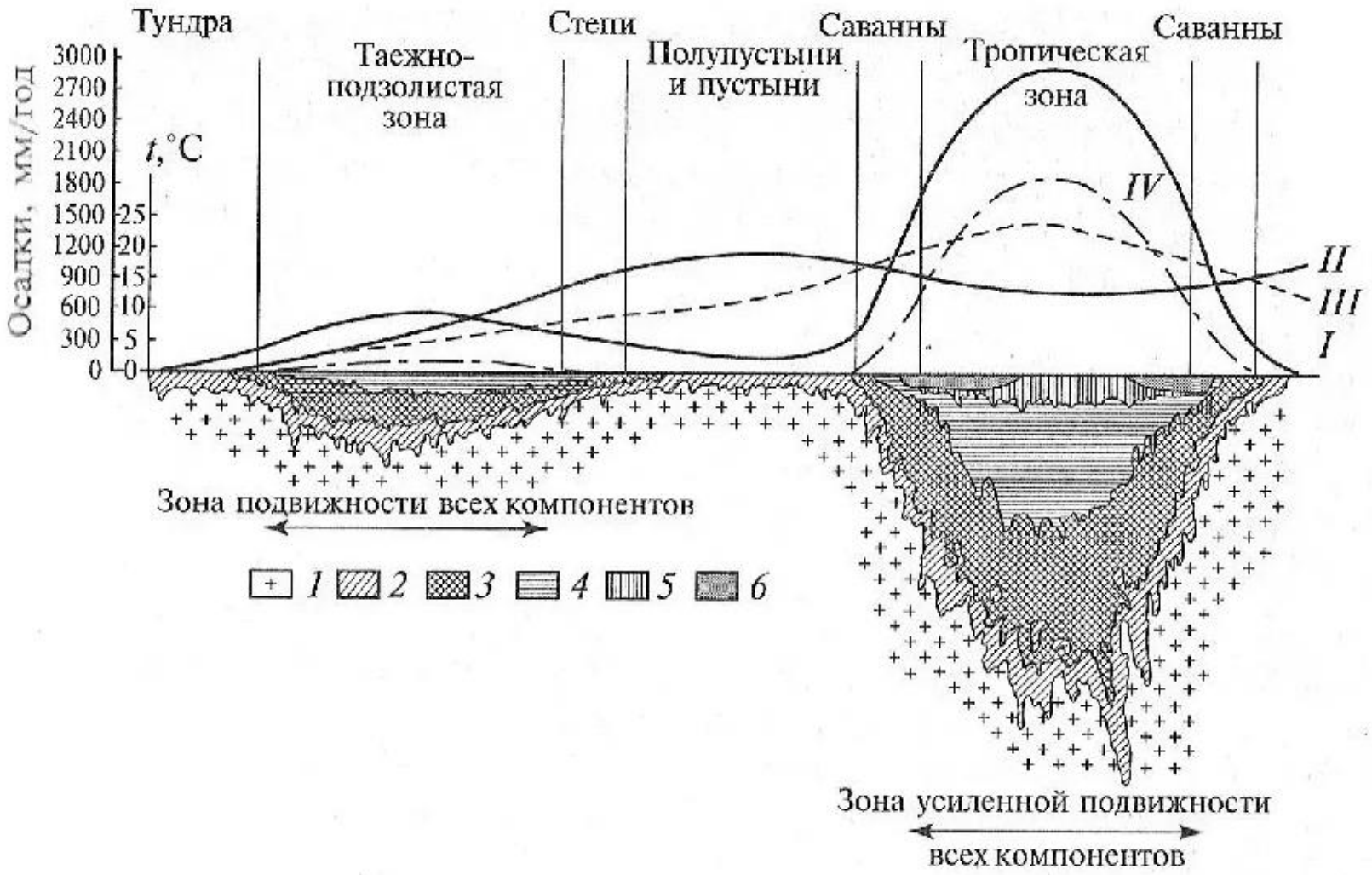
Катагенез

(Эпигенез)


СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ
в бассейне седиментации
$H_2O+CO_2+O_2+...$
в
б
а
1. МОБИЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВА
а - гипергенная (выветривание)
б - биогенная (торфяники, рифы)
в - вулканогенная (пепел, лапилли, бомбы, гидротермальные растворы)
2. ПЕРЕНОС
способы:
гравитационный
ветром
водой
льдом
биогенный
3. НАКОПЛЕНИЕ ОСАДКА (седиментация)
ПОГРУЖЕНИЕ
4. ДИАГЕНЕЗ
до 300 ÷ 500 м
5. КАТАГЕНЕЗ
протокатагенез
t° = 100°C ± 20°
мезокатагенез
t° ≃ 200°C ± 50°
апокатагенез
t° > 245° - 285°C
до 5 ÷ 10 км ?
6. МЕТАГЕНЕЗ
t° = 285 -350°C ± 50°
t° > 350°C
МЕТАМОРФИЗМ
СТРУКТУРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА
stress + t°
ЛИТОГЕНЕЗ
в бассейне породообр.

Выветривание

Тип выветривания	Факторы	Примечания
Физическое	Колебания температуры Механическая деятельность воды Деятельность ветра Сила тяжести Тектонические процессы	Выражается в механическом разрушении минералов и горных пород
Химическое	Растворяющая способность атмосферных и грунтовых вод Влияние растворенных органических и минеральных веществ Окисление и карбонатизация компонентами воздуха	Протекает одновременно с физическим выветриванием
Биологическое	Механическое воздействие организмов (проникновение корней, роющая и сверлящая работа) Воздействие продуктов выделения корневой системы растений Бактериальное окисление	Продукты жизнедеятельности организмов при выветривании – важная составная часть будущих осадков



Климатическая зональность процессов выветривания (по Н.М.Страхову).

1 – свежая порода; 2 – зона дресвы, химически мало измененная; 3 – гидрослюдисто-монтмориллонит-бейделлитовая зона; 4 – каолинитовая зона; 5 – охры, Al_2O_3; 6 – кираса, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$.
Графики: I – осадки; II – испарение; III – температура; IV – растительный опад.

Перенос вещества

Транспортирующие агенты - вода, воздух, лед (на суше и в океане)

На стадии переноса вещество фракционирует механически (по крупности частиц, удельному весу, прочности к истиранию), а также – химически (по разной растворимости). В перенос вмешивается также биогеохимический фактор (фильтрация взвеси животными и растениями.

В результате переносимое вещество разделяется по месту осаждения (легкие и мелкие обломки уносятся дальше от источника, крупные оседают ближе).

Стадия осаждения (седиментогенез)

