

# Тема 14. Химия Мирового океана

## Часть 2

# Преобразования осадков на дне океана

Образовавшиеся на дне океана осадки со временем претерпевают изменения, превращающие их в осадочную породу. Начальный этап таких преобразований – **диагенез**, заключительный – **катагенез**.

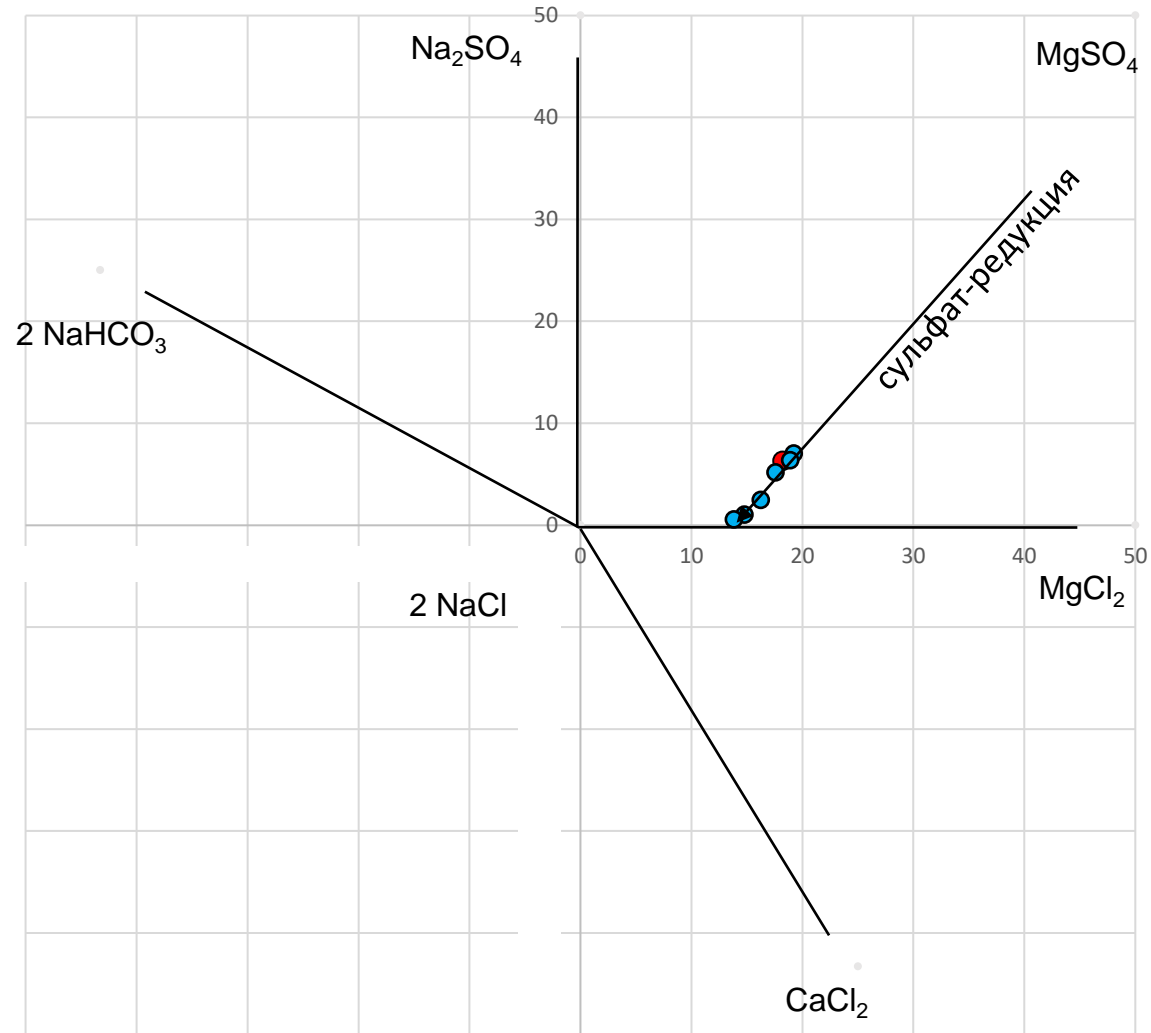
# Диагенез

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 ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}$ ). Наиболее заметной в отношении состава поровых вод морских осадков является реакция бактериальной сульфат-редукции:



Выделяющийся по этой реакции  $\text{H}_2\text{S}$  связывается железом осадка в пирит, а бикарбонат – частично осаждает кальций поровой воды в виде цемента. Реакция протекает настолько активно, что в прибрежных осадках, содержащих много свежего органического вещества сульфат-ион исчезает из поровой воды уже на глубине 1-3 м от поверхности дна.

# Изменение поровых вод при диагенезе



На диаграмме показано положение составов поровых вод ст. 1780 в Охотском море (Шишкина, 1972) (глубина моря 964 м, длина колонки осадков 4,8 м).

Стрелкой показан теоретический путь изменения раствора при сульфат-редукции.

# Катагенез

Основными движущими силами катагенеза являются повышение температуры и давления. При уплотнении осадка происходят отжатие порового раствора и частичная дегидратация.

На стадии катагенеза продолжают и становятся заметными медленные реакции, начавшиеся еще при диагенезе – перекристаллизация в более устойчивые полиморфные минералы (например, арагонит → кальцит), укрупнение зерен и доломитизация кальцита. Последняя реакция существенно влияет на состав поровой воды карбонатных осадков:

