

**В. К. Л У К А Ш Е В**

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ИНДИКАТОРЫ  
ПРОЦЕССОВ  
ГИПЕРГЕНЕЗА  
И ОСАДКО-  
ОБРАЗОВАНИЯ**



**М И Н С К • 1 9 7 2**

550.4 + 551.311

В. К. ЛУКАШЕВ

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ  
ИНДИКАТОРЫ  
ПРОЦЕССОВ  
ГИПЕРГЕНЕЗА  
И ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

480

**Геохимические индикаторы процессов гипергенеза и осадкообразования.** Лукашев В. К. Изд-во «Наука и техника», 1972, стр. 320.

Книга представляет новейшее изложение наиболее актуальных вопросов осадочной геохимии.

В ней рассматриваются геохимические индикаторы, их использование для характеристики процессов и продуктов гипергенеза и отдельных стадий осадочного литогенеза.

Под геохимическими индикаторами понимается комплекс физико-химических и минералогических показателей, отражающих специфику геохимических процессов и среду выветривания и литогенеза. Важнейшими из них являются рН и Eh, коэффициенты выветривания и миграционной способности элементов и соединений, геохимические типы продуктов выветривания и фаций седиментогенеза: силитизации, сиаллитизации, аллитизации, ферролизации, карбонатизации и др.

Особое внимание уделяется использованию геохимических показателей при палеогеохимических и палеогеографических реконструкциях древних условий литогенеза, рудообразования и поиска полезных ископаемых.

Книга представляет интерес для широкого круга исследователей, особенно в области литологии, геохимии, осадочной минералогии и рудообразования, биогеохимии, палеогеографии; она может быть полезной также для геологов-практиков, ведущих поиски и разведку полезных ископаемых.

Таблиц 25. Рис. 47. Библиография — с. 287—316.



## ОТ АВТОРА

Геохимическое изучение процессов и продуктов гипергенеза и осадочного литогенеза получило в последнее время большое развитие. Исследования ведутся в области изучения сложных физико-химических процессов выветривания; подвижности отдельных химических элементов и их соединений в разных литофациальных условиях среды; изучения вторичных образований и преобразований, происходящих в горных породах в результате гипергенеза, биогенеза, гидрогенеза, диагенеза и других геохимических процессов и реакций; выяснения устойчивости минеральных систем при разных термодинамических условиях. Геохимические методы и показатели широко применяются при поисках рудных месторождений, определении и стратиграфическом расчленении толщ, палеогеографических реконструкциях и литофациальных корреляциях. И чем дальше мы углубляемся в познание осадочных процессов породо- и минералообразования, изучение ассоциаций и парагенезисов минералов и химических элементов, тем очевиднее возникает необходимость более широкого применения геохимических данных и параметров для выяснения и восстановления процессов и особенностей сред прошлых геологических и геохимических событий.

В связи с этим особого внимания заслуживает проблема разработки и установления комплекса геохимических индикаторов для истолкования процессов литогенеза и его отдельных стадий, для характеристики условий осадочного рудообразования и для выявления геохимических аномалий и рудных месторождений. Указанные вопросы рассматриваются в предлагаемой книге. Учитывая, что в гипергенезе и осадочном литогенезе принимает участие многообразный комплекс геохимических процессов, характеризующихся своей спецификой, автор избрал путь рассмотрения геохимических индикаторов, относящихся к выветриванию, биогенезу, гидрогенезу, седи-

ментогенезу, т. е. главным процессам, определяющим характер литогенеза, направленность физико-химических и биохимических реакций, осадочную миграцию элементов и т. п.

Рассмотрение указанных вопросов сопровождается постановкой проблем, нуждающихся в дальнейшем изучении и более строгой научной интерпретации.

Необходимость в такой работе особенно важна в настоящее время, когда пятилетний план развития народного хозяйства Советского Союза на 1971—1975 гг. ставит перед геологией, геофизикой и геохимией новые грандиозные задачи в области изучения закономерностей размещения полезных ископаемых в земной коре, повышения эффективности методов их поиска, добычи и обогащения. Геохимическое изучение процессов и продуктов гипергенеза и осадочного литогенеза, раскрытие условий формирования геохимических аномалий и месторождений в осадочной оболочке земной коры являются одной из важнейших предпосылок успешного и наиболее эффективного выполнения указанных задач.

Поскольку в книге затрагивается большой круг вопросов и обобщаются основные данные по геохимии осадочного литогенеза, опубликованные в литературе, неизбежно использование многих известных источников. Учитывая целенаправленное изложение отдельных проблем осадочной геохимии, их анализ и постановку новых вопросов, требующих решения, такой подход к материалу, по мнению автора, является оправданным. Хорошо известно также, какие трудности возникают в настоящее время с ростом информации по геологии и геохимии и их отдельным отраслям, поступающей, выражаясь геохимическим языком, в «рассеянном» состоянии для использования в научных и практических целях.

Первая глава книги написана при участии академика АН БССР К. И. Лукашева, труды которого по геохимии гипергенеза и осадочного литогенеза широко известны научной общественности. Его советы были также ценными и при написании других глав монографии. По содержанию рукописи сделали свои критические замечания кандидаты геолого-минералогических наук В. А. Кузнецов и В. Е. Бордон. Автор также благодарен доктору геолого-минералогических наук В. В. Щербине, сделавшему ряд полезных замечаний по трем первым главам работы, В. А. Ковалеву и В. А. Лапуть прорецензировавшим вторую главу.

Автор пользуется случаем, чтобы выразить свою признательность сотрудникам отдела научно-технической информации Института геохимии и геофизики АН БССР Г. А. Кузьминченку, Я. С. Черновой, И. И. Пикус и В. Д. Шершун за помощь в подготовке рукописи к печати.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГИПЕРГЕНЕЗА И ИХ ИНДИКАЦИЯ

### ГИПЕРГЕНЕЗ — МНОГООБРАЗНЫЙ ЭКЗОГЕННЫЙ ПРОЦЕСС

В настоящее время сформировалось довольно четкое представление об объеме и значении понятия «гипергенез» как совокупности поверхностных процессов, включая выветривание, почвообразование, осадконакопление, биогенез и другие явления, связанные с разрушением, новообразованием и миграцией химических элементов (и их соединений) в верхних частях земной коры, на ее поверхности и в гидросфере (А. В. Сидоренко, К. И. Лукашев, 1971). Комплексный характер процессов гипергенеза наиболее проявляется в выветривании горных пород, почвообразовании, формировании специфических гипергенных минералов, элювиальных кор выветривания, генетических и геохимических типов осадочных отложений и т. п.

Теоретические основы процессов гипергенеза, представления об их значении в познании осадочного литогенеза и рудообразования, миграции элементов и перемещении в земной коре продуктов выветривания и почвообразования были заложены в нашей стране. Выдающийся вклад в учение о гипергенезе внесли исследования В. В. Докучаева, В. И. Вернадского, К. Д. Глинки, П. А. Земятченского, А. Е. Ферсмана, Б. Б. Польшова, А. П. Виноградова, А. В. Сидоренко и др.

Зону поверхностных типов изменений в земной коре — биосферу А. Е. Ферсман (1922) назвал зоной гипергенеза. Нижнюю границу ее на суше совмещают с подошвой коры выветривания, а в гидросфере — с дном океана. На рис. 1 приводятся основные геохимические типы зоны гипергенеза, выделенные на основе элементарных геохимических ландшафтов и ландшафтно-климатической зональности в природе.

Зона гипергенеза характеризуется многими специфическими особенностями. Она является самой динамической и наиболее многообразной по характеру взаимодействия литосферы, атмосферы, гидросферы и биосферы оболочкой земной коры. В этой зоне наиболее активно по сравнению с другими зонами

Земли протекают процессы изменения горных пород, формирование новых минеральных комплексов, отличных от образующихся в глубинах. В ней, а не в какой-либо другой оболочке Земли, образуется почва и создается все органическое вещество биосферы, которое накапливается и рассеивается в толще земной коры, образуя многообразные по составу органические породы. В. И. Вернадский (1940) указывал, что живое вещество охватывает все химические процессы биосферы, оно является гигантским аккумулятором солнечной энер-



Рис. 1. Геохимические типы зоны гипергенеза (по К. И. Лукашеву и В. К. Лукашеву)

гии, которая находится в потенциальном состоянии не только в каменном угле, нефти, битумах, но и во всех вадозных минералах углерода и других элементов.

Зона гипергенеза представляет собой наиболее активную геосферу обмена вещества и энергии между глубокими оболочками земной коры и атмосферой, участия и взаимодействия в геохимических процессах газов атмосферы, компонентов гидросферы и биосферы. На этой основе К. И. Лукашев (1963) выделил собственно-гипергенный, гипергенно-эндогенный и гипергенно-космический циклы химической миграции и энергетического круговорота и обмена вещества (рис. 2).

Зона гипергенеза, наконец, является областью жизни и грандиозной деятельности человека. Добыча полезных ископаемых, использование почв в сельском хозяйстве, искусственное орошение, заселение новыми видами растений и другие технические и сельскохозяйственные мероприятия преобразуют поверхность Земли, ускоряют протекающие в природе геологические и геохимические процессы, вносят новые факторы в законы миграции и аккумуляции продуктов разрушения и созидания в зоне гипергенеза.

Таким образом, зона гипергенеза в широком смысле является наиболее доступным для человека объектом труда и

средством производства, исключительно важным потенциальным источником многочисленных видов полезных ископаемых и ландшафтных ресурсов. Поэтому глубокое изучение зоны гипергенеза представляет не только большой научный, но и практический интерес.

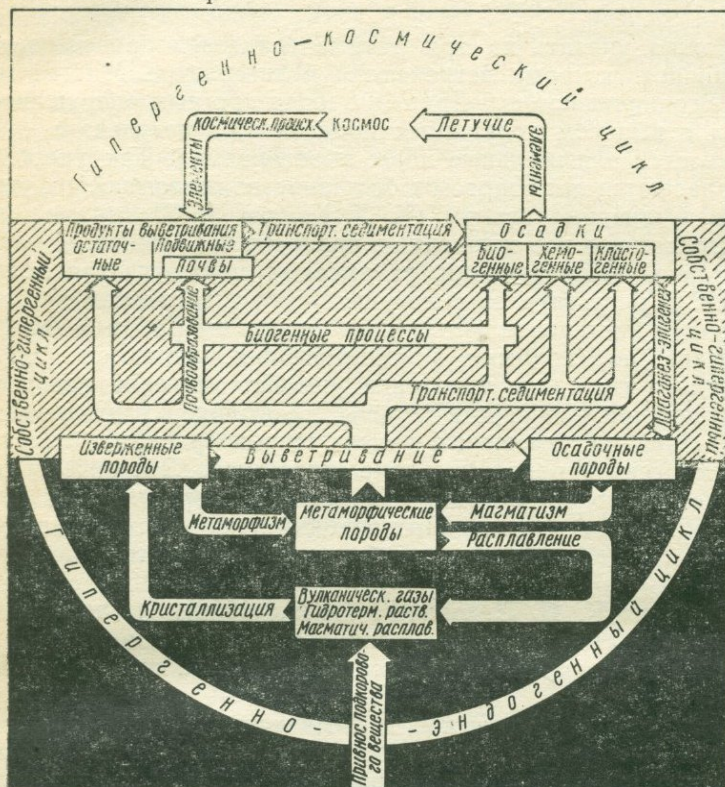


Рис. 2. Геохимические циклы взаимосвязи между глубинами земной коры, зоной гипергенеза и Космосом (по К. И. Лукашеву)

Главная задача этой главы — охарактеризовать роль многообразных физических и химических процессов выветривания в разрушении горных пород, миграции вещества в зоне гипергенеза и осадкообразовании.

### ВЫВЕТРИВАНИЕ — ВАЖНЕЙШИЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ГИПЕРГЕНЕЗА

Рассмотрению процессов выветривания мы уделяем большое внимание, во-первых, потому что в геологических процессах осадочного литогенеза роль выветривания трактуется по-

разному, причем в ряде случаев упрощенно; во-вторых, потому что выветривание как исключительно могучий геохимический процесс, действующий в наружной части земли, нуждается в глубоком изучении, объяснении механизма реакции и интерпретации, отвечающей роли этих процессов в осадочном литогенезе.

Можно указать на три разные трактовки процессов выветривания, которые встречаются в литературе. Многие геологи ограничивают выветривание лишь простым разрушением пород и выносом подвижных продуктов, в результате чего образуются элювиальные коры выветривания. Так упрощенно излагаются эти вопросы в большинстве геологических учебников. Отдельные авторы (У. Д. Келлер, 1963) связывают с выветриванием все жизненные процессы на Земле. С такой трактовкой выветривания, разумеется, никак нельзя согласиться. В ряде случаев выветривание отождествляется с диагенезом и эпигенезом, что можно видеть из работ А. И. Перельмана по геохимии эпигенетических процессов (1965). Очевидно, что такая трактовка умаляет значение процессов выветривания, особенно в случаях, касающихся глинитизации, оподзоливания, оглеения и других широко распространенных геохимических процессов в зоне гипергенеза. Вот почему геохимические вопросы выветривания, характеристики их сущности и механизма отдельных реакций нуждаются, по нашему мнению, в дальнейшей разработке и соответствующем внимании.

Согласно К. И. Лукашеву (1938, 1958), выветривание включает в себя следующий комплекс процессов и реакций, который определяет его геохимическую сущность и специфику:

1) изменение физического и химического состояния горных пород и минералов, новообразование минералов. Сюда относятся явления гидролиза, растворения, окисления, кристаллизации аморфных тел и т. п.;

2) перемещение веществ путем вымывания, выщелачивания солей и переноса коллоидных частиц и минералов;

3) обмен катионов между жидкой и твердой фазами (адсорбция, абсорбция и др.);

4) синтез сложных минеральных веществ из более простых продуктов выветривания;

5) образование разнообразных продуктов выветривания и почвообразования в зависимости от характера и условий, в которых протекают процессы химического выветривания и элювиогенеза (выноса подвижного вещества).