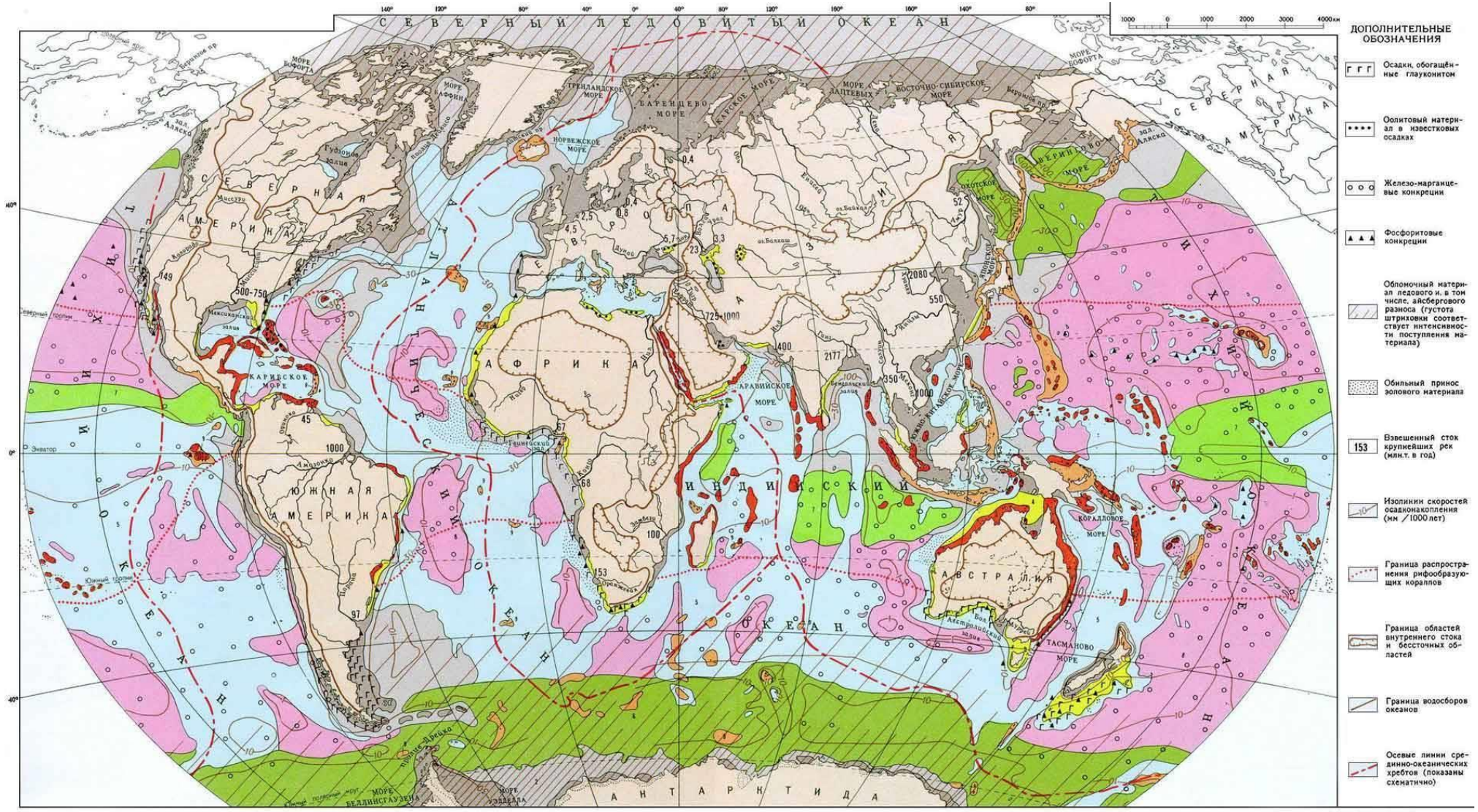
Механизмы седиментации

Механизм	Принцип дифференциации	Продукты седиментации
Физический	По крупности, тяжести и прочности частиц	Терригенные и вулканические осадки
Химический	По растворимости соединений и сорбционной способности	Эвапориты Фосфориты, кобальтоносные корки и др.
Биологический	По вовлеченности в биологические процессы	Карбонатные, кремнеземные и органические илы Коралловые рифы, ракушечные банки