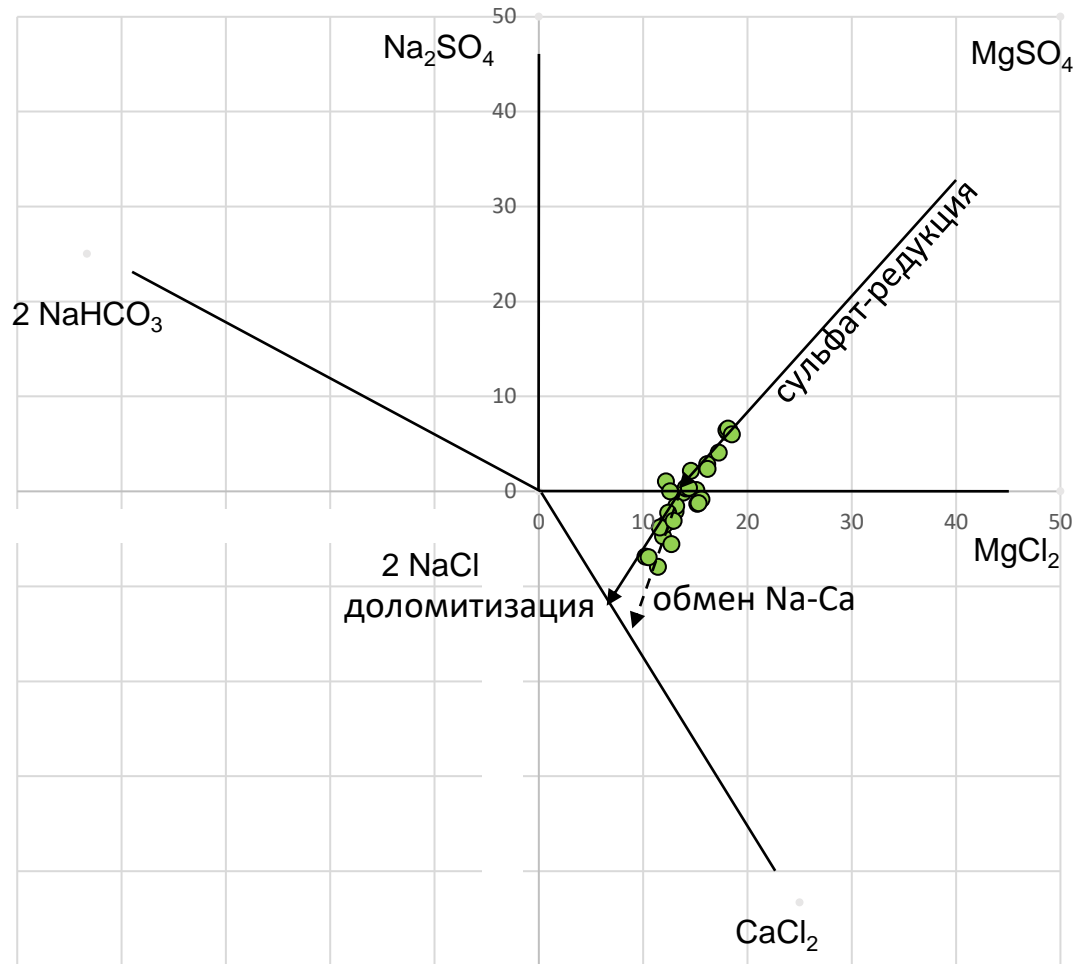


В терригенных и вулканогенных осадках идут аналогичные обменные реакции между растворенным Mg и минеральными формами K и Na.

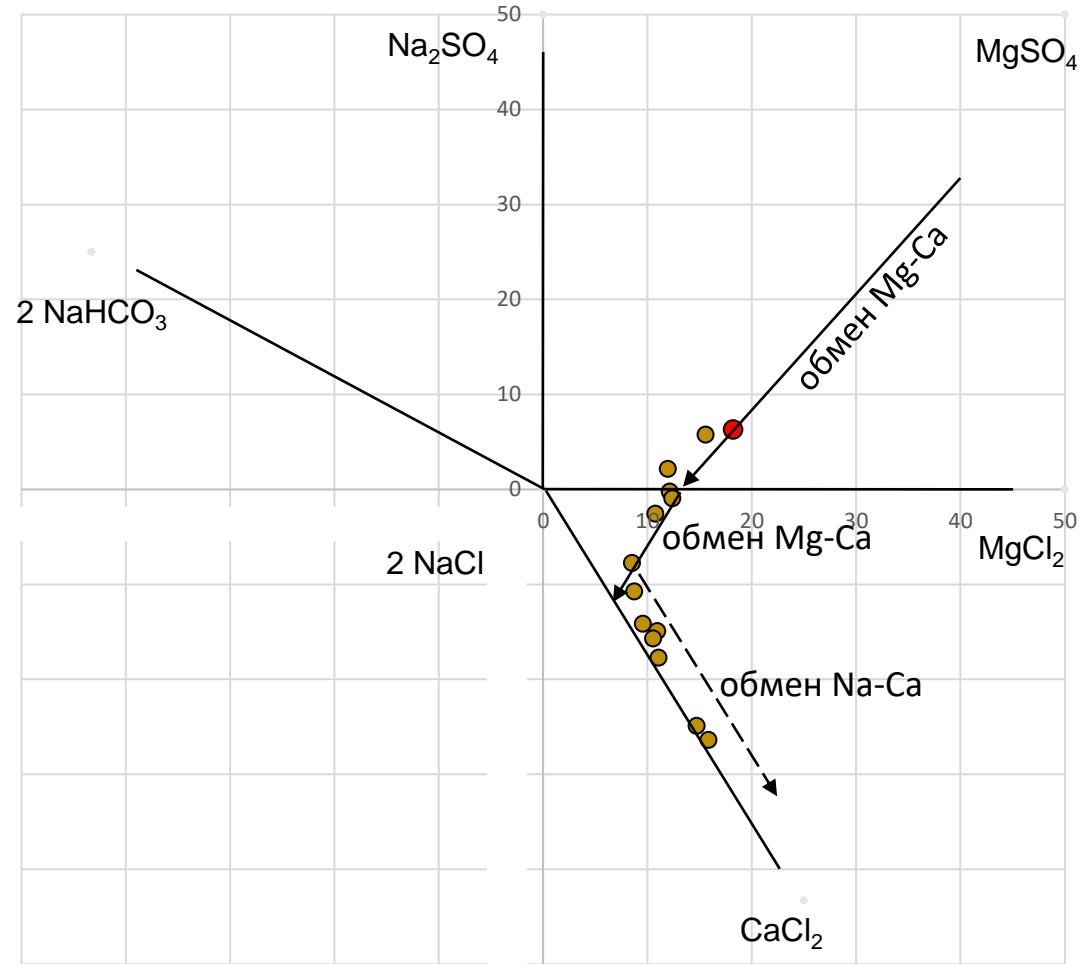
Всё это приводит к сильному изменению состава поровой воды в осадках, отложившихся недалеко от источников поступления терригенных и вулканогенных веществ и богатых органическим веществом.

# Изменение поровых вод при катагенезе

## Карбонатно-терригенные породы



## Вулканогенные породы



В карбонатно-терригенных осадках при диагенезе состав поровой воды изменяется сульфат-редукцией, а затем доломитизацией. Скв. 178 и 180 рейса 18 DSDP (Waterman et al., 1974). Глубина в осадках 718 и 456 м, соответственно. В вулканогенных осадках и породах поровые воды при реакции с алюмосиликатами обменивают сначала Mg на Ca породы, а при его исчерпании – Na на Ca. Скв. 325 рейса 35 DSDP (Gieskes, Lawrence, 1976). Глубина в осадках 710 м. Стрелками показаны теоретические пути изменения раствора при обменных реакциях.

# Преобразование поровых вод морских отложений при диагенезе и катагенезе

Состав воды мирового океана в фанерозое описывается формулой Курлова:

$$M_{35} \frac{Cl \ SO_4 \ HCO_3}{Na \ Mg \ Ca \ K}$$

На стадии диагенеза вследствие сульфат-редукции вода теряет  $SO_4^{2-}$  и накапливает  $HCO_3^-$ , Ca связывается в карбонаты, K – в глинистые минералы. Формула Курлова приобретает вид:

$$M_{32} \frac{Cl \ HCO_3}{Na \ Mg}$$

При катагенезе направление эволюции меняется, в раствор из породы переходит Ca в обмен на Mg и частично Na,  $HCO_3^-$  связывается в карбонатный цемент. При этом тип поровой воды меняется из сульфатного в хлоридный, и формула Курлова становится:

$$M_{33} \frac{Cl}{Na \ Ca}$$

Таким образом, седиментогенные воды морских осадочных пород будут иметь кальциево-натриевый хлоридный состав.