Из сказанного видно, что выветривание сопровождается разрушением структуры и текстуры и изменением состава минералов и пород, превращением последних в рыхлые отложе-

ния остаточной и аккумулятивной коры выветривания. В ходе выветривания происходит перегруппировка элементов и атомов в минеральном веществе и образование многообразных гипергенных минералов, в числе которых видное место занимают глинистые, карбонатные и др. Под влиянием выветривания протекают также процессы почвообразования, в которых исключительную роль играют синтез органического вещества (гумуса) и возникновение многочисленных комплексных соединений органического и органо-минерального состава. Гумусовый слой (оболочка, по В. А. Ковде), несмотря на его малую мощность (от нескольких сантиметров до 3 м) в значительной мере определяет продуктивность биосферы, а биогенная аккумуляция жизненно важных для растений химических элементов, а также органических и органо-минеральных соединений в сочетании с гипергенными геохимическими процессами приводит к образованию почвенно-геохимических формаций, которые согласно В. А. Ковде с соавторами (1968), представляют общепланетарные группы почв, образующиеся в сходных условиях суши, имеют общую историю развития, близкий абсолютный и относительный возраст, сходный характер геохимического обмена и аккумуляции и сходный состав гумуса и вторичных минералов.

С выветриванием и денудацией связано постоянное обновление поверхности суши, поступление в ландшафт химических элементов литогенного, гидрогенного и биогенного вещества и непрерывный круговорот порода  $\rightleftharpoons$  почва  $\rightleftharpoons$  вода  $\rightleftharpoons$  растение.

Воднорастворимые и газообразные продукты в этом круговороте играют исключительно важную роль. Процессы выветривания имеют большое значение в создании геохимической среды биосферы, геоэкологических условий развития органического мира и обуславливают многие другие особенности образования осадочной оболочки.

Выветриванию и переносу способствует не только местный, но и глобальный геохимический цикл миграции химических элементов на земной поверхности, в котором важнейшую роль играют поверхностный и подземный химический сток (рис. 3) и эоловый перенос.

Зональные геохимические типы процессов выветривания наиболее детально изложены в работах К. И. Лукашева (1938, 1956) и др. В табл. 1 суммированы основные геофизические и геохимические параметры пяти зональных типов среды выветривания, кратко охарактеризованные в другой работе (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1967). В широком аспекте можно говорить о процессах выветривания (гипергенеза), ведущего к силитизации, сналлитизации, аллитизации, карбонатизации, оксидизации, галогенизации и другим изме-

нениям горных пород и новообразованиям в них. Характеристика продуктов выветривания горных пород разных генетических типов и кристаллохимической устойчивости содержится в работах И. И. Гинзбурга (1964 а, б), К. И. Лукашева (1958), В. П. Петрова (1967), Е. Т. Куковского (1962), Ю. П. Казанского (1969) и многих других авторов. Наибольший интерес в отношении выветривания представляют силикаты. В большин-

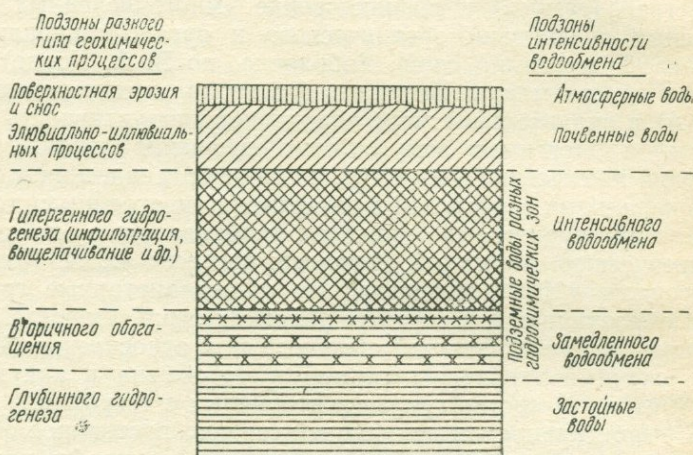


Рис. 3. Подзоны разной интенсивности водообмена и гидрогеохимических процессов зоны гипергенеза (по К. И. Лукашеву и В. К. Лукашеву)

стве случаев они очень сложно устроены и их трудно выразить простыми структурными формулами (рис. 4).

Считают, что различия в энергии образования силикатов контролируют порядок их кристаллизации, а также их термодинамическую устойчивость при выветривании; менее восприимчивы к выветриванию силикаты с высокими значениями энергий. Из этого следует, что в ряду островные — групповые — цепочечные — листовые — каркасные силикаты наименее устойчивыми должны быть островные силикаты, наиболее устойчивыми каркасные (щелочной полевои шпат и кварц), что соответствует следующей схеме: оливин — пироксены — амфиболы — биотит — щелочные полевои шпаты — кварц (рис. 5).

В природных условиях эта общая закономерность устойчивости минералов к выветриванию в зависимости от строения и энергии кристаллической решетки часто нарушается химическим взаимодействием специфических растворов с отдельными элементами, входящими в минерал, а также другими агентами выветривания (У. Д. Келлер, 1963).

## Основные параметры геохимических типов процессов выветривания

Геохимические типы процессов выветривания	Радиационный баланс, $Q$ ккал/см <sup>2</sup> в год	Коэффициент увлажнения, $K$ (*)	pH среды	Геохимическое направление процессов выветривания; основные продукты
Резко выраженного физического и слабого геохимического выветривания	10—35	0,50—1,00 и > 1,00	3—6	Механогенез; грубообломочные без существенных изменений химического и минерального состава
Энергичного физического и геохимического выветривания кислого типа	35—50	0,50—1,00	3—5	Глинистая сиаллитизация; гидрослюда, каолинит, вермикулит, лимонит
Интенсивного биогеохимического и геохимического выветривания нейтрального и слабощелочного типа	50—75	0,25—1,00	6—8	Карбонатная сиаллитизация; монтмориллонит, хлорит, палыгорскит, кальцит, гипс
Энергичного термического и слабого биогеохимического выветривания сильнощелочного типа	50—75	0,25—0,50	8—10	Хлоридно-сульфатная сиаллитизация; галит, мирабилит, тенардит, кальцит, гипс, монтмориллонит
Весьма энергичного геохимического и биогеохимического выветривания кислого типа	75—100	0,75—1,00 и > 1,00	3—5	Аллитизация; бёмит, гиббсит, гидрагиллит, гётит, гидрогётит

\*) Отношение суммы осадков к величине испаряемости.

Выветривание изверженных и метаморфических пород сопровождается образованием вторичных гипергенных минералов и различных химических растворов.

На рис. 6 приводится схема Филдса и Свиндейла (заимствована из работы Б. Мейсона, 1971), показывающая, как при выветривании первичных породообразующих минералов (оливина, пироксена, биотита, мусковита, полевых шпатов и кварца) образуются вторичные минералы. Среди вторичных образований выветривания и низкотемпературных водноосадочных процессов наиболее видное место в осадочных породах занимают глинистые минералы — каолиниты, гидрослюда, монтмориллонит, вермикулит, хлорит и др.

Видное место занимают окислы и гидроокислы кремния, алюминия, железа, марганца, титана, а также карбонаты, сульфаты, хлориды и др. Эти вопросы подробнее рассматриваются далее.

В выветривании и осадочной миграции большая роль принадлежит межатомной связи: металлической, свойственной металлам; ионной или полярной, характерной для солей; гомополярной (координационной), наблюдаемой, например, в кристаллах алмаза; остаточной (вандерваальсовой), связывающей атомы в молекулах газов. Многие соединения имеют промежуточные связи, например Si — O в силикатах.

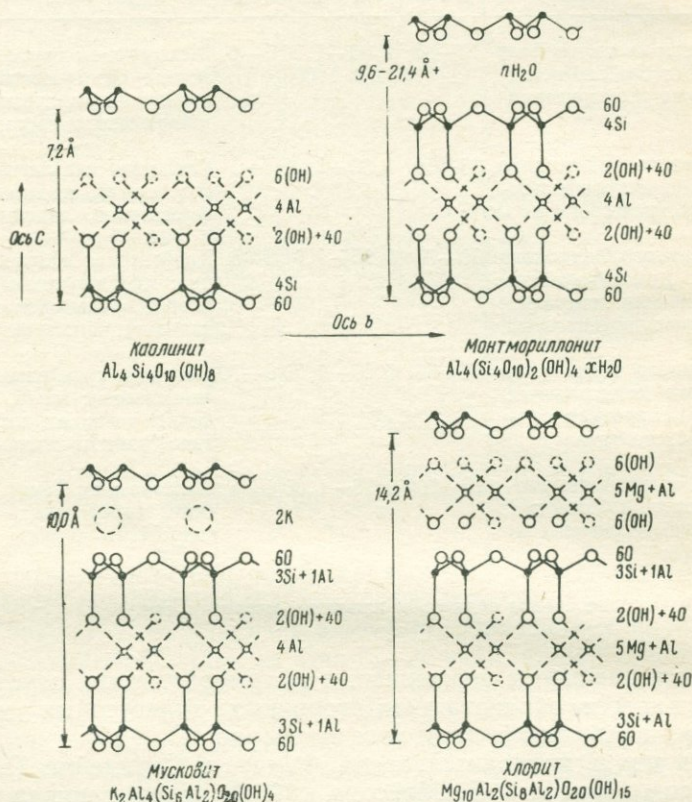


Рис. 4. Схематическое изображение структур основных минералов глин (по Гриму, 1942)

В. М. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1954), разработал вопрос о большом значении ионных потенциалов (отношение заряда иона  $Z$  к его радиусу  $r$ ) в разрушении пород и миграции химических элементов в осадочных процессах. Величины  $Z/r$  по существу являются мерой электроотрицательной (мерой поверхностной плотности заряда иона); они характеризуют взаимодействие ионов и молекул воды и определяют реакции

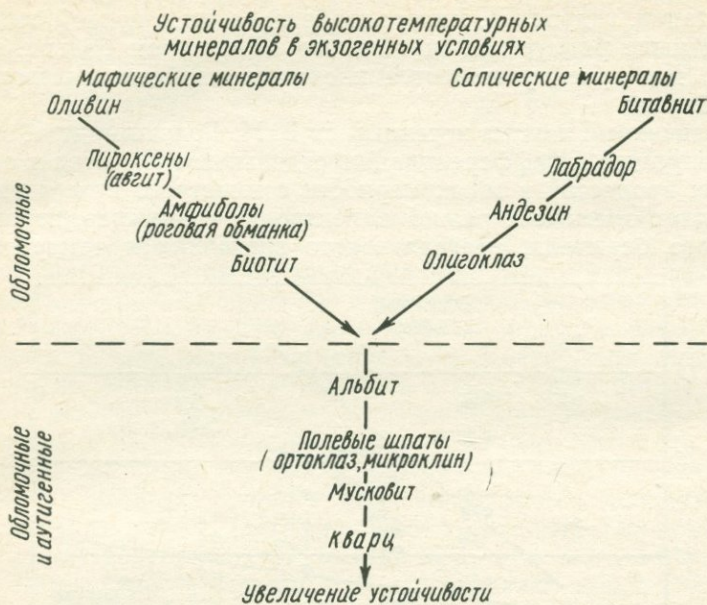


Рис. 5. Устойчивость к выветриванию первичных породообразующих минералов (по Голдичу, 1938)

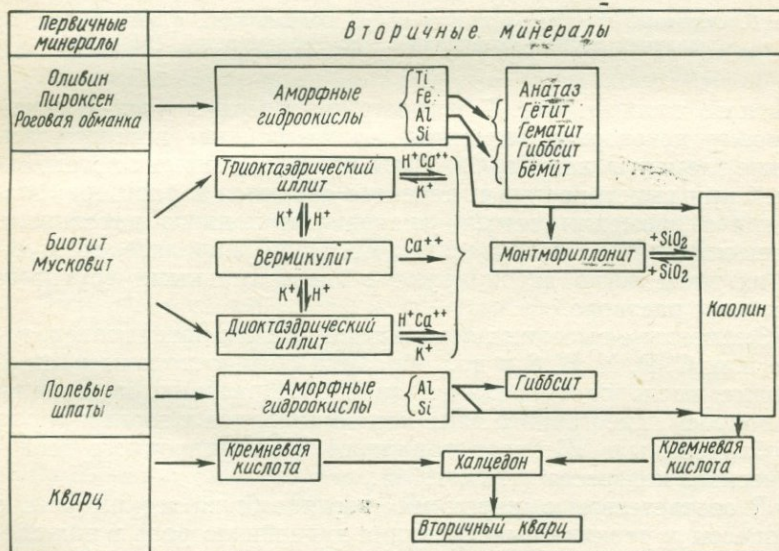


Рис. 6. Выветривание первичных породообразующих минералов (по Филду и Свинделу, 1954)

гидратации, гидролиза, минералообразования в водной среде: чем меньше радиус положительного иона и чем больше его заряд, тем ярче проявляются кислотные свойства растворов и наоборот.

Величинами ионных потенциалов В. М. Гольдшmidt объяснил миграцию и дифференциацию отдельных элементов в осадочных процессах и закономерности совместного нахождения в осадках элементов разной валентности (например, двухвалентного бериллия, трехвалентного алюминия и четырехвалентного титана).

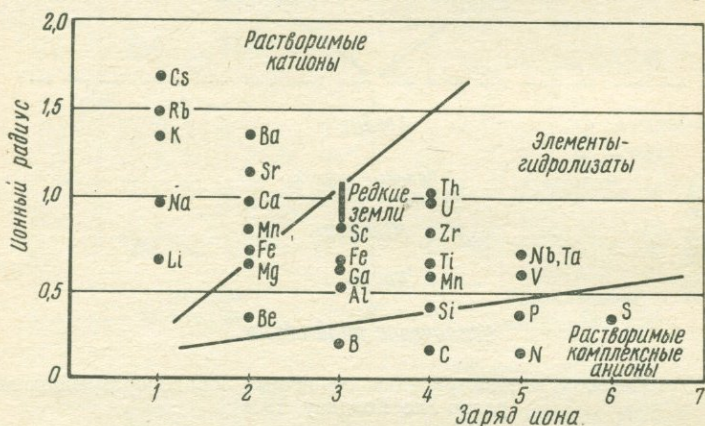


Рис. 7. Основные группы элементов по их подвижности в зависимости от величин ионных потенциалов (по Гольдшmidt, 1954)

лентного титана). Рис. 7 иллюстрирует геохимическую группировку некоторых элементов по их ионным потенциалам. Такие элементы, как Na, Ca, Mg, с низкими ионными потенциалами при выветривании и переносе остаются в растворе; элементы с промежуточными значениями ионного потенциала (элементы-гидролизаты) осаждаются при гидролизе, поскольку их ионы легко ассоциируют с гидроксильными группами в водном растворе.