Основные генетические группы осадков

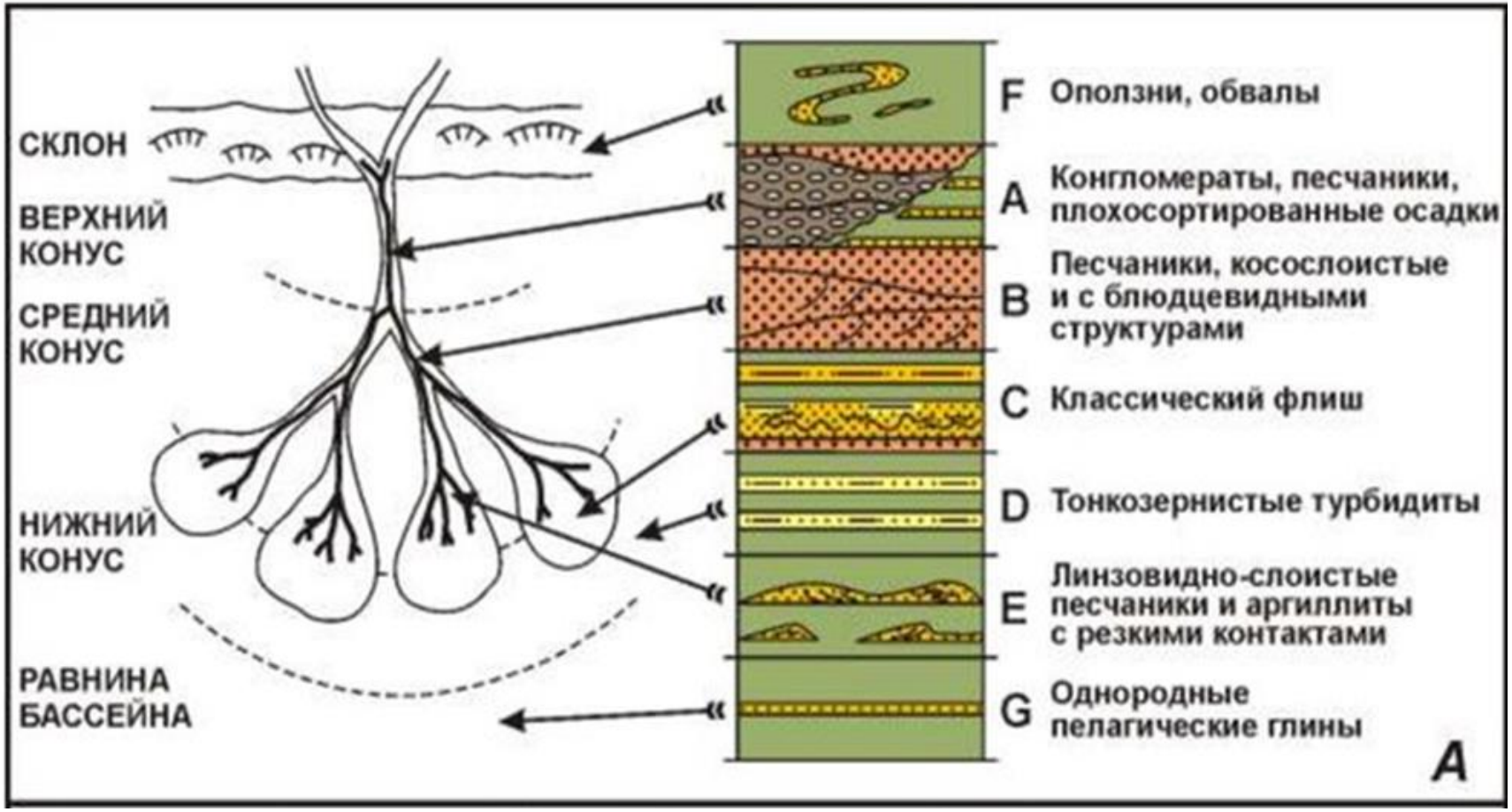
1. Терригенные.
2. Органогенные (биогенные).
3. Хемогенные.
4. Вулканогенные
5. Полигенные (красные глубоководные глины) (по А.П.Лисицыну)

Осадкообразование на дне Мирового океана



Виды зональности осадконакопления в океане (по А.П.Лисицыну)

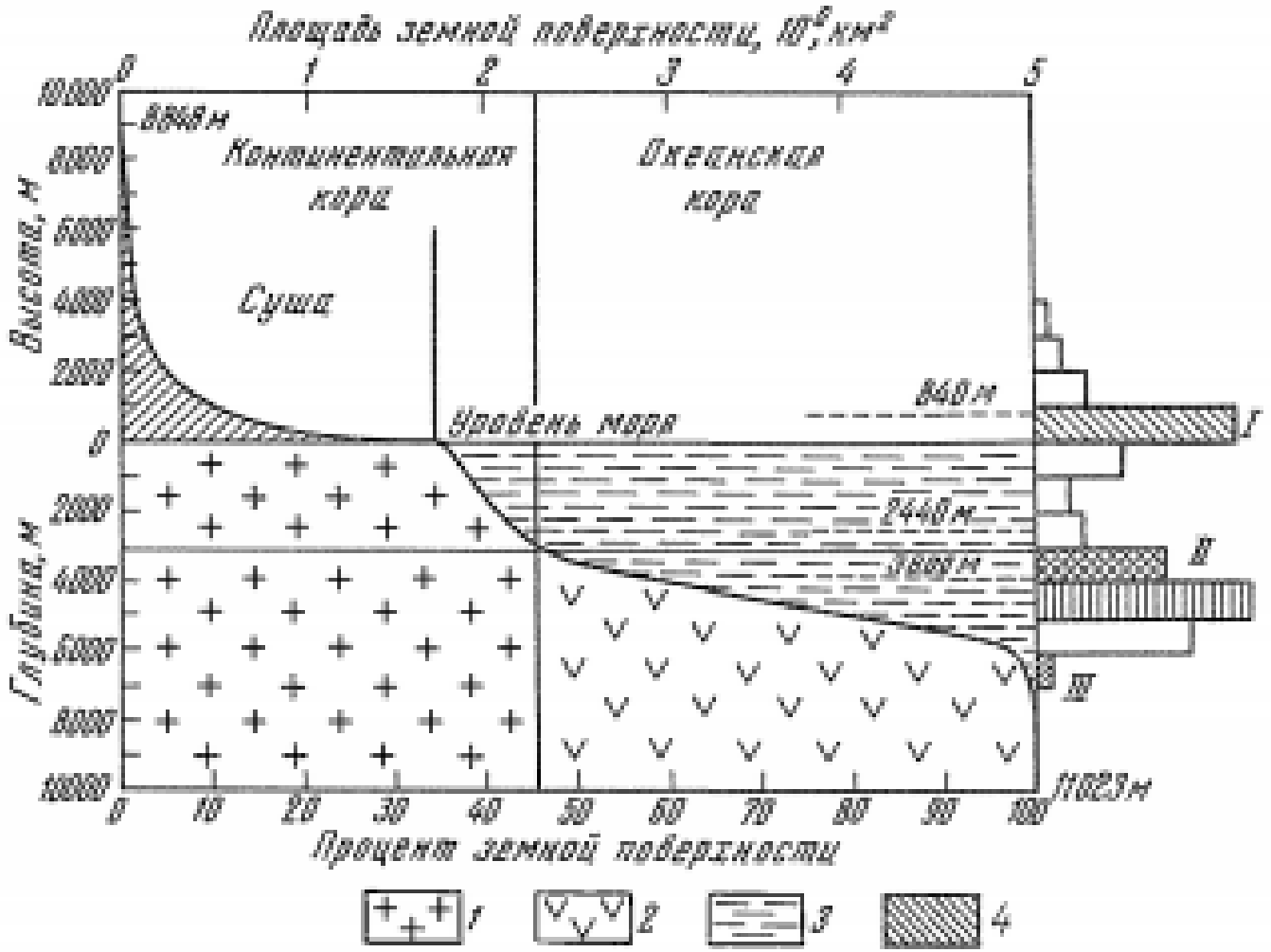
1. Циркумконтинентальная зональность.
2. Климатическая зональность.
3. Вертикальная зональность
4. Тектоническая зональность