# Постоянство состава океана во времени



# Эволюция состава океана во времени

Проблема источников информации.

1. Состав поровых вод океанских осадков.
2. Состав флюидных включений в ангидрите и галите древних солеродных бассейнов с морским питанием.
3. Изотопные отношения C, O, S, Sr, Ca, Cl, B и др. элементов в осадках морского генезиса.
4. Балансовые модели геохимических циклов.

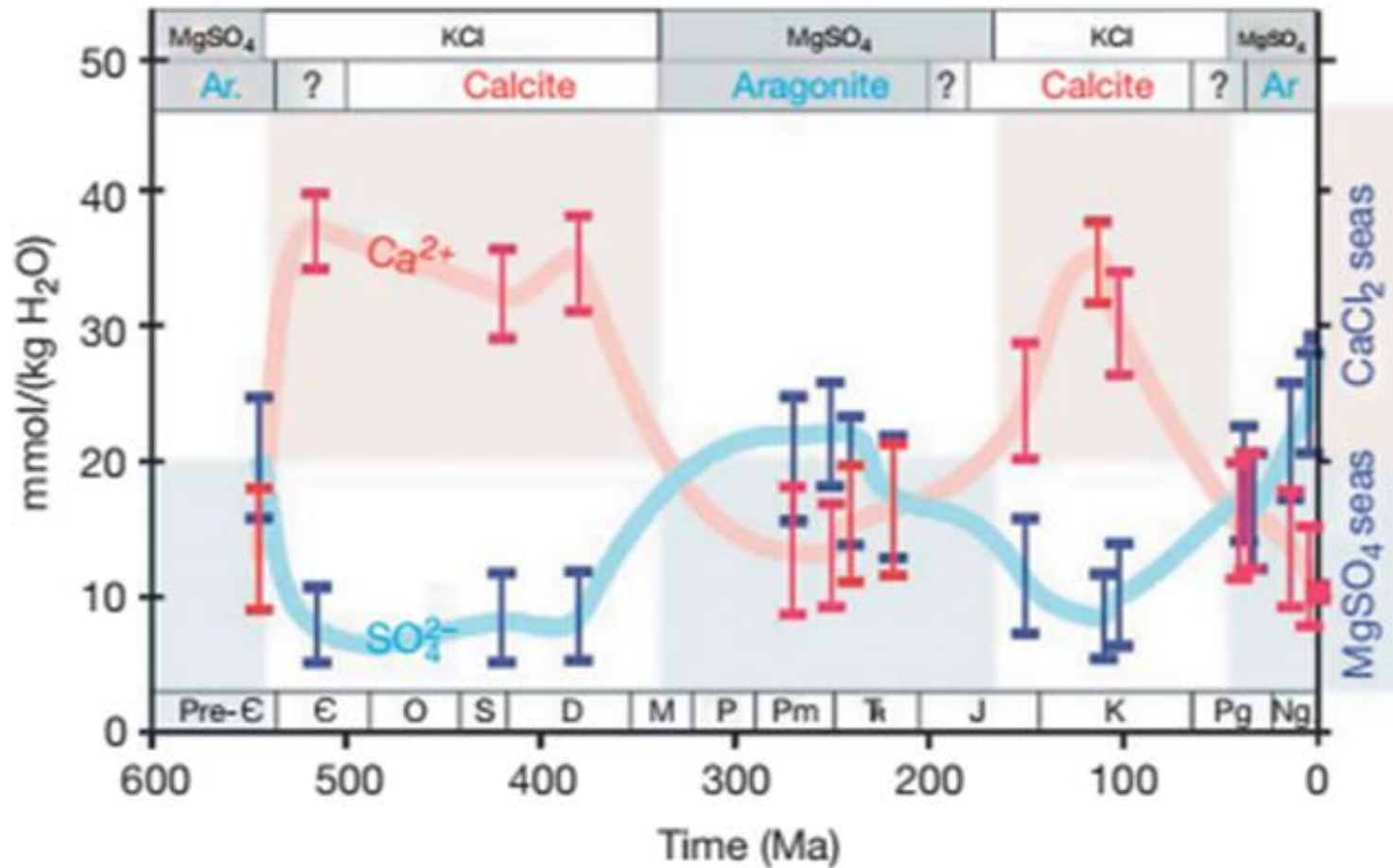
# Состав поровых вод океанских осадков

В пелагической части Тихого океана поровые воды кайнозойских карбонатных отложений не отличаются от современной воды океана по соотношениям всех макрокомпонентов.

В прибрежных терригенных и в вулканогенных осадках поровые воды отличаются по катионному составу, щелочности и сульфатам от современной воды вследствие диагенетических и катагенетических изменений, и поэтому не могут служить индикатором для реконструкции состава океана.

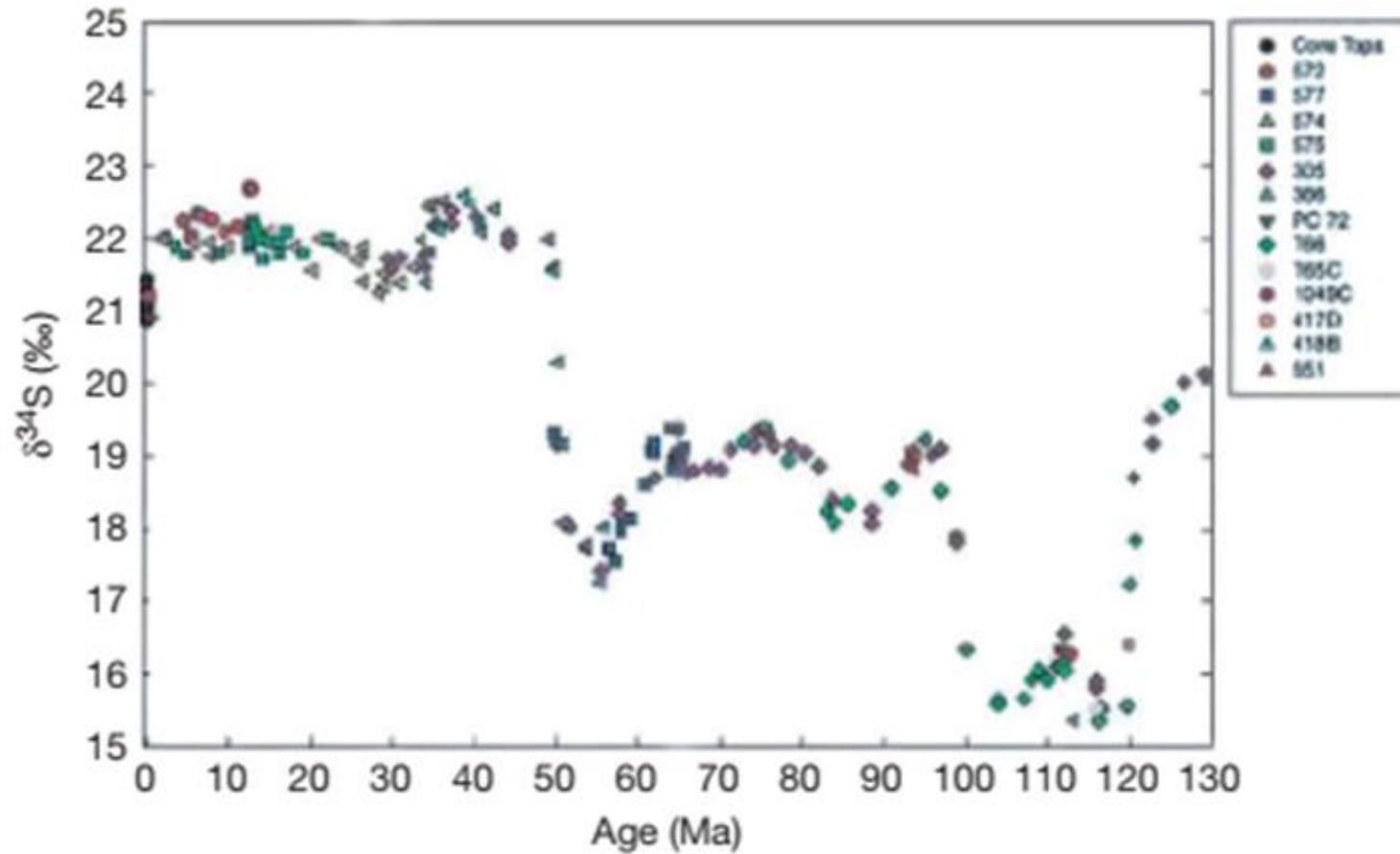
Содержания Cl и Br в любых осадках (кроме галогенных толщ) не отличаются от современной морской воды в отложениях вплоть до верхнеюрских (более древних в океане не найдено).