Элементы с высокими величинами ионных потенциалов, такие, как С, Р, N, В, S и др., образуют обычно хорошо растворенные кислородсодержащие анионы. Новейшие материалы по вопросу гипергенного изменения минералов и горных пород опубликованы в «Тезисах докладов» Международного геохимического конгресса (т. II, 1971).

В соответствии с широкими взглядами на геохимические процессы и реакции выветривания виднейшую роль в них следует отводить гидролизу, растворению, окислению, восстановлению, коллоидным реакциям обмена и замещения (К. И. Лукашев, 1958).

У. Д. Келлер (1963) указывает, что эффективными механизмами химического выветривания являются также комплексобразование, диализ, химическая перестройка и образование псевдоморфоз.

## ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА

Гидролиз, как известно, включает реакции обменного разложения между различными веществами и водой \*). В геохимическом выветривании такие реакции играют исключительно важную роль. Они приводят к существенному химическому и минералогическому изменению горных пород и новообразованиям. В ходе гидролиза происходит электролитическая диссоциация воды на ионы водорода и гидроксила. Результатом этого является образование оснований, кислот и солей, вступающих в свою очередь в реакцию обмена. Скорость и характер процессов гидролиза определяются рядом факторов, в числе которых наиболее важным являются концентрация водородных ионов (рН), наличие в воде минеральных кислот и растворенного углекислого газа, а также температура. На интенсивность реакций гидролиза влияют при постоянном выщелачивании (т. е. обновлении растворов) удаление продуктов целиком или частично в результате комплексобразования, сорбции продуктов коллоидным веществом и другие факторы.

Гидролиз, сопровождаемый реакциями обмена между основаниями минералов и водородными ионами, вызывает расщепление кристаллической решетки минералов, замещение одних элементов внутри решетки другими, высвобождение катионов и пр. Последние выпадают в осадок в виде окислов, гидроокислов или основных и кислых солей. Чем прочнее связь катиона с анионом в кристаллической решетке, тем труднее произвести это расщепление; чем щелочнее минерал, тем больше должно быть рН раствора, чтобы он выпадал из него.

Зная кислотность среды и свойства выпадения соединений из раствора, можно априорно определить, какие соединения будут выпадать или оставаться в растворе и, наоборот, характер выпадающих соединений указывает на кислотность среды, из которой они выпадают (рис. 8).

Процессы гидролиза и замещения ведут к образованию разнообразных минеральных систем, в частности свободных водных окисей  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , образованию сложных минералов.

\*) Процесс гидролиза является частным случаем более широкого понятия — сольволиза.

В природных условиях реакции гидролиза широко протекают при разрушении силикатов. Согласно опытам Р. Е. Стивенса и М. К. Каррона, кварц, истираемый в воде, гидролизуется до рН около 6—7, т. е. до появления слабокислой или нейтральной среды. Гидролиз полевых шпатов создает рН от 8 до 10, пироксенов от 8 до 11, амфиболов и фельдшпатовидов от 10 до 11. Как известно, с величинами рН связана раствори-

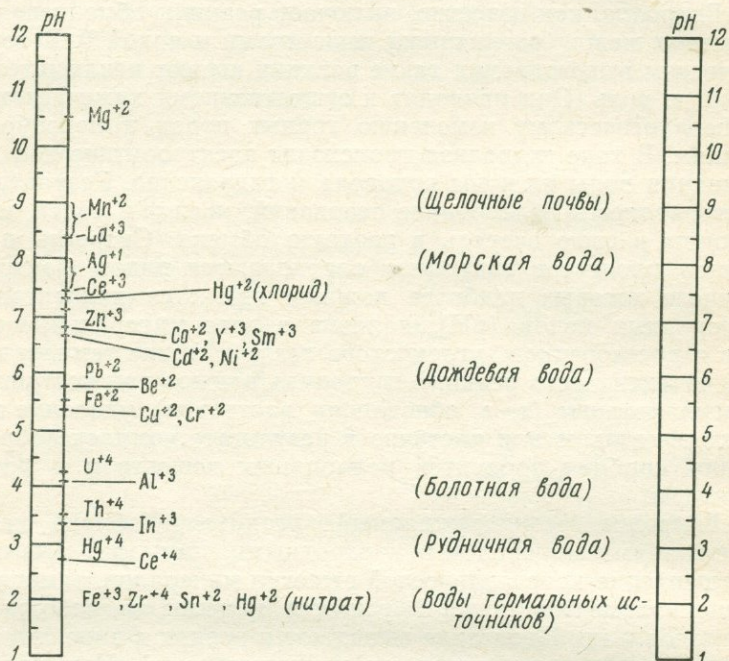


Рис. 8. Осаждение гидроокислов в зависимости от рН среды

мость и подвижность  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , которые также являются продуктами гидролиза. В результате выветривания и гидролиза силикатных пород образуются каолиниты, бокситы, разнообразные глинистые минералы и многочисленные растворимые продукты, содержащие Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl,  $SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $HCO_3$ , H, OH и ионноколлоидные  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и др.

В настоящее время опубликованы многочисленные данные по изучению рН и Eh природной среды. Существует и ряд методов измерения этих компонентов.

Как указывает Л. Г. Баас Беккинг, И. Каплан и Д. Мур (1963), наиболее точные данные величины рН получаются, если электроды опущены непосредственно в породу в полевых условиях. Все другие методы лабораторного анализа проб,

например метод определения рН водных суспензий минералов с использованием индикаторных бумаг, калориметрический метод с применением универсального индикатора и светофильтров, в той или иной мере приближенные. Наиболее детальное обсуждение методов определения Eh и рН осадочных пород и их аппаратурное определение выполнено Г. А. Соламиным (1964).

Из последних работ представляет интерес методика измерения рН и Eh А. К. Лисицына (1967).

Принято характеризовать реакцию среды по величине рН водной вытяжки и реакцию солевой вытяжки по величине рН.

В зависимости от того, в каком состоянии находятся в почве ионы водорода, различают следующие виды кислотности: актуальную (активную) и потенциальную (скрытую).

Актуальная кислотность обусловлена теми ионами водорода, которые находятся в почвенном растворе. Она зависит от наличия в почвенном растворе свободных минеральных, органических кислот, гидролитически кислых солей и степени их диссоциации. Потенциальная кислотность обусловлена поглощенными ионами водорода и алюминия.

Величина рН водной вытяжки характеризует актуальную кислотность в момент определения. Величина рН солевой вытяжки характеризует потенциальную кислотность. Обычно рН солевой вытяжки ниже рН водной.

Разница между величинами ( $\Delta\text{pH}$ ) может быть использована в геохимических исследованиях. Мы воспользовались этим методом при изучении разновозрастных почвенных и лессовых горизонтов в одном из разрезов Молдавии около села Новая Этулия (рис. 9).

Разрез расположен на IX надпойменной террасе р. Прут. Залегающая в основании разреза аллювиальная толща содержит остатки крупных млекопитающих, которые по составу могут быть отнесены к ханпровскому фаунистическому комплексу (согласно исследованиям Н. В. Ренгартен и Н. А. Константиновой). Выше следует 32—35-метровая толща делювиальных отложений с 11 горизонтами ископаемых почв. Определялись значения рН в двух суспензиях одной и той же породы (одна в дистиллированной воде, другая в однонормальном растворе KCl, а также разница между ними ( $\Delta\text{pH}$ )).

Как видно из рисунка, величины рН как водной вытяжки, так и KCl варьируют сравнительно мало. Вместе с тем по  $\Delta\text{pH}$  в наибольшей степени выделяются наложенные краснобурые почвы (горизонты 18 и 19) с хорошо выраженными иллювиальными горизонтами — скоплениями крупных желваков извести, древних кротовин, с марганцовыми дендритами и т. д.



Возраст	Слой, К	Литологический разрез	Мощность, м	Объем, м <sup>3</sup>	Генезис	Фашия
Q <sub>2</sub> дп-ост	1	[diagonal lines]	1,52	46	Д е л ю б и а л ь н ы й	
	2	[x x x x]	0,5	45		
	3	[x x x x]	12-14	44		
	4	[x x x x]	0,6	43		
	5	[diagonal lines]	2,0-2,5	42		
	6	[x x x x]	1,0	41		
	7	[diagonal lines]	2,0	40		
	8	[x x x x]	0,7-0,8	39		
	9	[diagonal lines]	1,8	38		
	10	[x x x x]	1,0	37		
	11	[diagonal lines]	3-4	36		
Q <sub>2</sub> пп-1-0, ппхв	12	[x x x x]	1,8-2,0	35		
	13	[dots]	1,5	34		
	14	[x x x x]	1,3	33		
	15	[x x x x]	0,7	32		
	16	[x x x x]	1,2	31		
	17	[x x x x]	0,5-0,5	30		
	18	[x x x x]	2,0-2,5	29		
Q <sub>2</sub> пп-1-0, ппхв	19	[x x x x]	3,0-3,5	28		
	20	[dots]	3,5-4,0	27		
	21	[diagonal lines]	4,0-5,8	26		
Q <sub>2</sub> пп-2	22	[diagonal lines]	2,0-2,5	25		
	23	[diagonal lines]	2,0-2,5	24		
Q <sub>1</sub> мел	24	[diagonal lines]	1-1,5	23		
	25	[diagonal lines]	1-1,5	22		

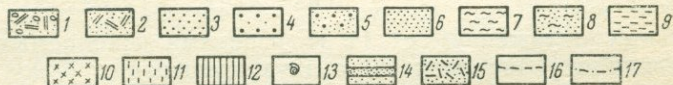
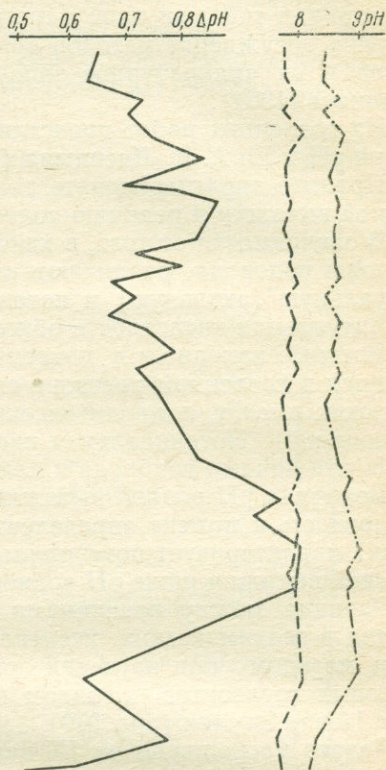


Рис. 9. Величины рН и ΔрН погребенных почв Молдавии:

1—галечники и гравелиты; 2—пески мелко-, средне- и крупнозернистые, косослоистые; 3—пески мелкозернистые, горизонтальнослоистые; 4—глинистые пески и алевроиты с примесью более крупного материала; 5—алевриты глинистые с примесью песка; 6—глинистые алевроиты; 7—глины алевроитистые, песчаные; 8—частое переслаивание алевроитов и алевроитистых глин; 9—глины, иногда сильно известковистые, четко горизонтальнослоистые; 10—ископаемые почвы; 11—глинисто-алевровитовый делювий I и II покровных пачек; 12—глинисто-алевровитовый делювий III покровной пачки; 13—фауна; 14—частое переслаивание мелкозернистых песков и алевроитов; 15—красноцветная кора выветривания; 16—рН водной вытяжки; 17—рН кислотной вытяжки

Изменение  $\Delta \text{pH}$  в ископаемых почвах связано с перераспределением и изменением состава глинистых минералов, выщелачиванием коллоидов, ионным обменом ( $\text{K}^+$  и  $\text{H}^+$ ).  $\Delta \text{pH}$  позволяет выделять в них наиболее развитые иллювиальные горизонты (М. Claude Thibault, 1968).

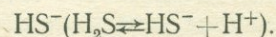
Анализы  $\text{pH}$  находят широкое применение и в других областях геологии (Е. В. Копченова и В. Н. Карюкина, 1969): для физико-химической характеристики пород и разбивки толщи на отдельные горизонты; для изучения типоморфных особенностей отдельных минералов, в том числе с анализом микроскопических жидких, газовой-жидких и газовых включений. Последние дают возможность более точно, чем обычная суспензия, судить о кислотности среды, в которой образовался минерал.

Многие авторы отмечают, что нужно осторожно использовать значение  $\text{pH}$  суспензии минералов для реконструкции точных значений кислотности или щелочности минералообразующей среды.

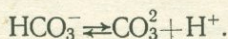
Ранее мы также указывали (В. К. Лукашев, 1970), что для реконструкции  $\text{pH}$  палеосреды нужно пользоваться комплексом методов.

Разные авторы предлагают разделять интервалы  $\text{pH}$  от сильнокислых до сильнощелочных. Л. Г. М. Баас Беккинг, И. Каплан и Д. Мур (1963) естественные колебания величины  $\text{pH}$  ограничивают пределами 0,83—11,6. А. Н. Павлов, В. Н. Шемякин (1967) делят природные воды по кислотно-основной реакции на сильнокислые ( $\text{pH} < 1,9$ ), кислые ( $1,9 \leq \text{pH} < 4,1$ ), слабокислые ( $4,1 \leq \text{pH} < 7$ ), нейтральные ( $\text{pH} 7$ ), слабощелочные ( $7 < \text{pH} < 8,3$ ), щелочные ( $8,3 \leq \text{pH} < 10,3$ ), сильнощелочные ( $\text{pH} \geq 10,3$ ).