Большую роль в переносе и отложении терригенного материала играют системы «подводный каньон – конус выноса». По этим системам мутьевые потоки переносят огромные массы материала через шельфы и континентальные склоны к из подножию.

Осадочные толщи, формируемые в конусах выноса, литологически очень неоднородны. Это создает большие проблемы при разведке нефтегазовых месторождений в древних подводных конусах выноса.

Глобальные уровни лавинной седиментации (Лисицын, 1988)



I. Устья рек и шельф;

II. Подножие континентального склона;

III. Глубоководные желоба.

Лавинной (быстрой и сверхбыстрой) седиментацией называются процессы, возникающие при скорости седиментации более 100 мм/1000 лет. Высокие скорости осадконакопления приводят не только к появлению особых свойств осадочных образований (вещественный и гранулометрический состав, влажность, текучесть и пластичность осадков, текстуры и др.), но также к изостатическому прогибанию земной коры, что, в свою очередь, способствует возникновению в осадочных бассейнах лавинной седиментации термобарических условий, благоприятных для образования нефти и газа. (Лисицын, 2009)

Типы литогенеза по Н.М.Страхову

Ледовый (нивальный)

Гумидный

Аридный

Вулканический

Океанский (по А.П.Лисицыну)

«Климатические» типы литогенеза

№	Тип литогенеза	характеристика
1	**Гумидный** – распространен во влажных, умеренно-влажных зонах, в тропиках и субтропиках, в экваториальных областях обоих полушарий. Преобладание положительных температур большую часть года, превышение количества выпадающих осадков над испарением, богатая органическая жизнь.	***Гипергенез*** – широко развиты процессы физического, химического и биологического выветривания; ***Седиментогенез -*** главным агентом переноса является вода, второстепенными – ветер и сила тяжести; ***Диагенез –*** сильно проявлен восстановительный диагенез. **Образуются практически все классы осадочных горных пород, кроме эвапоритов.**
2	**Аридный –** проявляется в пустынях, полупустынях. Господство положительных температур, дефицит влаги, бедная органическая жизнь.	***Гипергенез*** - преобладают процессы физического выветривания, химические и биологические - подавлены. ***Седиментогенез*** **-** главным агентом переноса является ветер, второстепенными вода и сила тяжести; ***Диагенез*** - процессы очень сложны. **Образуются преимущественно обломочные и хемогенные породы.**
3	**Ледовый** - проявляется в полярных и высокогорных областях . Преобладают низкие температуры, характерен дефицит влаги, бедная органическая жизнь.	***Гипергенез –*** преобладают процессы физического выветривания, химические и биологические – подавлены; ***Седиментогенез –*** главным агентом переноса является лед, второстепенными – вода и сила тяжести; ***Диагенез –*** проявляется главным образом в уплотнении пород. **Образуются несортированные моренные отложения.**