# Эволюция состава океана во времени



Вариации соотношения Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в воде океана в фанерозое, реконструированные по составу флюидных включений в галите соляных месторождений морского генезиса. Океан становился хлор-кальциевым в палеозое и верхнем мезозое (?).

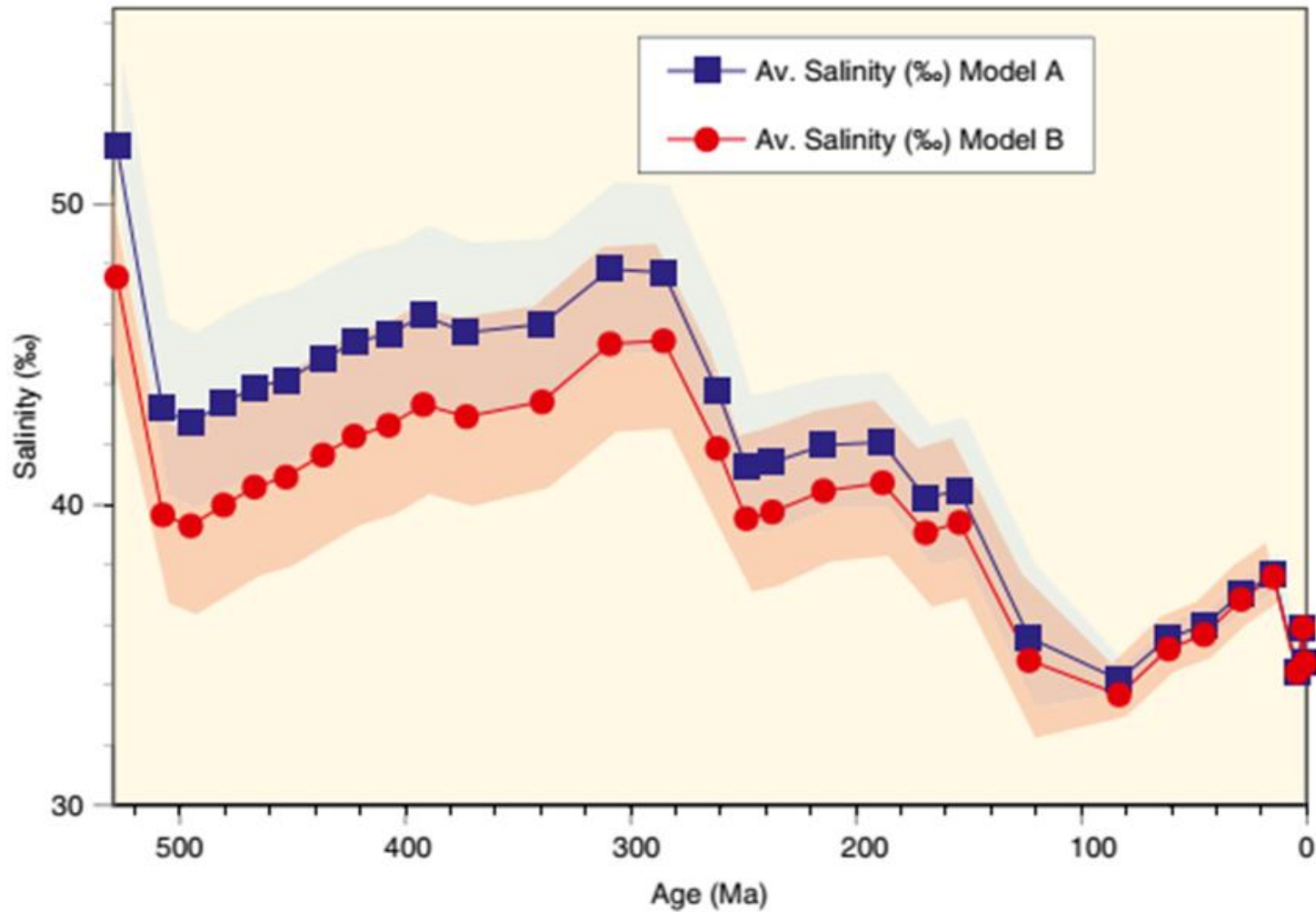
# Эволюция состава океана во времени



Изотопный состав серы океанского сульфата в мезокайнозое.