Наиболее четко обоснована только граница между кислой и щелочной реакциями воды ( $\text{pH} 7$ ). Границу между сильнокислыми и кислыми водами предлагается проводить по значению  $\text{pH} < 1,9$ , равному показателю первой константы диссоциации серной кислоты —  $\lg k \text{HSO}_4^-$  при  $\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-}$ , границу между кислыми и слабокислыми водами — по значению  $\text{pH} 4,1$ , соответствующему практически полному осаждению из раствора трехвалентного железа. Границу между слабокислыми и слабощелочными водами следует проводить по  $\text{pH} 7$  в соответствии с константой диссоциации воды. За границу слабощелочные — щелочные воды условно можно принять величину  $\text{pH} 8,3$ . Известно, что при значениях  $\text{pH}$  между 8 и 9 практически вся углекислота находится в растворе в виде ионов  $\text{HCO}_3^-$  и практически весь сероводород — в форме иона:



Граница щелочные — сильнощелочные воды может определяться второй константой диссоциации угольной кислоты (рН 10,3):



Величины рН играют большую роль в геохимии многих элементов.

Согласно данным К. Б. Краускопфа (1959), если рН меньше 9, кремнезем растворим в разбавленных щелочах не больше, чем в кислотах. При рН выше этого значения растворимость его резко возрастает вследствие диссоциации  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  на ионы. Кристаллические формы кремнезема менее растворимы, чем аморфные; при обычных температурах растворимость кварца в десять раз меньше растворимости аморфного кремнезема.

По данным Окамото с соавторами (Okamoto, Okura, Goto, 1957), оптимальное значение рН для осаждения коллоидного кремнезема около 4,5, для молекулярного диспергированного — около 8. Установлено, что в природных водах кремнезем находится главным образом в ионном состоянии в форме монокремневой кислоты; в некоторых случаях часть кремнезема может находиться в коллоидном состоянии.

В присутствии электролитов кремнезем легко переходит в соли и коагулирует. Из солей образуются опал, халцедон, вторичный кварц, а при взаимодействии с коллоидными соединениями алюминия, железа и других элементов — комплексные глинистые минералы.

Алюминий мигрирует в кислых растворах при рН 4 в форме окисла, а в щелочной среде рН 11 в виде алюминатов. В среде со значением рН выше 4,1 глинозем выпадает в осадок, а при рН 6,5 коагулируется. Гидраты окиси алюминия наиболее устойчивы в растворах при рН 6,5—7. Указанное дает основание судить об условиях участия алюминия в процессах выветривания, образовании глинистых минералов и в осадконакоплении.

Железо в среде  $\text{pH} > 2,3$  осаждается в виде гидрата окиси, при рН 5,5 в среде, лишенной кислорода, — в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и при рН, приближающейся к 7, с высоким содержанием в растворах  $\text{CO}_2$  — в виде  $\text{FeCO}_3$ . рН среды и окислительно-восстановительные потенциалы определяют разделение отдельных элементов в процессе миграции их в зоне гипергенеза. Например железо, никель и кобальт часто находятся вместе в гипогенных образованиях. В гипергенных условиях литогенеза они дифференцируются вследствие значительных различий в их окислительных потенциалах. Кобальт и никель требуют для осаждения из растворов более высоких величин окислительных потенциалов, чем железо. То же самое можно

сказать о разделении железа и марганца в процессе выветривания пород, в которых они находятся вместе. В то время как железо окисляется и выпадает в осадок, марганец остается в растворах и мигрирует, пока не встретит более окислительной обстановки. Ряд элементов, например ванадий, хром и другие, переходит в раствор при высоком окислительном потенциале и, наоборот, осаждается при низком.

В общем установлено, что в кислой среде ( $pH < 6$ ) большую активность приобретают ионы кальция, серы, фосфора, двухвалентного марганца, меди, свинца, цинка, хлора и др. В щелочных растворах ( $pH > 7$ ) активно мигрируют пентавалентный ванадий и цинк, шестивалентный хром, молибден и др. Многие элементы подвижны в широком диапазоне  $pH$  и интенсивно мигрируют как в кислой, так и в щелочной среде (натрий, калий, рубидий, цезий, фтор, бром, бор и др.). Зная кислотность среды и свойства выпадения соединений из раствора, можно определить, какие соединения будут выпадать и какие оставаться в растворе, и наоборот. Подвижность элементов в связи с  $pH$  и  $Eh$  условиями детально исследовал В. В. Щербина (1949, 1956).

Нами изучено распределение величины  $pH$  в разрезах, характеризующих палеогеновые, неогеновые и четвертичные отложения юга БССР и территории ПНР (В. К. Лукашев, 1970).

Указанные отложения отличаются весьма разнообразными кислотно-щелочными условиями среды. В этих отложениях наблюдаются как кислые, так и щелочные условия среды осадконакопления, что связано как с биофациальными, так и литогеохимическими условиями осадконакопления и последующего литогенеза. Большое влияние на  $pH$  оказывает наличие карбонатов и органического вещества.

Отложения палеогена характеризуются господством слабощелочных и кислых условий среды. Верхняя часть осадков полтавской серии (плиоцен) отличается преимущественно слабощелочными, щелочными условиями среды; прегляциальные осадки — слабощелочными, близкими к нейтральным условиям среды.

В значительной части древнечетвертичных образцов, заполняющих прадолины, наблюдаются слабощелочные или щелочные значения  $pH$ , что связано с высоким содержанием карбонатов в этих породах (особенно в миндельских отложениях). Внутри этой группы осадков отмечается очень небольшая вариация значений  $pH$ .

Слабощелочные и кислые условия среды характерны для озерных осадков, озерно-аллювиальных и аллювиальных осадков рисс-вюрма, особенно в погребенных торфяниках и в песчаной толще Полесья, которая сформировалась в течение

вюрма и в голоцене. Здесь наблюдается вариация значений рН.

Отмеченные изменения рН среды связываются с целым рядом литолого-геохимических показателей, таких, как состав глинистых минералов, карбонатность, количество и состав органического вещества. Из общего количества анализированных образцов (737) 50,86% характеризовались щелочными условиями среды, 19,3 — слабощелочными, 23,6 — слабокислыми, 6,24% — кислыми.

### ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ РАСТВОРЕНИЯ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Все минеральные образования глубинного происхождения, попадая в зону гипергенеза, подвергаются в большей или меньшей мере растворению и изменению в химическом составе.

Наибольшей растворимостью (в условиях земной поверхности) характеризуются магниевые и натриевые хлоридные соли, сульфаты и карбонаты кальция, сульфаты различных металлов. К труднорастворимым относятся гидроокислы и сульфиды. Практически отсутствуют данные о растворимости силикатов, весьма скудные имеются о растворимости фосфатов. Сведения о порядке растворимости в холодной воде наиболее часто встречающихся в природе сульфидов (по Вейгелю), сульфатов и карбонатов (по Кальраушу) приведены в табл. 2. Слабой растворимостью обладают гидратные соединения алюминия, железа, марганца и совсем незначительной многообразные устойчивые минералы, такие, как корунд, алмаз, рутил, турмалин, циркон, ильменит, магнетит, монацит и др.

Однако следует учитывать, что в условиях зоны гипергенеза процессы растворения минералов и пород протекают при участии различных неорганических и органических кислот, которые значительно усиливают эти процессы. Растворы, содержащие кислоты, часто проникают на большие глубины, вызывая растворение и выщелачивание горных пород.

Установлено, что большинство минералов изменяется под действием углекислых растворов. Когда составные части минералов соединяются с составными частями растворов  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_4$ , происходит образование окисей, гидратов окисей, безводных и водных карбонатов, щелочей и щелочных земель, сульфатов и т. д. Могут также образовываться серная, мышьяковая и другие кислоты, кремневая кислота освобождается и выделяется в виде кварца, халцедона или опала или поступает в раствор. Почти во всех случаях выветривания

## Порядок растворимости сульфидов, сульфатов и карбонатов (от наиболее к менее растворимым)

Сульфиды	Сульфаты	Карбонаты	Сульфиды	Сульфаты	Карбонаты
MnS	MnSO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ZnCO <sub>3</sub>
ZnS	ZnSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PbS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaCO <sub>3</sub>
FeS	MgO <sub>4</sub>	CuCO <sub>3</sub>	CuS	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>
CoS	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
NiS	FeSO <sub>4</sub>	FeCO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> S	PbSO <sub>4</sub>	
CdS	CuSO <sub>4</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		

некоторые части минералов переходят в раствор. Особенно легко отдают воду, кремнекислоту и щелочь распространенные повсюду щелочные силикаты, так что вода содержит затем в растворе деятельные щелочные карбонаты и силикаты. Эти новые растворы тотчас же могут направить свое действие на соседние минералы. Таким образом, деятельность атмосферных влияний подкрепляется или сменяется деятельностью химических растворов (К. И. Лукашев, 1958).

Смешанные растворы углекислых и кремнекислых щелочей могут одновременно растворять и осаждать.

Растворы хлористого натрия, кальция и магния растворяют сульфаты стронция; вообще соли легче растворяются в таких растворах, с солью которых они не имеют общего иона.

Результатом взаимодействия растворов между собой, с твердыми и газообразными телами является концентрация элементов и выпадение металлов и других соединений в осадок. Степень способности осаждения металлов в природе зависит главным образом от геохимической природы растворов и геотермических условий. При встрече сульфатных растворов с растворами, обогащенными в той или иной мере бикарбонатами, фосфорнокислыми и другими соединениями, могут выпадать карбонаты, фосфаты и другие редко распространенные соединения тяжелых металлов. Взаимодействие сульфатных или хлоридных растворов с сероводородным, метановым и другими газами, также может вызвать осаждение тяжелых металлов.

Растворимость отдельных элементов (ионов и минеральных компонентов) в настоящее время рассчитывается на основании произведений растворимости и активности металлов в растворе (в зависимости от температуры и давления, концентрации ионов металлов и других факторов).

Литературные данные (Латимер, 1954; Krauskopf, 1955 и др.) позволяют сформулировать следующие основные поло-

жения, характеризующие растворимость элементов и их ионов. Растворимость металлов и их ионов увеличивается при уменьшении рН растворов, т. е. при увеличении кислотности. Растворимость некоторых элементов (ртути, серебра) значительно увеличивается под влиянием процесса образования комплексных сульфидных и гидросульфидных ионов.

Соли в растворе сначала увеличивают растворимость соединений, не содержащих одноименного иона (солевой эффект), а затем при высоких концентрациях солей растворимость уменьшается.

Сложные комплексные соединения значительно увеличивают растворимость тяжелых металлов (на несколько порядков даже без значительного изменения в составе растворов). По произведениям растворимости и константам активности можно судить о подвижности отдельных металлов и их химических соединений в определенных геохимических рядах.

В заключение необходимо отметить, что растворение и выщелачивание горных пород вызывает грандиозную миграцию элементов и соединений в земной коре, вымывание их из одних толщ отложений и накопление в других.

Геохимическое значение процессов растворения и выщелачивания может быть определено следующими положениями: а) они способствуют гидролизу и его интенсивности вследствие удаления растворенных продуктов; б) они создают и поддерживают в системе выветривания специфические геохимические условия, определяемые рН и Eh параметрами; в) с ними связано образование химического и минерального составов подвижных продуктов как результата взаимодействия горных пород и растворов; г) ими определяется геохимическая дифференциация остаточных и подвижных продуктов выветривания в зоне гипергенеза.

### ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ

В большинстве случаев природные процессы выветривания и гипергенного минералообразования сопровождаются поглощением воды, без разложения вещества, к которому она присоединяется, как при гидролизе. Эти процессы получили название гидратации, а химические соединения — гидратов. В гидратации участвуют в основном два вида воды: 1) связанная вода — кристаллизационная, входящая в кристаллические решетки минералов и 2) свободная вода, не участвующая в строении кристаллического вещества: а) находящаяся в свободных пустотах (цеолитная вода), б) сорбированная поверхностью вещества (адсорбированная вода). Гидрата-

ция осуществляется в результате сил молекулярного взаимодействия молекул  $H_2O$  и гидратируемого вещества. При этом молекулы воды, присоединяясь к минералу, занимают в его кристаллической решетке строго определенные места.

В гидратированных минералах молекулы воды могут быть связаны с катионами, входящими в состав соединений, а также с ионами кислорода в случае гидратов гидроокисей и кислородных солей. Связь молекул воды с катионами по своей природе является в основном электростатической, а с ионами кислорода — гидроксильной. В ряде случаев образуются соединения с большим числом гидратов воды (глауберова соль, сода и др.). Для сернокислой меди известны одноводный гидрат  $CuSO_4 \cdot H_2O$ , трехводный  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  и пятиводный  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (медный купорос). Гидраты солей, кислот и оснований составляют обширный класс кристаллических соединений, получивших название кристаллогидратов. К кристаллогидратам относятся только те соединения, которые содержат отдельные молекулы  $H_2O$ ; соединения окислов и гидроокислов, не содержащие молекулы воды, представляют собой самостоятельную группу гидроокисей. В них вода является конституционной в отличие от кристаллизационной воды, содержащейся в гидратах.

Наиболее многочисленны примеры гидратации, связанные с кристаллизацией солей. Озерно-соляные отложения, как и солевые выцветы на поверхности почв, дают многочисленные образования этой категории. Особенно распространены многие природные сульфаты: мирабилит (глауберова соль)  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , кизерит  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , эпсомит (горькая соль)  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , мелантерит  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и др. Встречаются они также среди галоидных солей (бишофит  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , карналлит  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ), карбонатов (сода  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ , термонатрит  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  и другие более или менее растворимые соли).

Гидратация является, несомненно, одним из первых моментов выветривания гипогенных минералов и изменения их свойств, ибо по понятным причинам они в дальнейшем легче адсорбируют газы и пары  $CO_2$  и разрушаются, причем продукты этого разрушения также поглощают воду, давая характерные для коры выветривания сорбционные соединения типа ( $m Al_2O_3 \cdot p SiO_2 \cdot n H_2O$ ), коллоидальные формы кремнезема ( $SiO_2 \cdot n H_2O$ ), гидроокиси железа ( $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ ) и т. д.

Сорбционная вода может быть адсорбированной, т. е. поглощенной поверхностью вещества и абсорбированной — поглощенной во внутрь вещества. В первом случае господствует физическая сорбция, она характеризуется слабой связью адсорбата и адсорбента, во-втором — химическая сорбция с

прочной химической связью адсорбента. С сорбцией связано поглощение минералами многих химических элементов, находящихся в растворах.