«Азональные» типы литогенеза

№	Тип литогенеза	характеристика
4	**Вулканический** – распространен в тектонически активных областях (островных дугах, активных окраинах континентов, горячих точках, континентального рифтогенеза).	***Гипергенез*** – отсутствует. Мобилизация вещества под действием эндогенных процессов (извержения, взрывы); ***Седиментогенез -*** эоловый и водный перенос; ***Диагенез –*** подавлен. **Образуются вулкано-кластические породы (пеплы, пемзы, туфы), а также различные гидротермалиты (яшмы, травертины, гейзериты, сера и др.).**
5	**Океанский** – в пелагических частях океанов. Водная среда, низкие скорости осадконакопления, бедность органическим веществом, проявлена сокращенная климатическая зональность (холодное/теплое море).	***Гипергенез*** – отсутствует, вещество в основном аллохтонное. ***Седиментогенез -*** биологический (биофильтрация и биоассимиляция, биосорбция), механическое накопление по периферии (подножия континентального склона); ***Диагенез*** - очень активен, окислительный в пелагиали и восстановительный по периферии. **Образуются обломочные и биогенные породы, специфические красные глубоководные глины.**

Диагенез

Первичный рыхлый морской осадок представляет многокомпонентную гетерогенную систему, в состав которой входят:

- обломочные минеральные частицы;
- органический детрит;
- вещества, сорбированные и осажденные в виде пленок на поверхности частиц;
- поровые воды бассейна седиментации;
- живые организмы (бактерии и др.).

Все эти компоненты изначально не находятся в равновесии между собой.

Движущей силой диагенеза является переуравновешивание веществ, перемешавшихся в донном осадке. Наиболее существенно при этом взаимодействие **органических остатков** с минеральными частицами и растворенными веществами, содержащими элементы в высших валентных состояниях (Fe^{III}, Mn^{IV}, S^{VI}).

Деструкция органического вещества в донных осадках производится сообществом организмов, включающим бактерии, низшие («плесневые») грибы и животных-илоедов. Наибольшее количество организмов обитает в верхних нескольких сантиметрах рыхлых осадков. Количество клеток бактерий здесь исчисляется миллиардами на 1 г осадка. Именно в этом слое разрушается основная масса органического вещества, достигшего дна. С глубиной в осадке бактериальное население убывает, однако жизнедеятельные бактерии обнаружены даже на глубине в десятки метров от поверхности дна.

Диагенез

Деятельность живых организмов, разлагающих органические остатки, приводит к тому, что в осадках с содержанием $C_{орг.}$ более 0.3-0.4% развивается восстановительная среда. Глубина раздела между окисленным и восстановленным осадком зависит от количества и «свежести» органического вещества и гранулометрии осадка, и в прибрежных морских осадках обычно составляет 0,n-1 м.