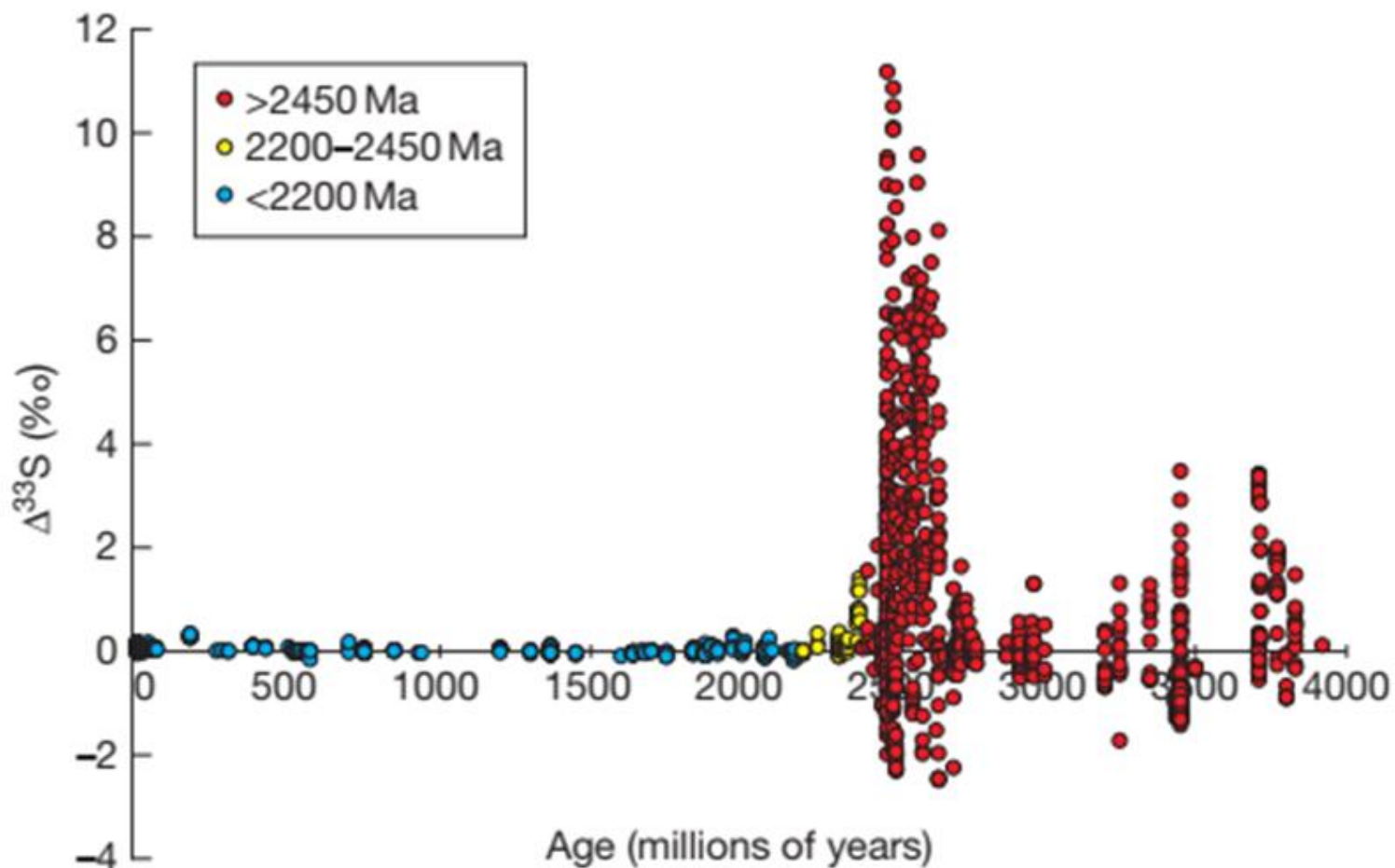
С океаном что-то происходило в юрское и меловое время. В кайнозое океан был очень постоянным.

# Эволюция состава океана во времени



Модельная реконструкция  
солёности мирового океана в  
фанерозое. По (Hay et al., 2006).

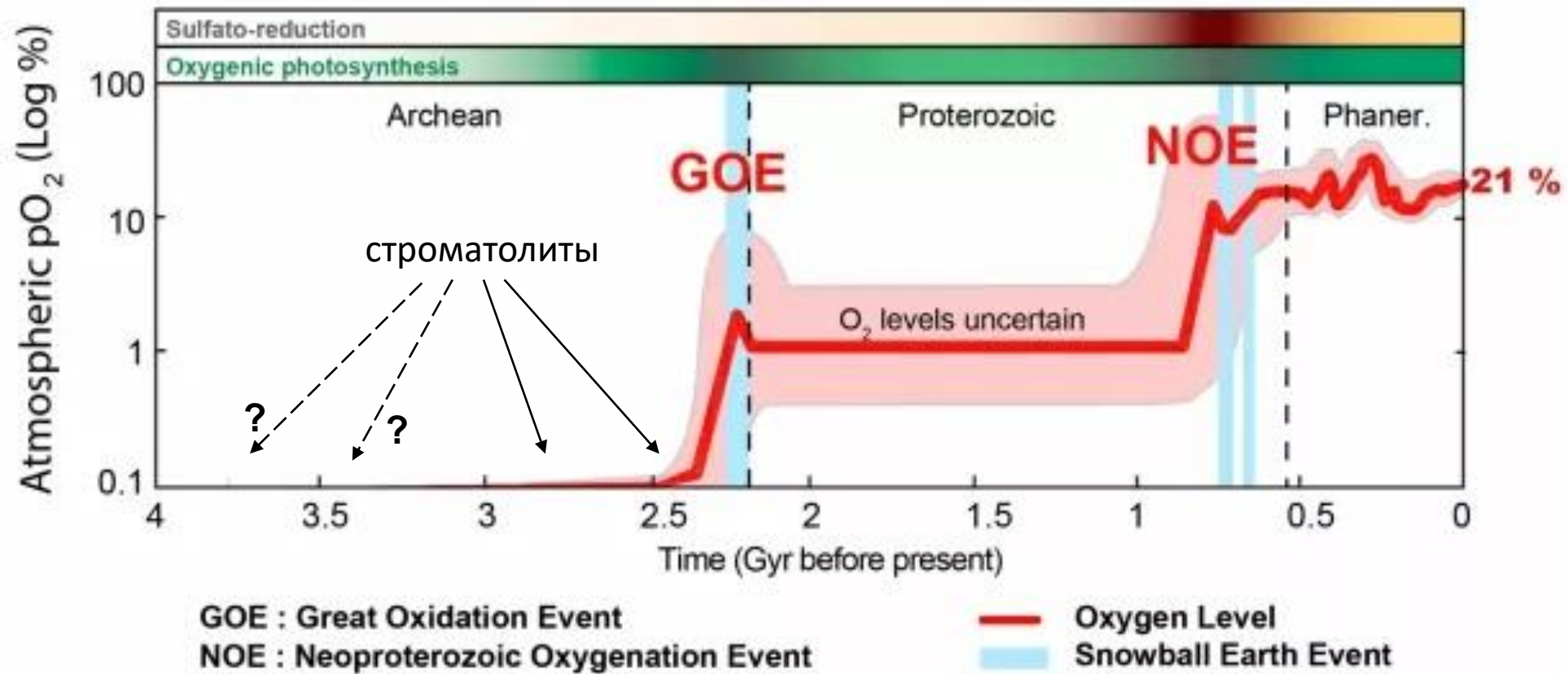
# Гипотезы о дофанерозойской эволюции океана