Цеолитные свойства воды получили свое название от группы минералов цеолитов, в которых особенно ярко проявляются специфические свойства ее нахождения — в свободных полостях вдоль каналов и в межслоевых пространствах. Количество воды в цеолитах может меняться без нарушения кристаллической однородности вещества с постепенным изменением физических свойств (А. Г. Бетехтин, 1956). Обезвоженные медленным нагреванием цеолиты вновь способны поглощать воду с восстановлением прежних физических свойств (показателей преломления, удельного веса и др.).

Реакции гидратации в большинстве случаев являются обратимыми. При изменении температуры и давления может происходить обезвоживание гидратных соединений, т. е. дегидратация их. Характерными примерами этого процесса, как известно, являются переходы гипса в ангидрит ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), глауберовой соли в тенардит ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ), соды в трону ( $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и случаи полной или частичной потери кристаллизационной воды.

Весьма распространенным явлением дегидратации в природных условиях является переход гелей в твердые кристаллические минералы, например образование гидрогематита и турьита из лимонита и других гидратов железа. Есть основания предполагать, что в коре выветривания, подвергнутой прямому действию солнечных лучей, происходит дегидратация некоторых органических и минеральных гидратных соединений почвы и потеря кристаллизационной воды некоторыми солями, не говоря уже о потере воды у абсорбционных коллоидных соединений. Процессы дегидратации весьма широко протекают в жарких пустынных областях.

В качестве ярких примеров дегидратации можно указать на гипс, мирабилит и другие минералы. Как указывает А. В. Сидоренко (1952), широко распространенный в пустыне гипс под воздействием высокой температуры обезвоживается и превращается в более или менее рыхлую массу. Это явление сопровождается расщеплением минерала по плоскости спайности трещинами. Подобные явления наблюдаются в пустынях Кара-Кум, Кызыл-Кум и др. С воздействием Солнца связано образование полугидрата гипса при выветривании серы, что подтверждается нахождением его в месторождениях серы. В результате обезвоживания мирабилита образуется белый рыхлый порошок безводного сульфата натрия.

На серных буграх в центральных областях пустыни Кара-Кум встречаются светло-серые песчаники, переходящие на

поверхности в красные и розово-красные. Эти цвета песчаников обладают особенно большой интенсивностью в обнаженных, обращенных на юг, и меньшей — на северных склонах, где они слабо нагреваются солнцем. Пестро-красная окраска вызвана обезвоживанием гидроокислов железа и переходом их в гематит. Кремневые отложения, находящиеся на дневной поверхности, содержат меньше воды, чем подобные образования, залегающие на некоторой глубине.

На основании сказанного геохимическое значение гидратации и дегидратации можно охарактеризовать следующим образом:

гидратация сопровождается образованием большой группы водных минеральных соединений, в которых важную роль играют электрически нейтральные молекулы воды;

гидратация и дегидратация играют большую роль в гипергенном преобразовании минералов, изменения их состава и свойств в зависимости от условий температуры, давления, миграции паров, газов и др.;

гидратные соединения типа кристаллогидратов могут рассматриваться как комплексные соединения, в которых молекулы воды как структурные единицы располагаются в определенной координации вокруг тех или иных катионов и ионов (например, в кристаллической структуре  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  шесть молекул воды непосредственно окружают катион  $\text{Ni}^{2+}$ );

с гидратацией минералов часто связана селективная адсорбция катионов отдельных элементов, например, катионов калия, бария, лития, никеля, радиоактивных элементов и др.

## ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

В зоне гипергенеза окислительно-восстановительные процессы и реакции играют очень большую роль в преобразовании литосферного и биосферного вещества и в рудообразовании.

Физико-химические и некоторые геохимические аспекты окислительно-восстановительных процессов и реакций рассматриваются в работах многих авторов, из которых мы отметим работы У. М. Латимера (1954), Крумбейна и Гаррелса (Krumbein and Garrels, 1952), Р. Е. Гаррелса (1955), Б. Мейсона (Mason, 1949, 1971), У. Д. Келлера (1963), В. В. Щербины (1939, 1955), К. И. Лукашева (1958).

Окисление и восстановление обусловлены разным валентным состоянием элементов, отражающим различную степень их окисления в породах и минералах. Окислительно-восста-

новительные реакции сопровождаются потерей или добавлением электрона ( $e$ ), т. е. энергии, измеряемой окислительно-восстановительным потенциалом ( $E_h$ ). Механизм и активность окислительно-восстановительных реакций определяются главным образом параметрами  $E_h$  и  $pH$  растворов и существенно зависят от взаимодействия между твердой, жидкой и газообразной фазами геохимической среды и от участия в реакциях элементов окислителей и восстановителей.

Из химических элементов свободный кислород является главным носителем окисления. С большинством химических элементов (кроме галогенов, золота, платины) он реагирует непосредственно. Из неметаллов сильными окислителями являются  $F_2$ ,  $Cl_2$ . Из металлов легко окисляются железо, марганец, кобальт, ванадий, медь, присутствующие в минеральных соединениях земной коры в состояниях различных степеней окисления.

В числе активных восстановителей находятся щелочные и щелочноземельные металлы: двухвалентные железо, марганец, хром,  $SO_2^{7+}$ ,  $HNO_3^{3+}$  и другие, обладающие склонностью переходить из невысокой положительной электровалентности в состояние с более высокой положительной электровалентностью. Активными восстановителями являются также органические соединения, отрицательно электровалентные или с малой положительной электровалентностью.

Таким образом, в ходе выветривания реакции окисления могут протекать как путем присоединения свободного кислорода к веществу, так и в бескислородной среде при участии других окислителей, например  $F$ ,  $S$ ,  $Cl_2$ , где кислород не обязателен в реакциях. Например, окисление металлического  $Fe$  до  $FeS$ ,  $FeS_2$  или  $FeCl_2$ . В этом последнем случае сульфид железа является окисленным соединением по отношению к металлическому железу и восстановленным по отношению к гематиту (У. Д. Келлер, 1963).

Окисление или восстановление в одних случаях повышает растворимость минеральных соединений, в других — уменьшает ее, что приводит либо к большей подвижности элементов и их соединений и рассеянию их, либо к выпадению в осадок. С этими процессами и величиной  $E_h$  связано разделение химических элементов в процессе миграции продуктов выветривания. Яркими примерами в этом отношении могут служить железо, марганец, кобальт, никель, характеризующиеся различными потенциалами  $E_h$ .

В качестве наиболее общих закономерностей вариаций окислительно-восстановительных реакций можно отметить следующие (по Б. Мейсону, 1971):

окислительно-восстановительные потенциалы многих реакций резко уменьшаются с возрастанием  $pH$ , т. е. увеличением

щелочности растворов. В общем, чем более щелочным является раствор, тем легче протекают в нем процессы окисления;

окислительно-восстановительные потенциалы могут быть как положительными, так и отрицательными. Убывание значений окислительно-восстановительных потенциалов означает возрастание восстановительной способности;

растворение, перенос и отложение элемента, находящегося в двух или более состояниях окисления (например, Fe, Mn, V, Cu, Co и др.) непосредственно зависят от Eh среды.

На рис. 10 приводится диаграмма для иллюстрации связи между параметрами pH и Eh и составом осадочных отложений. Крумбейн и Гаррелс ввели понятия о геохимических барьерах, определяющих устойчивость минеральных образований — «нейтральный» барьер при pH 7, «карбонатный» барьер при pH 7,8; сульфат-сульфидный барьер; железно- и марганец-окисно-карбонатный барьер; органический барьер (ниже которого устойчиво органическое вещество, а выше оно окисляется по двуокиси углерода).

Разработка этих вопросов содержится также в работах А. И. Перельмана (1965 и др.).

Продукты окисления и восстановления имеют чрезвычайно разнообразный характер, определяющийся составом первичных пород и руд и развитием процессов.

Наиболее активно окисляются сульфидные минералы и руды; сульфиды железа, меди, никеля, кобальта, молибдена, гипогенные минералы урана и др. В результате их окисления образуются вторичные минералы этих металлов — окислы, гидроокислы, сульфаты, карбонаты минералов и др. Соотношение гипогенных и гипергенных минералов в окисленном сульфидном месторождении характеризует интенсивность окислительных процессов и стадии развития зоны окисления.

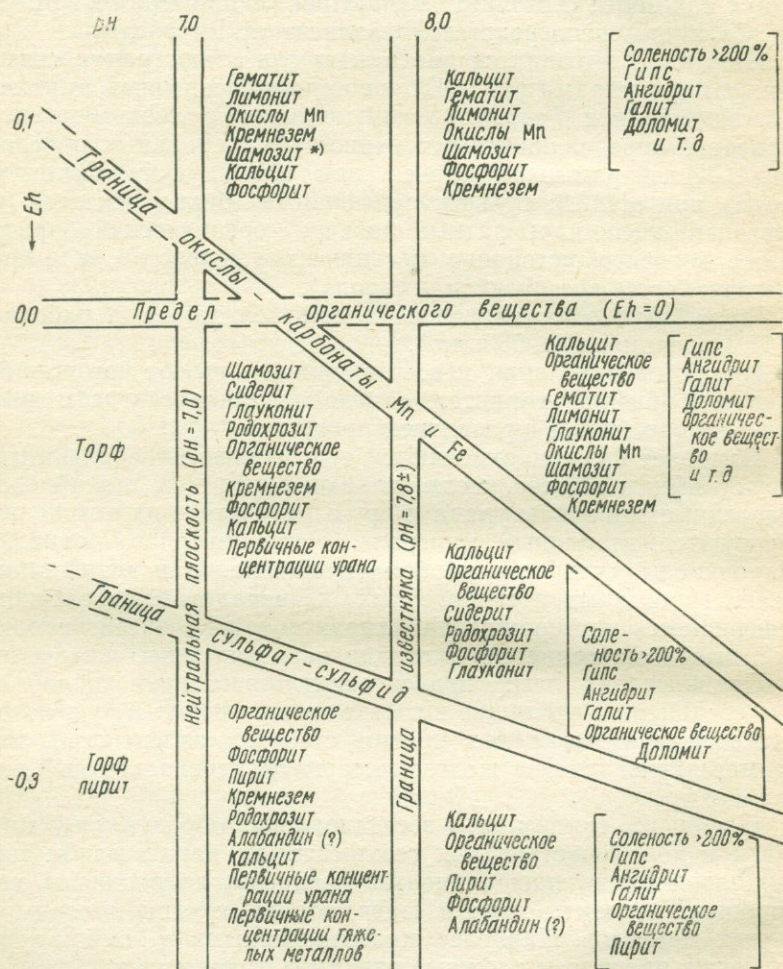
Сравнительно легко подвергаются окислению кислородные соединения, входящие в состав горных пород и руд, которые содержат металлы в низших степенях валентности, например двухвалентное железо и марганец, трехвалентный ванадий и др.

В процессе окисления — восстановления образуются устойчивые в коре выветривания геохимические парагенезисы минералов и химических элементов — окислы, гидроокислы, самородные элементы железа, меди, золота, группы платины и других металлов. Наиболее многочисленными в земной коре являются простые и сложные окислы и гидроокислы.

Процессы окисления — восстановления вызывают образование соединений ванадиевой, хромовой, молибденовой, мышьяковой, теллуристой, селенистой, отчасти серной и фосфорной кислот, играющих большую роль в гипергенных процессах разрушения минералов и новообразованиях. С ними свя-

заны вторичные образования ванадатов, хроматов, арсенитов, закисных и закисно-окисных соединений урана, серебра и других элементов.

Окисление сульфидных руд и вынос подвижных продуктов, особенно колчеданных, часто сопровождается образованием зон вторичного обогащения. Наиболее известны зоны вторичного обогащения для медных, урановых и серебряных руд. Зо-



\*) Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа

Рис. 10. Конечные ассоциации в химических осадках и характерные для них условия среды, выраженные в Eh и рН (по Гаррелсу, 1952). Ассоциации, взятые в прямые скобки, относятся к растворам повышенной солености (по Крумбейну)

ны вторичного обогащения образуются при особо благоприятных условиях, требующих подвижности элементов при окислении и осаждении их при переходе в менее кислородную и даже щелочную среду.

Как индикатору окислительно-восстановительных процессов в геохимии большое место принадлежит железу. Попытки использовать этот элемент и его минеральные формы для реконструкции окислительно-восстановительных обстановок наблюдаются уже давно.

С этой целью изучались количественные отношения  $Fe^{2+}/Fe^{+3}$  в 10- и 5- процентной солянокислых вытяжках.

И. А. Юркевич (1958) предлагал использовать отношения между окислительными и восстановительными формами Fe и S. Им был разработан ряд коэффициентов:  $Fe_{окисл.}/Fe_{восст.}$  — общий показатель восстановительной обстановки среды;  $Fe_{окисл.}/Fe_{сульф.}$  — показатель характера восстановительных процессов и др.

Н. М. Страхов и Э. С. Залманзон (1955) предложили метод реконструкции ОВ-условий по балансу аутигенных форм железа:

$$Fe_{вал} = Fe_{пир} + Fe_{HCl}^{2+} + Fe_{HCl}^{3+} + Fe_{обл.}$$

При этом методе определяется железо валовое, железо пиритное (по сульфидной сере)  $Fe^{2+}$ , растворимое в 2-процентной HCl при кипячении в течение 5 мин в токе  $CO_2$  и  $Fe^{3+}$  HCl (или  $Fe_{окисл.}$ ), определяемое по разности между общим количеством железа, растворимого в указанной солянокислой вытяжке, и  $Fe^2$  HCl (или  $Fe_{окисл.}$ ).

Автор изучал содержание железа и его минеральные формы в разных генетических типах четвертичных отложений, почвах, торфяниках и природных водах, а также влияние органического вещества на миграцию железа в ландшафтах БССР. Известно, что в зоне гипергенеза железо отличается высокой миграционной способностью: в восстановительных условиях с кислым глеевым классом водной миграции; в сернокислых водах в областях распространения сульфидных отложений; в ландшафтах, богатых органическими соединениями; в условиях, связанных с активной деятельностью бактерий; в условиях с резким колебанием pH и Eh среды, благоприятных для обратимых реакций двух- и трехвалентного железа. Все это обуславливает исключительно важную роль железа в земной коре и биосфере.