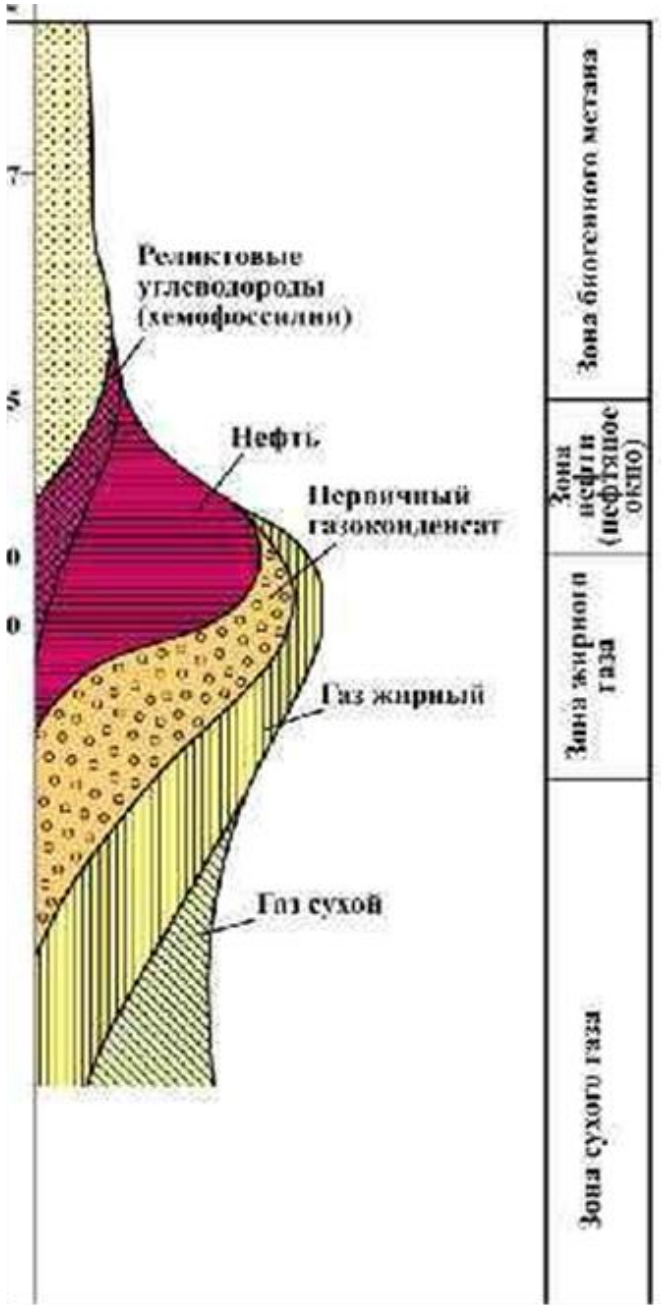
Активную роль в диагенезе морских осадков играют сульфат-редуцирующие бактерии. Выделяемый ими H_2S связывается железом осадков в пирит, а бикарбонат – осаждает кальций поровой воды в виде цемента.

При диагенезе начинается образование конкреций (в т.ч. – фосфоритовых, железо-марганцевых, сидеритовых). Важную роль в этих процессах играет диффузионный перенос вещества в поровом растворе осадка. Образование конкреций относят к позднему этапу диагенеза.

За счет диагенетических процессов поровые растворы в толще осадков по составу начинают отличаться от придонной воды бассейна седиментации, в первую очередь – потерей окисленных компонентов (O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}) и накоплением восстановленных (H_2S или Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, CH_4 и др.)

Катагенез

Процессы катагенеза проявляются при значительном накоплении осадочных отложения (0.n – n км).
Основными движущими силами катагенеза являются повышение температуры и давления. При уплотнении осадка происходят снижение пористости осадков, отжатие поровых растворов, частичная дегидратация минералов и превращение осадка в осадочную породу.
На стадии катагенеза протекают такие медленные химические процессы, как переход в устойчивые полиморфные модификации (например, арагонит →кальцит), укрупнение зерен минералов и доломитизация кальцита. Существенно преобразуется рассеянное органическое вещество.



«Окна нефте- и газогенерации» при катагенезе

Н.Б.Вассоевичем была предложена концепция «окна нефтегенерации» и «окон газогенерации» при катагенезе.

В настоящее время она лежит в основе понимания процессов образования горючих полезных ископаемых.

Сейчас схема Вассоевича дополнена и детализирована с учетом новых знаний о генерации углеводородов.

На рисунке – модификация, предложенная Ал.А.Петровым (1984).

Соотношение геохимической дифференциации и скорости осадконакопления

Элементы рельефа	Горные сооружения	Пене-плены	Литораль	Шельф	Континен-тальный склон	Подножие континен-тального склона	Пелагиаль	Глубоко-водные желоба
Полезные ископа-емые	Россыпи	Коры выветри-вания	Угли Эвапориты	Россыпи Бокситы Fe-Mn-руды		[Нефть, газ]	ЖМК Co-корки	
Скорость осадко-накопле-ния	низкая	низкая	низкая	низкая	отсутствует	высокая	низкая	высокая

Высокие скорости седиментации приводят к смешению и усреднению вещества. Для образования полезных ископаемых необходима глубокая дифференциация вещества, что достигается только при низких скоростях седиментации. Кажущееся исключение – нефть и газ, но они образуются не на стадии седиментогенеза, а при катагенезе.