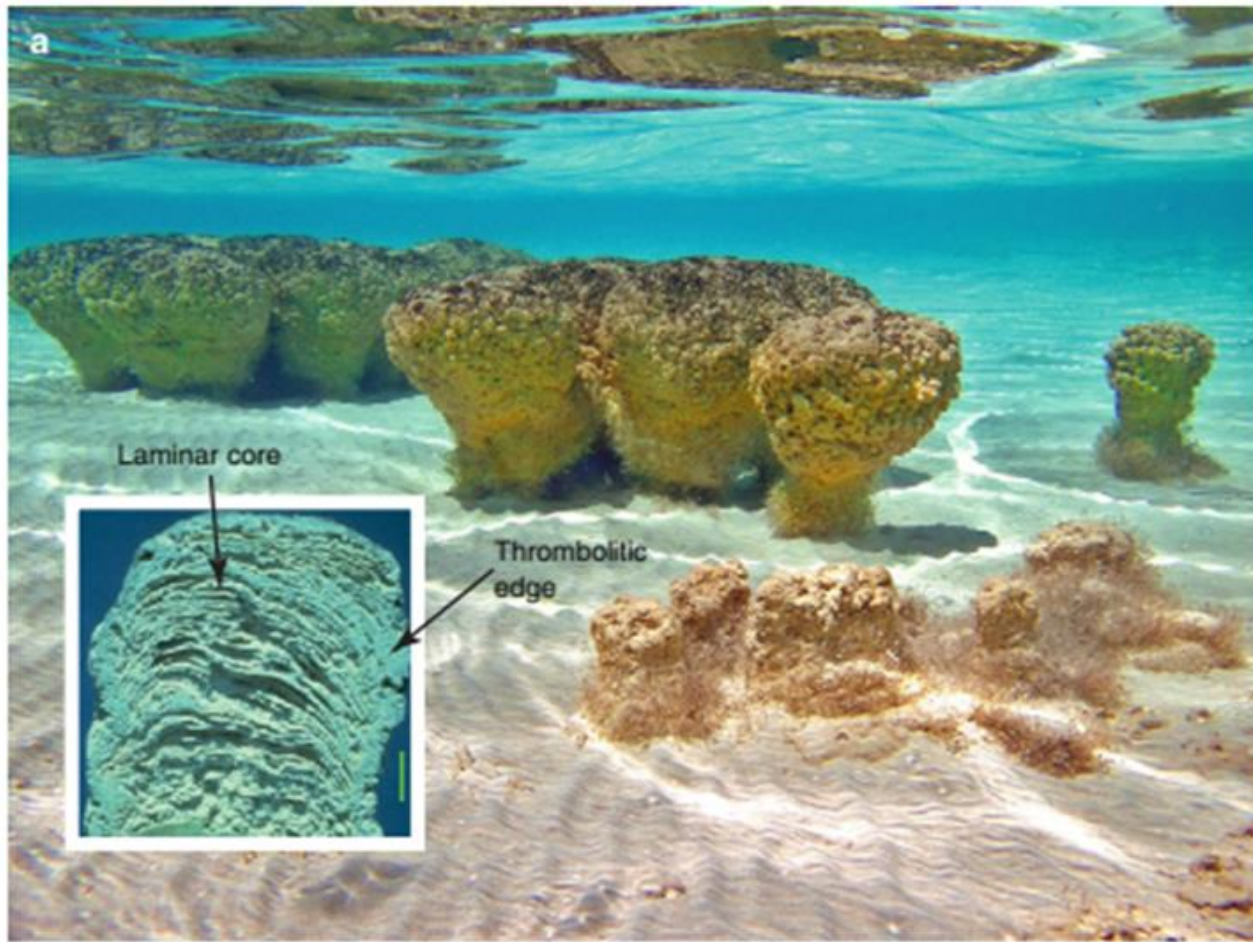
Фактическая основа основной современной гипотезы о рубеже перехода к кислородной атмосфере – блокирование фотохимического фракционирования  $\text{SO}_2$  в атмосфере из-за появления озонового слоя.

Фотохимическое фракционирование изотопов серы прекратилось в интервале 2,20 – 2,45 млрд. лет назад. (По Lowenstein et al., 2014)

# Возникновение и эволюция кислородной атмосферы Земли. Great Oxidation Event



# Строматолиты – признак появления фотосинтезирующих организмов.



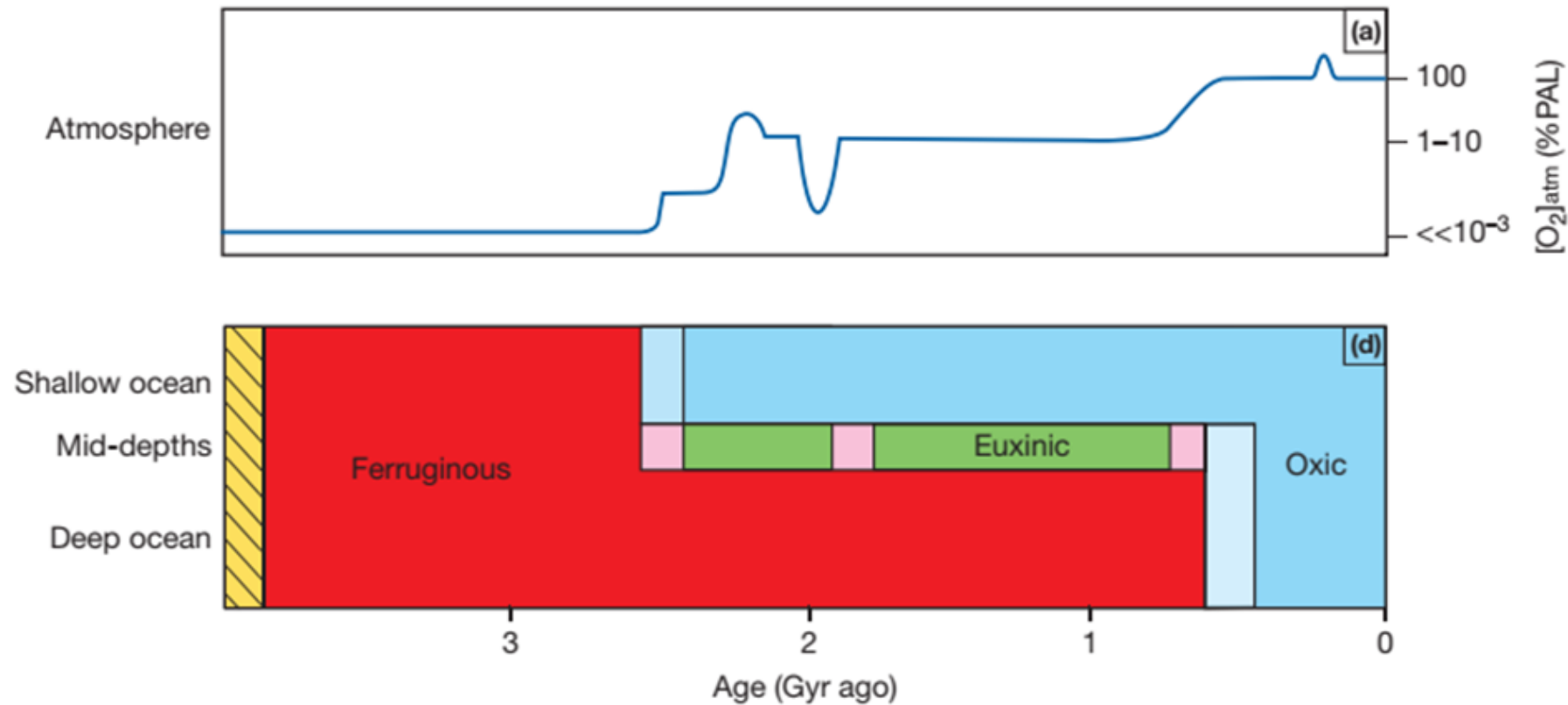
Самые древние обнаруженные достоверные строматолиты имеют возраст около 2.8 млрд. лет.