Железо в четвертичных отложениях Белоруссии представлено в разных минеральных и биогенных формах: в виде остаточных минералов — магнетита, гематита, ильменита, пирита, оливина, гиперстена и др., которые доминируют в составе четвертичных отложений; в виде окисных и гидратных минера-

лов вторичного происхождения — лимонита, гидрогётита, сидерита, вивианита, нонтронита, шамозита; они представлены главным образом новообразованиями разной формы (конкреции, гнезда и др.); в ионном и коллоидном состояниях в растворах и в форме сорбентов в глинистых минералах.

Нами совместно с Т. Н. Симуткиной изучались формы нахождения железа в 3-процентных HCl вытяжках из различных генетических типов четвертичных отложений БССР. Выполнены многочисленные анализы в полевых условиях, непосредственно на обнажениях. В процессе исследований было установлено, что в пределах гумидной зоны (к которой относится БССР), помимо зонально-климатических факторов, на геохимию железа значительный отпечаток накладывают региональные геолого-тектонические условия.

Например, четвертичные отложения, залегающие в глубоких ложбинах ледникового выпахивания (их глубина достигает 200 м с лишним), характеризуются преобладанием содержания двухвалентного железа над трехвалентным ( $Fe_2O_3$  — 0,04%,  $FeO$  — 0,53% при pH 8,9). Указанные условия характерны для моренных отложений в долине ледникового выпахивания в Шкловском районе Могилевской области (скв. 41 — Н. Стайки). Вместе с тем четвертичные отложения (те же морены), развитые на структурах, испытывающих поднятие в плейстоцене (например, на соляных куполах), характеризуются более широким развитием окислительных процессов в них, что выражается, в частности, в преобладании трехвалентной формы железа над двухвалентной в солянокислой вытяжке. Например, моренные отложения в районе д. Дворец Лоевского района Гомельской области характеризуются средними содержаниями  $Fe_2O_3$  — 0,15% и  $FeO$  — 0,03%.

Развитие окислительно-восстановительных условий в значительной степени контролируется гидрогеологическим режимом подземных вод.

Изучение морен в бассейне Днепра показало, что отложения, находящиеся длительное время в условиях воздействия подземных вод, приобретают серый оттенок и содержат в среднем  $Fe_2O_3$  — 0,02%, а  $FeO$  — 0,06% при pH 8,8. Морены, находящиеся в преобладающей окислительной среде, содержат  $Fe_2O_3$  — 0,21%, а  $FeO$  — 0,03% при pH 6,6. Они характеризуются также красно-бурой окраской.

Содержание суммарного  $Fe_2O_3$  в 3-процентной HCl вытяжке составляет 20—55% от валового содержания  $Fe_2O_3$  в моренных отложениях.

На примере заболоченных районов Белоруссии изучен (В. А. Ковалев и К. И. Лукашев, 1971) миграционный этап железа и других элементов в ряду почвы — торфяники — реч-

ные воды. Установлено, что основным источником железа являются механические продукты почвообразования и коры выветривания. Ионный привнос незначителен. Стадийное изменение терригенных минералов происходит в верхнем, наиболее активном (торфогенном) горизонте. Железо (главным образом из состояния коллоидных гидроокисей) связывается в форме растворимых комплексов с органическими кислотами гуминовой группы и мигрирует, подчиняясь общей гидродинамике потока. Подвижное равновесие между гуматной и ионной формами приводит к широкому минеральному новообразованию. Наиболее распространены карбонаты, фосфаты и гидраты окислов железа, реже — окислы, сульфиды и сульфаты. Образование силикатов железа (лептохлоритов) сдерживается низким содержанием растворенного кремнезема (до 10—15 мг/л).

Минеральные системы торфяников характеризуются преобладанием коллоидных форм и их метастабильностью. Важное значение имеет буферная система «феррогидрита», отвечающая подвижному соотношению окисного и закисного железа типа  $m \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n \text{Fe}(\text{OH})_3$ . В условиях повышенного  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  и пониженного Eh она смещается в сторону образования сидерита. При изменении этих параметров в обратную сторону происходит кристаллизация простых окислов: гематита, маггемита и магнетита. В течение года совершается полный цикл с преобладанием карбонатных форм в летний период и окисных — в холодный, зимний. Термодинамическая неравновесность выражается в некотором запаздывании твердой фазы по отношению к факторам среды.

Частичное раскрытие системы связано с прогрессивным накоплением бурых железняков гётит-гидрогётитового состава на поверхности. Явления цикличности более характерны при деградации торфяника в связи с понижением в нем водного уровня.

Геохимические индикаторы, характеризующие окислительно-восстановительные условия, получили значительную разработку и практическое применение также при изучении так называемых эпигенетических инфильтрационных урановых, уран-селеновых и уран-молибденовых месторождений (М. Ф. Каширцева, 1970). Элементами, характеризующими этот процесс, прежде всего являются Fe, U, Se и Mo, а также их характерные минералы (рис. 11). В ряде случаев геохимическая характеристика дополняется изучением особенностей поведения Ni, Co, Pb и Cu. Указанные геохимические индикаторы позволяют наметить ряд зон и подзон окисления и восстановления.

По величине  $\text{Mo}/\text{C}_{\text{орг}}$  и  $\text{Mo}/\text{Cu}$  можно судить о степени восстановления среды седиментации. Величины отношений тем

больше, чем более слабым является редокс-потенциал. Эти данные были подтверждены исследованиями (Kulbicki и Ruetelau, 1969) на примере свиты Кег-Ривер (средний девон, Канада). Изучались отношения различных фаций (предрифовой и рифовой).

В отложениях первой фации наблюдается прямая корреляция между содержаниями  $Mo$  и  $C_{орг}$ , а также  $Cu$  и  $C_{орг}$ .

В отложениях же рифовой фации концентрации  $Mo$  и  $Cu$  несколько уменьшаются при увеличении  $C_{орг}$ . Кульбицкий считает, что в первом случае можно говорить о восстановительных условиях среды осадконакопления, для которой характерна адсорбция металлов на органическом веществе осадка, во втором — о сильно окислительных условиях среды.

Факт накопления молибдена в осадках, находящихся в зоне бескислородных вод, является хорошо установленным.

Для объяснения механизма осаждения молибдена в твердых фазах предлагались различные процессы: осаждение в виде сульфида в присутствии сероводорода, соосаждение с

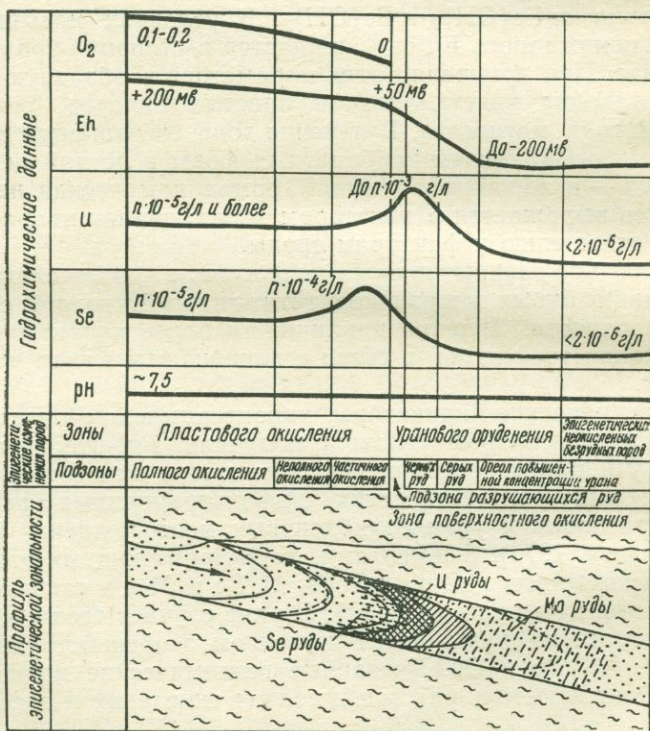
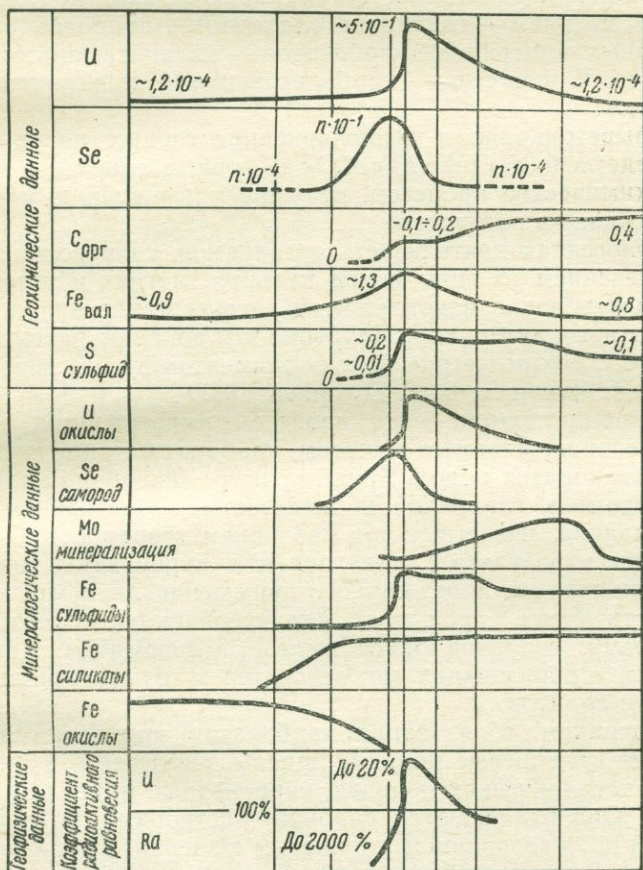


Рис. 11. Обобщенный профиль рудоконтролирующей эпигенетической (по М. Ф. Кашир-

сульфидом железа, восстановление вместе с нитратами и нитритами в азотном цикле и сорбция органическим веществом.

Как установила К. К. Бертин (1971) в результате экспериментальных исследований, во время опытов в течение 3 недель 30% введенного в раствор молибдена сорбировалось (на монтмориллоните, каолините, торфе, сульфиде железа). Причем торф оказался способным восстанавливать и сорбировать молибден при отсутствии сульфатвосстанавливающих бактерий. До 70% общего содержания молибдена соосаждалось с сульфидом железа. Бертин сделала вывод, что  $\text{MoS}_2$  — твердая фаза. Эти опыты показали, что очень важен также фактор времени.



зональности на месторождениях кислородного пластового окисления цевой, 1970)

## ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ КАРБОНАТИЗАЦИИ

У. Келлер (1963) определяет понятие карбонатизации как взаимодействие в процессе выветривания «карбонат ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) или бикарбонат ионов с геологическими материалами». Мы даем этому понятию более широкое толкование, именно как геохимическому процессу, который в результате взаимодействия карбонатных и бикарбонатных ионов с горными породами приводит к образованию углекислых солей и их продуктов (карбонатов). Геохимическая сущность карбонатизации сводится к образованию природных карбонатов и их накоплению в форме минералов и пород. При этом происходит сложное взаимодействие между углеродом, кислородом, кальцием и магнием — главными элементами наиболее распространенных минералов карбонатов — кальцита, арагонита и доломита. В процессах карбонитизации в зоне гипергенеза участвуют:

1) выветривание и выщелачивание горных пород путем непосредственного действия  $\text{CO}_2$  на горные породы;

2) химические процессы, ведущие к выпадению карбонатов в осадок из растворов;

3) биогенная деятельность организмов, сопровождающаяся извлечением из воды ионов кальция, магния и углекислоты из растворов и накоплением в почвах и морских осадках карбонатного материала. Подробно эти вопросы рассмотрены в работе «Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза» (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1967).

Декарбонатизация — это процессы выветривания горных пород, сопровождаемые выносом карбонатных продуктов из выветривающихся пород. Яркий пример декарбонатизации — красноцветные глинистые и железистые образования коры выветривания, известные под названием терраросса. Образуются они в результате выветривания карбонатных пород в условиях теплого или жаркого переменновлажного климата. Остаточные продукты характеризуются содержанием кремнезема, гидратов окиси железа и алюминия. Как геохимические образования они относятся к группе сиаллитов и сиалито-аллитов.

Источником образования карбонатов при выветривании являются кальциевые полевые шпаты, пироксены и амфиболы в кристаллических породах, карбонатные минералы в осадочных. Они разлагаются слабыми растворами углекислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) с образованием глинистых минералов и переходом Ca и других оснований в водный раствор.

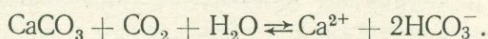
Механизм химической реакции между силикатами и  $\text{CO}_2$



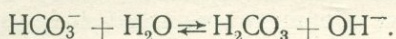
В результате образуются карбонаты Ca, Mg и двойной соли угольной кислоты — доломит. Аморфная кремнекислота выпадает в осадок в виде частичек размером 0,01—0,001 мм.

Бикарбонатные растворы химически очень активны — они могут растворять кварц и полевые шпаты, отлагая взамен карбонаты. Часть растворенного вещества уносится, другая переотлагается в виде вторичного кремнезема и аутигенного нароста на обломочных полевых шпатах (Э. Т. Дегенс, 1967).

В известняках, которые соприкасаются с обогащенными CO<sub>2</sub> водами, происходит следующая реакция:



Эта реакция распадается на ряд равновесных состояний — растворяясь в воде, бикарбонаты дают щелочную реакцию, обусловленную наличием гидроксильных ионов:



В условиях равновесия количество бикарбоната, которое может быть в растворе, зависит от содержания в системе растворенного CO<sub>2</sub>.

Чем выше содержание CO<sub>2</sub>, тем ниже рН растворов, тем благоприятнее условия для химических реакций в зоне гипергенеза.

В атмосфере присутствует около 0,03 объемн. % CO<sub>2</sub>, в почвенных газах в гумидных областях обычно содержится примерно 0,5—5 объемн. % CO<sub>2</sub>, а иногда до 10—15% (Э. Т. Дегенс, 1967; Keeling, 1958).