В ранне-архейских метаосадочных породах с возрастaми до 3,8 млрд. лет (Гренландия) найдены карбонатные образования, которые их исследователи квалифицируют как строматолито-подобные. Однако, их биологическое происхождение остается дискуссионным.

Современные строматолиты заказника Hamelin Pool (Австралия). На врезке видна специфическая микрослоистая текстура карбонатного вещества строматолита.



# Гипотезы о дофанерозойской эволюции океана



Взаимосвязь эволюции атмосферы и океана.  
(По Lowenstein et al., 2014)

Процессы в зоне смешения река – море.  
Концепция маргинального фильтра.

# «Маргинальный фильтр» (А.П.Лисицын, 1994)

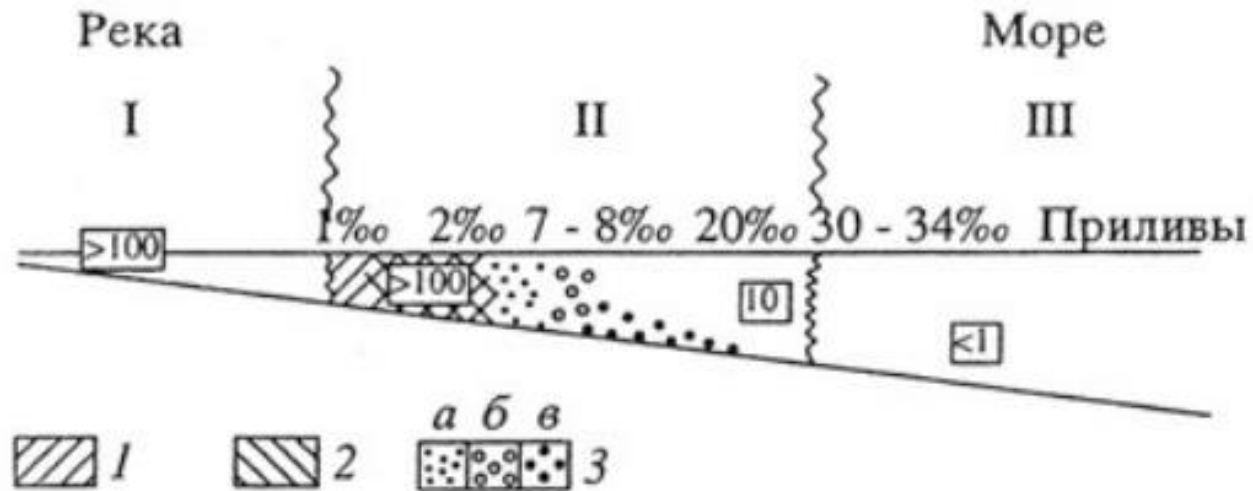


Схема строения маргинального фильтра.  
I – пресные воды; II – солончатые воды; III – солёные воды.

1 – коагуляция глинистых минералов; 2 – флокуляция растворенного органического вещества, переход Fe из раствора во взвесь оксигидратов; 3 – биологическая очистка (а – фитопланктон, б – зоопланктон – фильтраторы, в – бентос и макрофиты).

1. Первая ступень – гравитационная. Механическое осаждение наиболее крупных частиц речной взвеси в связи с падением скорости речного потока. Интервал солёности от 0 ‰ до 5 ‰.
2. Вторая ступень – физико-химическая. коагуляция речных коллоидов – глинистых минералов, растворенного органического вещества, Fe, Mn и др. Солёность от 5‰ до 20‰. Содержание взвеси может стать выше, чем в реке (типичные содержания взвеси в мг/л даны в рамках).
3. Третья ступень – биологическая очистка, последовательно фитопланктоном, зоопланктоном, бентосом и макрофитами.

# Типы устьев рек

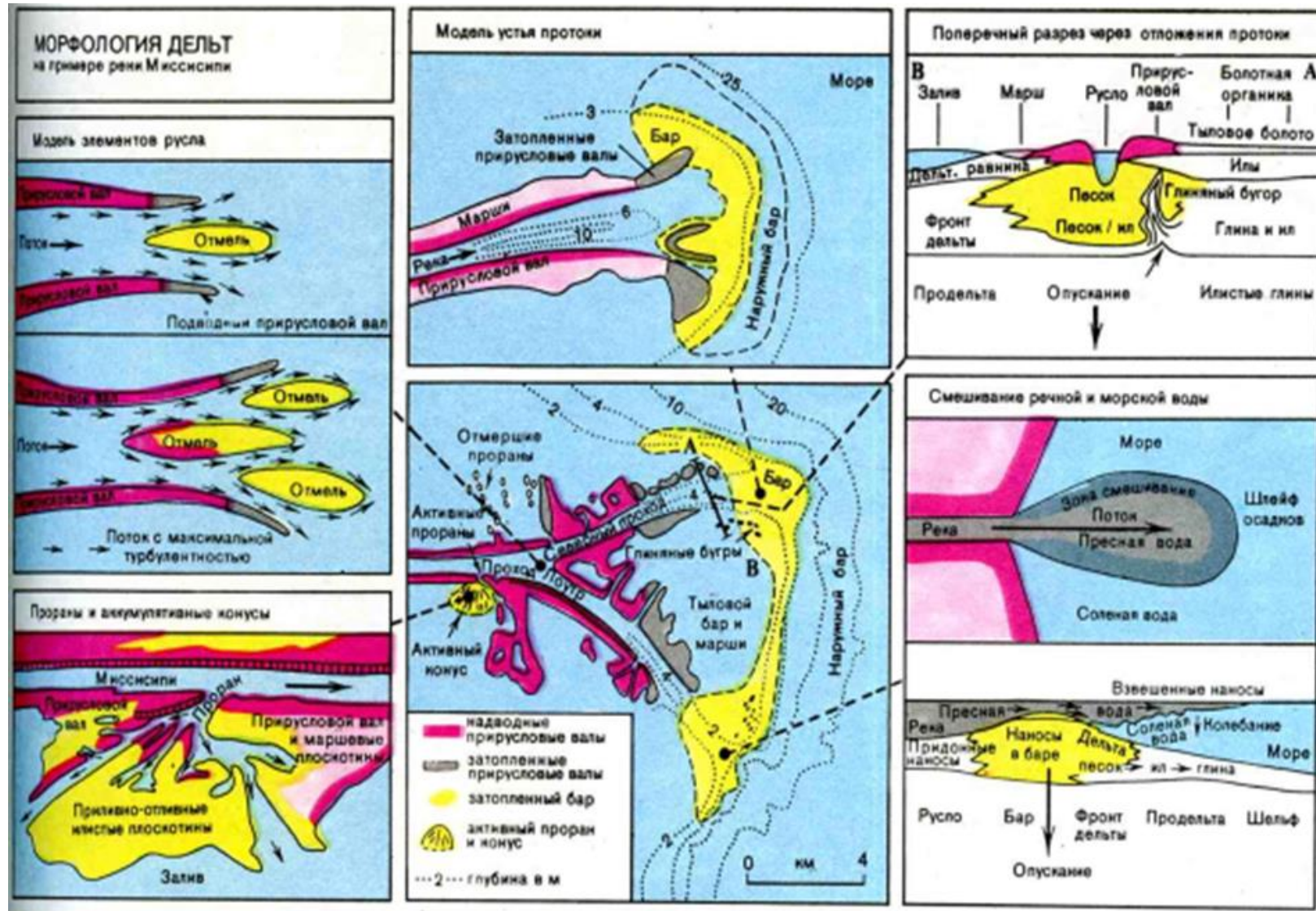


Дельта

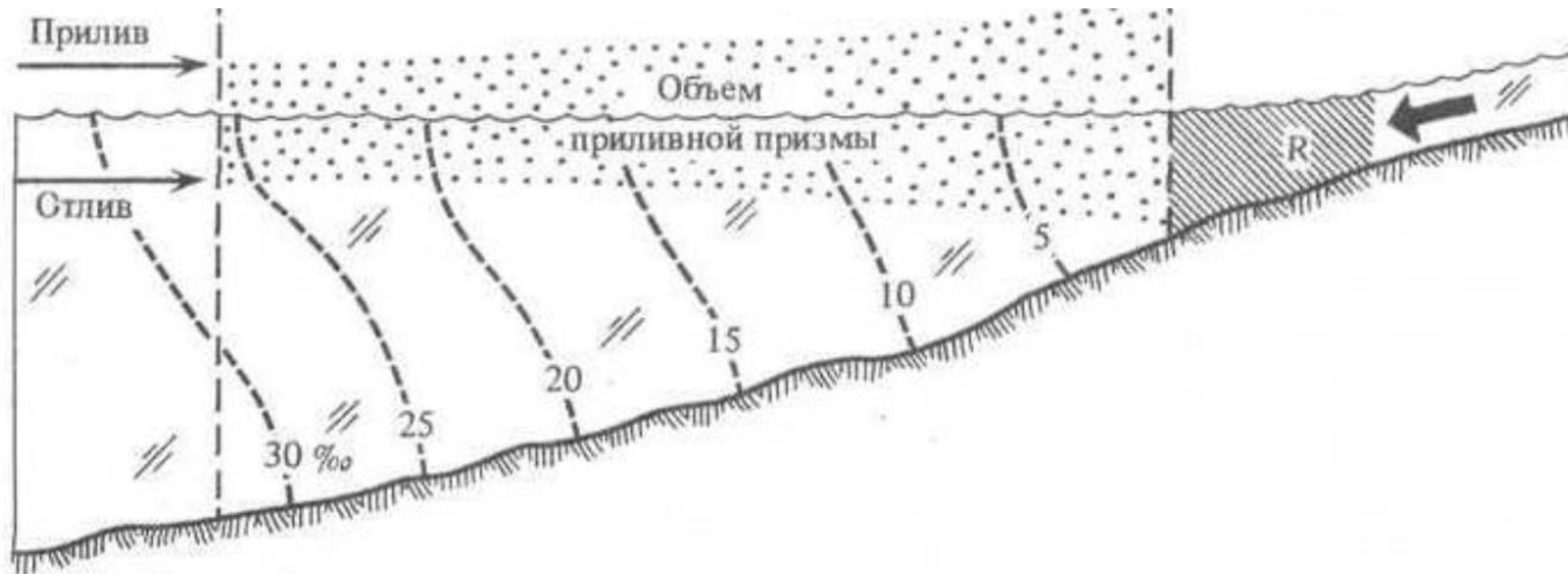


Эстуарий

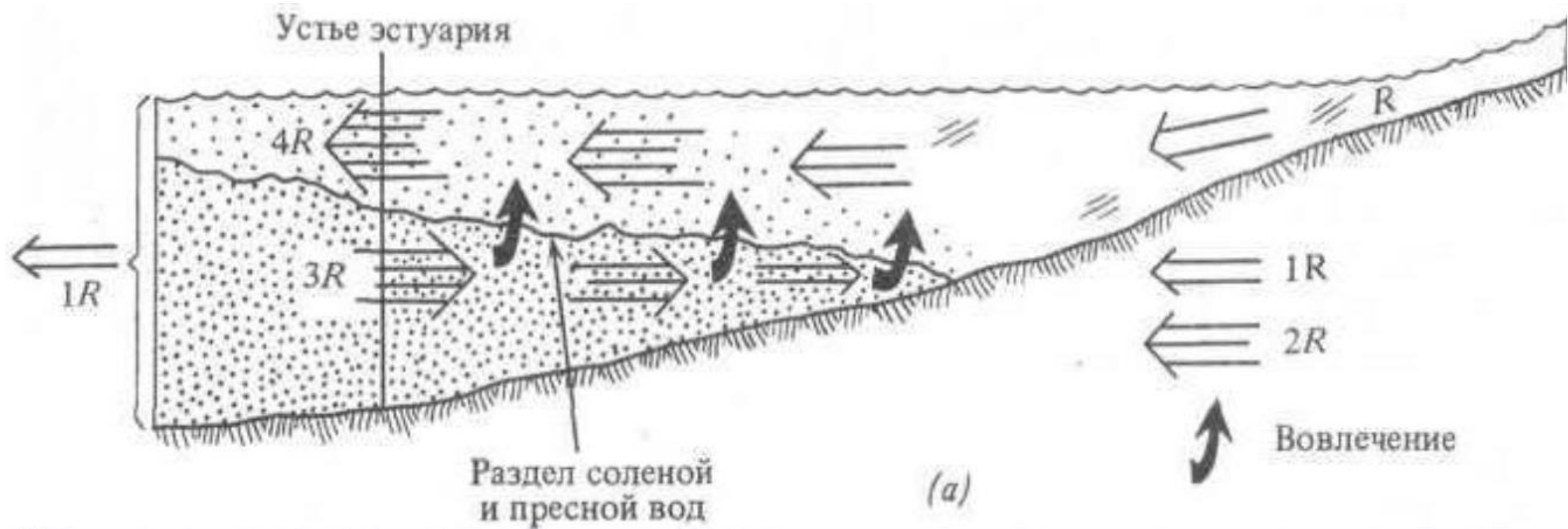
# Процессы осадкообразования в дельтах



# Циркуляция воды в эстуариях и геохимические следствия



Полностью перемешанный эстуарий.  
В течение приливного цикла изохалины перемещаются по высоте эстуария.



Эстуарий с соляным клином.  
 Такие эстуарии в наибольшей степени захватывают наносы  
 (и загрязнения) из вдоль-берегового течения морской воды.



Степень смешения сильно зависит от величины речного стока