Количество CO<sub>2</sub> в почвенных газах зависит от ряда факторов: климата, глубины залегания и типа почв, состава микроорганизмов и флоры; типа и количества органического вещества.

Содержание карбонатов в грунтовых водах гумидных областей составляет от 3 до 20 мгмоль/л. По условиям равновесия содержание бикарбоната в дождевой воде может достигнуть лишь 1,2 мгмоль/л. Поэтому большая часть растворенных в воде карбонатов образуется не из атмосферного CO<sub>2</sub>.

В продуктах выветривания карбонаты могут присутствовать в распыленном состоянии, покрывать пленкой обломочные частицы, заполнять различные трещины и ходы корней растений, а также в виде разнообразных конкреций.

Липпман (Lippmann, 1955) и Зейбольд (Seibold, 1962) сообщают, что конкреции могут образовываться вскоре после отложения вмещающих слоев, когда в уплотняющемся иле возникают скопления воды в небольших пустотах, в которых карбонаты постепенно замещают воду.

В результате разложения органического вещества выделяется аммиак и создается щелочная среда, благоприятная для осаждения карбонатов. Таким образом образуются, например, конкреции, содержащие остатки рыб.

Почвенные известковистые отложения состоят из кальцита, вторичного кремнезема и обломочных частиц. В этих отложениях карбонаты выполняют роль цемента. Известковые отложения этого типа образуются в результате длительного подземного испарения почвенной влаги или испарения ее из обнажающихся пород. Эти образования характерны для аридных или полуаридных областей. Карбонатные минералы в них могут быть представлены кальцитом и доломитом.

Автор изучал содержание и формы карбонатов в третичных и четвертичных отложениях Белоруссии. Детальные материалы исследований изложены в работе «Геохимия четвертичного литогенеза» (В. К. Лукашев, 1970). Здесь приводятся лишь некоторые обобщения по этому вопросу.

Образование карбонатных накоплений (озерные и луговые мергели и другие карбонатные породы) зависело не только от состава подстилающих пород, а определялось общеландшафтными условиями и условиями гипергенеза. Накопление карбонатов (часто в виде мощных карбонатных кор) является характерной чертой гипергенеза плиоцена во многих районах мира, в том числе и БССР. Наибольшее количество карбонатных пород, эродированных ледником, наблюдается в миндельских моренах БССР.

Процесс накопления карбонатного материала в озерных водоемах в межледниковые периоды и в голоцене происходил как путем механического осаждения карбонатной взвеси из разгружающихся в местных бассейнах седиментации водотоков, так и путем процесса химического карбонатообразования. Процессы карбонатонакопления находятся в тесной зависимости от развития и накопления органического вещества.

Высокая результативность карбонатонакопления отмечается в бореальном периоде в голоцене и обусловлена оптимальным сочетанием внешних условий поступления и внутренних гидрохимических условий выпадения кальция из раствора.

Основная масса карбонатов в четвертичных отложениях сингенетическая по своему происхождению. Карбонаты являются продуктом разрушения карбонатных пород древних — дочетвертичных систем и накопления их в генетических типах четвертичных отложений ледниковым переносом, флювиогляциальными и аллювиальными потоками.

Карбонаты вторичного происхождения также занимают видное место в составе ряда генетических типов отложений:

Условия современного карбонатообразования в озерных бассейнах Белоруссии (годовой цикл)

Условия карбонатообразования	Характер процесса	Расположение карбонатной зоны	CO <sub>2</sub> , мг/л		Степень насыщенности*)
			свободн.	агрессивн.	
Равновесные	Карбонатообразование	Весь объем водной массы (лето)	1,76— 5,63	—	1,77— 5,19
	Растворение карбоната	Весь объем водной массы (зима)	16,72— 33,44	0,66— 12,98	0,99— 0,43
	Карбонатнакопление	Отсутствует			
Отрицательные	Карбонатообразование	Отсутствует			
	Растворение карбоната	Весь объем водной массы (лето, зима)	8,04— 48,90	7,92— 44,88	0,20— 0,03
	Карбонатнакопление	Отсутствует			
Положительные	Карбонатообразование	Участки литорали и сублиторального склона (лето)	0,39— 3,48	—	1,11— 8,58
	Растворение карбоната	Весь объем воды, за исключением зоны образования (зима)	3,74— 10,34	0,55— 5,28	0,99— 0,36
	Карбонатнакопление	Прибрежные участки литорали и сублиторального склона (лето и зима)	0,39— 1,85	—	1,86— 8,58

$$*) \text{ Степень насыщенности } S/S_t = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{[CaCO_3]}$$

моренах, лессовых отложениях, озерных осадках. Они представлены карбонатными новообразованиями, а также присутствуют в породах в рассеянном состоянии.

Можно выделить три основные формы нахождения карбонатных соединений в отложениях четвертичной толщи: в форме остаточных (сингенетических) минералов (кальцит, доломит, менее арагонит, анкерит, магнезит, сидерит и др.); вторичных минералов диагенетического происхождения (вторичные кальцит, доломит); ионных и коллоидных карбонатных растворов.

Интересные материалы по изучению условий современного карбонатообразования в озерных бассейнах Белоруссии содер-

жаты в ряде работ К. И. Лукашева с сотрудниками (1963—1971).

В табл. 3 приводятся данные, полученные на основании изучения системы карбонатно-кальциевых равновесий, ее динамики в зависимости от сезонных изменений температуры, концентрации ионов  $\text{H}$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{Ca}$ , учета общей минерализации и органического вещества в объеме водной массы и др.

Равновесные условия, согласно полученным аналитическим и расчетным данным, характеризуются неустойчивым в годичном цикле состоянием, при котором в теплый период происходит образование  $\text{CaCO}_3$  ( $\text{CO}_2$  своб.  $< \text{CO}_2$  равнов.,  $S/S_t > 1$ ), в холодный — растворение, сопровождающееся ростом концентраций  $\text{CO}_2$  своб. до агрессивных значений, падением рН, увеличением концентрации  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в воде.

Стабильный сдвиг карбонатно-кальциевого равновесия в сторону образования либо растворения  $\text{CaCO}_3$  отражает ландшафтно-геохимические особенности водосбора, стадийные изменения развития озерного водоема, геохимическую роль его живого и отмершего органического вещества.

Содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках, соответствующих равновесным условиям, не превышает 20%. Положительные условия характеризуются накоплением карбонатных отложений, отрицательные — отсутствием карбонатного вещества в составе донных осадков.

## ГЕОХИМИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ

Зона гипергенеза является главной областью зарождения и наиболее активного действия дисперсно-коллоидных систем\*). Последние образуются здесь вследствие постоянного разрушения минералов, пород и органического вещества — перехода материала в термодинамических условиях поверхностной геосферы из менее подвижного в более подвижное состояние.

Большую группу представляют минеральные дисперсно-коллоидные системы кремнекислоты, глинозема, железа, мар-

\*) Дисперсные системы — физико-химические системы, состоящие из дисперсной фазы (частиц малых размеров) и дисперсионной среды (воды). Дисперсные системы, обладающие размерами частиц  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  см (суспензии, эмульсии, дымы, туманы, поликристаллические горные породы), относятся к грубодисперсным системам. Дисперсные системы, обладающие предельно высокой дисперсностью ( $10^{-5}$ — $10^{-7}$  см) с сохранением двухфазности (гетерогенности), называются коллоидными растворами или коллоидами. При дальнейшем возрастании дисперсности такие системы становятся однофазными (гомогенными), т. е. истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными растворами). Между коллоидными и истинными растворами отсутствует четкая граница.

ганца и других элементов. Огромное количество их мигрирует в поверхностных водах, особенно в областях с теплым и влажным климатом, где их образованию способствуют повышенные температуры и обилие воды. Известно, что в водах рек тропиков и влажных субтропиков содержится большое количество коллоидного и растворенного кремнезема, глинозема, гидратов железа, марганца, карбонатов кальция, магния и многих других элементов.

В воде океанов и морей дисперсно-коллоидные вещества представлены самыми разнообразными органо-минеральными и минеральными дисперсными системами, образующимися как за счет вносимого сюда материала речным стоком, так и за счет органического вещества гидросферы. Некоторые коллоиды оседают непосредственно при встрече с различными электролитами морской воды, другие оседают позднее, претерпев ряд сложных воздействий в результате процессов подводного выветривания. Так образуются на дне океанов и морей разнообразные морские илы, глинистые осадки, скопления железистых, марганцевых и других рудных отложений и пр.

Роль коллоидов в почвообразовании охарактеризована в многочисленных работах почвоведов. Среди них видное место занимают труды К. К. Гедройца (1933), Матсона (1938), И. Н. Антипова-Каратаева (1943, 1949), Н. И. Горбунова (1963). Коллоиды в земной коре и их участие в минералообразовании наиболее полно описаны в фундаментальной работе Ф. В. Чухрова (1955).

В зависимости от знака заряда коллоиды разделяются на положительные и отрицательные. К положительным коллоидам относятся: водные окислы железа, алюминия, хрома, титана, циркония, церия, кадмия и др.; к отрицательным — кремнезем, двуокись железа, двуокись марганца, сульфиды мышьяка, сурьмы, меди, свинца, ртути, кадмия и других металлов.

Некоторые коллоиды, например гидроокись железа, заряжаются положительно или отрицательно в зависимости от среды, в которой они образуются.

Для коллоидов характерна чрезвычайно большая удельная поверхность, которая в тысячи и миллионы раз больше, чем для частиц грубых дисперсий. Это вызывает наличие особых электрических поверхностных сил, с которыми связаны многие физические и геохимические свойства: способность к поглощению других веществ и к обменным реакциям образования коллоидных растворов, называемых золями (дисперсионная среда преобладает над дисперсной фазой) и гелями (дисперсная фаза представляет студнеобразную массу). Гели возникают в результате коагуляции лиофильных коллоидов.

дов\*). Наибольшее распространение в зоне гипергенеза имеют гидрозолы, кристаллозоли и гидрогели. Различают два основных типа водных золей: гидрофильные и гидрофобные. Первые характеризуются сильным взаимодействием между частицами и молекулами воды, вторые — отсутствием молекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой, они менее устойчивы и легче осаждаются. Примером гидрофильного золя является кремнезем, а гидрофобного — гидроокись алюминия.

Остановимся несколько подробнее на способности коллоидов связывать и обменивать некоторые вещества. В зависимости от условий среды в одних случаях реакции поглощения и обмена катионов связаны с самыми разнообразными химическими, физическими и физико-химическими процессами; в других — преимущественно с деятельностью микроорганизмов.

Катионы, способные к обмену, К. К. Гедройц (1933) назвал обменными, а совокупность мелкодисперсных частиц, содержащих обменные катионы, — почвенным поглощающим комплексом. Установлено, что чем богаче химический состав коллоидов элементами, атомы которых имеют небольшие потенциалы ионизации (например, щелочные и щелочноземельные элементы), тем больше они содержат обменных катионов (Н. И. Горбунов, 1963). Наибольшее участие в обменных реакциях принимают кальций, магний, натрий, водород, алюминий, железо, калий, фосфор и др. Сорбируются и обмениваются ионы противоположного электрического знака, т. е. отрицательные коллоиды поглощают из растворов катионы, положительные коллоиды — анионы.

К коллоидам, способным активно поглощать и обменивать катионы, относятся гумусовые вещества, гели кремнезема и глинозема, гидроокислы железа, марганца и др. Данные анализов органического вещества (угля, сапропелей, нефти) указывают на присутствие в них большого количества различных элементов. Глинистые коллоиды обладают большей избирательной сорбцией по отношению ко многим химическим элементам (К, Pb, Cs, Pt, Au, Ag, Hg, V и др.). Гидрозолы кремнезема активно поглощают радиоактивные элементы, гидрозолы железа — As, U, P, в коллоидах марганца часто обнаруживают никель, кобальт, медь, цинк, ртуть, барий и

---

\*) В зависимости от характера дисперсионной среды говорят о лиозолях (дисперсионная среда — жидкость), аэрозолях (дисперсионная среда — газ, воздух), кристаллозолях (дисперсионная среда — кристаллическое вещество) и пр. Коагуляция гидрозолей дает гидрогели, аэрозолей — аэрогели. Гели, в которых коллоидные частицы находятся в непосредственном соприкосновении, называют ксерогелями; гели, в которых коллоидные частицы разделены растворителем, — лиогелями.

другие катионы. Большой обменной способностью обладают монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, слюды (флогопит) и др.; средней — хлориты, мусковит, полевые шпаты и др.; малой обменной способностью — кварц, каолинит, тальк.

Обмен катионов происходит в строгих количественных соотношениях в соответствии с законом действия масс. Он совершается как в диффузионном слое мицелл <sup>\*)</sup>, так и в кристаллической решетке самих частиц. Более интенсивно происходит обмен при увеличении концентрации раствора, взаимодействующего с коллоидами. Обменная способность резко снижается с уменьшением частиц. Энергия обмена и поглощения катионов возрастает вместе с их валентностью. У катионов одной валентности энергия обмена и поглощения возрастает вместе с увеличением радиуса. Исключение из этой зависимости представляют  $\text{NH}_4$  и  $\text{H}$ . Наиболее распространённые катионы по своей обменной энергии могут быть расположены в следующий ряд:  $\text{Fe} > \text{Al} > \text{H} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na}$ . По энергии выхода из поглощенного состояния они располагаются в обратном порядке. При уменьшении рН среды обменная способность катионов уменьшается, при возрастании рН среды — увеличивается. С понижением значения рН обменная способность аниона возрастает. Влияние различных значений рН на обменную способность катионов и анионов объясняется изменением заряда ионов коллоидов <sup>\*\*)</sup>. По энергии обмена анионы располагаются в следующем порядке:  $\text{OH} > \text{PO}_4 > \text{SiO}_3 > \text{CO}_4 > \text{Cl}$  (Н. Ф. Ермоленко, 1960).

Чем выше валентность иона, тем энергичнее действует он как коагулятор и тем интенсивнее адсорбируется. Адсорбируемость простых ионов возрастает с увеличением их поляризуемости. Анионы, которые характеризуются большей величиной радиуса, чем катионы, поляризуются сильнее последних. Кислоты всегда адсорбируются лучше их солей.

В тех случаях, когда в растворе имеются различные ионы, каждый из них адсорбируется в меньших количествах, чем тогда, когда в растворе имеются лишь ионы одного из этих веществ. Сильнее адсорбирующиеся ионы вытесняют ионы, которые в сравнении с ними адсорбируются слабее.

---

<sup>\*)</sup> Мицеллой называются адсорбционный и диффузный слои, окружающие коллоидные частицы. Обмен катионов, происходящий с внешней стороны мицелл, назван экстрамицеллярным, а обмен внутри мицеллы — интермицеллярным.

<sup>\*\*)</sup> В зависимости от заряда коллоидных частиц различают: ацитоиды — поверхность частиц заряжена отрицательно; базоиды — поверхность частиц заряжена положительно; амфолитонды — заряд изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе; вокруг частиц концентрируется либо водород и другие катионы, либо гидроксильный ион и другие анионы.

Исключительно важное геохимическое значение имеет способность коллоидов к коагуляции (свертыванию) и пептизации (разделению на отдельные частицы). Указанные свойства коллоидов в настоящее время достаточно изучены на многочисленных образцах почво-грунтов и минералов.

В учении о коллоидах под коагуляцией понимается свертывание (сгущение) частиц в коллоидно-дисперсных системах под воздействием факторов дисперсионной среды. К таким факторам относятся: действия электролитов (катионов или анионов), взаимное свертывание (при разных знаках заряда), изменение температуры и состава дисперсионной среды и др.

Механизм коагуляции коллоидных частиц состоит в уменьшении гидратных расклинивающих оболочек на их поверхности и в параллельном снижении электрокинетического потенциала<sup>\*)</sup>. В результате происходит выпадение хлопьевидного осадка (коагулята) или образование сплошной структуры застудневания (Н. И. Антипов-Каратаев, 1943, 1949).

Для понимания явлений коагуляции коллоидов важное значение имеет изучение порогов ее для различных высокомолекулярных систем, взаимодействия минеральных и органических коллоидов, структуры коагелей, процессов перехода из золя в гель и обратно. На изучение этих вопросов в настоящее время обращено большое внимание.

Под пептизацией понимается разделение рыхлых агрегатов на отдельные первичные частицы, ведущие к повышению дисперсности коллоидной системы. Под влиянием адсорбционного воздействия пептизаторов происходит разрушение сил сцепления между частицами (коагуляционных сил) и увеличение числа свободных частиц дисперсной фазы в единице объема.

Наибольшее значение как пептизатор имеет натрий, как коагулятор — кальций. Общей закономерностью, установленной в отношении коагуляции и пептизации является то, что

---

<sup>\*)</sup> Электрокинетическим потенциалом называется разность потенциалов, возникающая на границе раздела двух фаз при их взаимном перемещении. Величина его зависит от дисперсности частиц, состава катионов диффузного слоя и степени их гидратации. Чем дисперснее почво-грунт, чем больше его удельная поверхность, тем больше ионов находится на поверхности частиц, тем больше электрокинетический потенциал. Электрокинетический потенциал уменьшается с уменьшением мощности диффузного слоя ионов, которая в свою очередь зависит от валентности ионов, находящихся в нем. С увеличением валентности мощность диффузного слоя уменьшается, увеличение степени гидратации ионов диффузного слоя увеличивает электрокинетический потенциал; дегидратация их резко уменьшает его значение. Чем больше атомный вес, тем меньше степень гидратации иона в пределах данной валентности, тем меньше величина электрокинетического потенциала и тем больше ионов находится в диффузном слое.

одновалентные катионы, особенно имеющие малый ионный радиус и большие гидратные оболочки, способствуют пептизации, двух- и трехвалентные катионы снижают ее. Гидрофильные коллоиды по сравнению с гидрофобными значительно труднее подвергаются коагуляции.

Важнейшим свойством коллоидов является большая подвижность их в результате непрерывного развития в зоне гипергенеза геохимических процессов. Вместе с ними перемещаются и перераспределяются различные химические элементы, которые в зависимости от условий концентрируются или рассеиваются в минералах и породах.

В коллоидном и растворенном состоянии передвигаются огромные массы кремнезема, глинозема, гумусовых веществ, водной окиси железа, карбонатов кальция и магния, сульфатов, хлоридов. Вместе с ними мигрируют и многие другие элементы, содержащиеся в растворах в малых и ультрамалых количествах.

Факторы, вызывающие коагуляцию коллоидов, препятствуют миграции вещества в коллоидном состоянии; факторы, вызывающие пептизацию коллоидов, наоборот, способствуют коллоидной миграции. Частицы лиофобных коллоидов (гидрозоли металлов, сульфиды и др.) обладают большей способностью к слипанию и коагуляции при действии электролитов, чем частицы лиофильных (гидрофильных) коллоидов. Лиофильные коллоиды значительно более устойчивы по отношению к электролитам и только при большом количестве последних способны образовывать хлопьевидные осадки.

Коллоидные частицы, попадающие в результате переноса в бассейн, отлагаются различными способами: с более крупными частицами, к поверхности которых они прилипают; при действии коллоидов друг на друга; электролитами, находящимися в растворе.

Как показали исследования В. Правдича (Pravdic, 1970) при переходе из пресноводной среды в морскую соленую происходит перезарядка осадочных частиц. Правдич изучил электрокинетические потенциалы донных осадков в воде различной солености. Если в пресной воде все пробы имели отрицательный заряд, то переход к положительным зарядам начинался при солености выше 1,8‰, при солености 6‰ в 16 случаях из 21 отмечался положительный заряд. Как отмечает этот автор, в морской воде все пробы были заряжены положительно. Это явление может привести к десорбции катионов, сорбированных на суше на отрицательно заряженных частицах, их гидролизу и седиментации на дно. Наоборот, в морской воде на положительно заряженных частицах осадочного материала могут адсорбироваться анионы. Экспериментальное изучение явлений ионного обмена в суспензии

глинистого вещества при взаимодействии с морской водой провел Андре Монако (Монако, 1970). Опыты заключались в том, что глинистая фракция речных осадков в течение 10—15 дней выдерживалась в морской воде нормальной солености (37‰). В результате опытов установлено, что в наибольшей степени сорбция катионов характерна для  $\text{Na}^+$ , содержание которого повысилось с 10,4 до 120 мг-экв/100 г.

Для  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  эти явления менее выражены: содержание  $\text{K}^+$  увеличилось на 2—4 мг-экв/100 г,  $\text{Mg}^{2+}$  — 10—15 мг-экв/100 г. В противоположность вышеназванным катионам  $\text{Ca}^{2+}$  подвержен десорбции, его содержание в глинистой фракции речной взвеси уменьшается на 1—7 мг-экв/100 г.

С коллоидным процессом связано образование многообразных минералов. По составу они представлены минеральными, органическими и комплексными (минерально-органическими). Одни из них являются кристаллическими, другие аморфными.

В Институте геохимии и геофизики АН БССР ведутся исследования в области изучения поглощенного комплекса глинисто-коллоидных фракций различных генетических типов четвертичных отложений БССР (К. И. Лукашев, И. А. Добровольская с сотрудниками). Изучены формы нахождения ряда микроэлементов в глинисто-коллоидных фракциях аллювиальных, озерно-аллювиальных и лессовых отложений ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , а также  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Установлено, что связь микроэлементов с поглощающим комплексом и их поведение определяются разными факторами: а) поведение хрома и никеля — главным образом содержанием в поглощенном комплексе окислов и гидроокислов железа; б) ванадия и марганца, а также частично кальция, магния и калия — поглощающей способностью органического вещества; в) медь и частично барий не обнаруживают прямой связи с адсорбцией их органическим веществом (возможно, они входят в прочно связанные металлорганические соединения).

Из изученных пород наиболее активными адсорбентами микроэлементов являются лессовые и аллювиальные глины, содержащие органическое вещество.

Поглощенный комплекс как индикатор геохимических процессов широко используется в почвоведении при изучении палеосолености (см. гл. III). Например, О. Ф. Сафонова (1971), использовала состав поглощенного комплекса катионов для фациального разделения нижнемеловых кор выветривания, развитых на базальтах и сформировавшихся в условиях жаркого и влажного климата (рис. 12), а также для реконструкции катионного состава циркулировавших растворов в период формирования профиля выветривания.

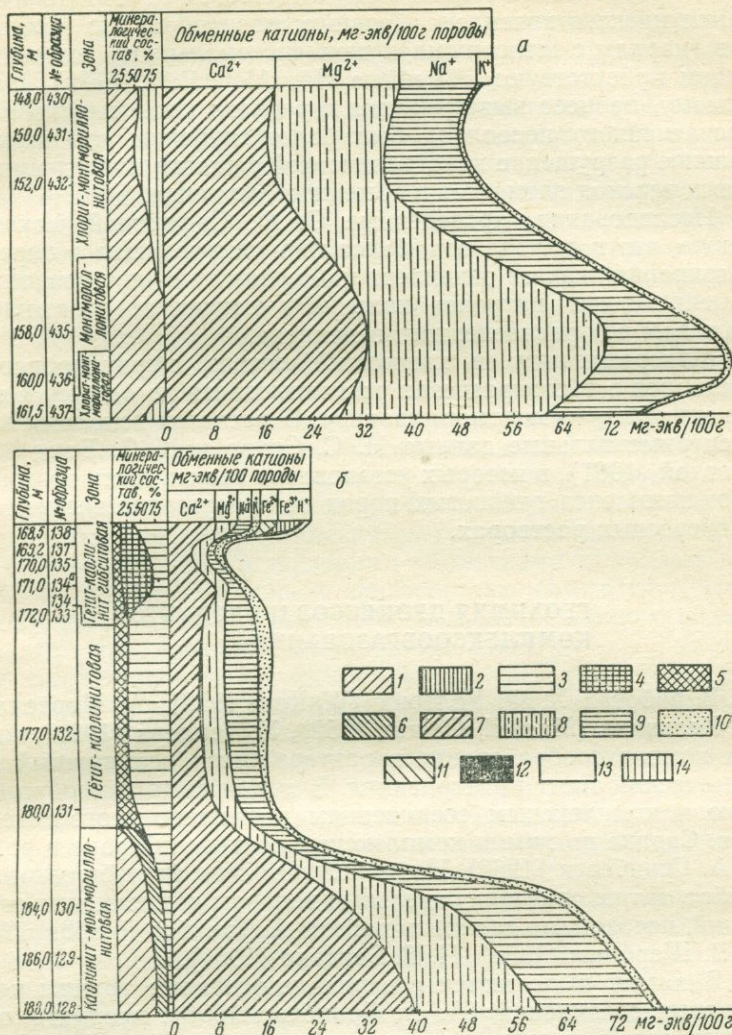


Рис. 12. Вещественный состав и состав поглощенного комплекса катионов различных фациальных типов кор выветривания (по О. Ф. Сафоновой, 1971):

*а*—кора выветривания низкого пенеплена; *б*—кора выветривания расчлененного пенеплена; 1—монтмориллонит; 2—хлорит; 3—каолинит; 4—гибсит; 5—гидроокислы железа; 6—нонтронит; 7—кальций; 8—магний; 9—натрий; 10—калий; 11—железо закисное; 12—алюминий; 13—железо окисное; 14—водород

Состав поглощенного комплекса катионов коры выветривания расчлененного пенеplена отличается от коры выветривания низкого пенеplена большим разнообразием компонентов (наряду с щелочными и щелочноземельными элементами в нем присутствуют обменные  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ). По-видимому, процесс выветривания в разрезе коры выветривания расчлененного пенеplена был более глубоким, что вызвало сильное разрушение кристаллической решетки многих минералов и переход элементов в обменное состояние.

Исследования, проведенные О. Ф. Сафоновой, показали также, что в составе вод, более циркулировавших в коре выветривания низкого пенеplена наблюдается существенное увеличение суммы катионов кальция и магния по сравнению с составом вод расчлененного пенеplена.

Минерализация и катионный состав циркулировавших растворов в обоих разрезах рассчитывались по одному и тому же минералу — монтмориллониту. В расчетах использовались экспериментальные данные Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловской (1961), в которых установлена зависимость поглощенного комплекса глинистых пород от содержания элементов в равновесных растворах.

### ГЕОХИМИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

В работах Х. Ф. Уолтона (Walton, 1953), А. Мартелла и М. Кельвина (Martell, Calvin, 1952), У. Келлера (1963) и других комплексобразование характеризуется как важный геохимический агент выветривания. В химии комплексобразования и комплексным соединениям посвящено много материалов. Сводка по химии комплексных соединений дана в работе А. А. Гринберга (1966). Из геохимических и биогеохимических работ, затрагивающих отдельные вопросы комплексных соединений, необходимо отметить работы А. Трейбса (Treibs, 1936), В. В. Щербины (1956), П. Б. Бартона (1961).

В химии выделяются следующие основные группы комплексных соединений (А. А. Гринберг, 1966): продукты сочетания солей металлов с азотсодержащими компонентами (с аммиаком, органическими аминами, амидами и др.); продукты сочетания солей металлов с кислородсодержащими компонентами (с водой, эфирами, спиртами, альдегидами, кетонами, кислотами и др.); продукты сочетания солей металлов с серосодержащими компонентами (сульфидами, тиоспиртами, тиоэфирами и т. п.); комплексы типа двойных солей; внутренние комплексные соли; полигалогениды, полисульфиды и их аналоги; сложные кислоты (изо- и гетерополикислоты); комплек-

сы с ненасыщенными молекулами типа олефинов, производных этилена, с окисью углерода, окисью азота и т. п.; комплексные гидриды; комплексы, образованные сочетанием металлорганических соединений; органические молекулярные соединения.

Большинство из указанных групп комплексных соединений в том или ином качестве представлено в минеральном и органическом веществе земной коры.

В комплексообразовании участвует большая часть химических элементов таблицы Д. И. Менделеева. Типичными комплексообразователями считают различные элементы: халькофильные (S, Cu, Zn, Ge, As, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Au, Hg, Pb, Bi), сидерофильные (Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Pt), а также ряд литофильных (B, Be, Al, Si, W, Ti, V, Zr, Th, U). Относительно мало склонны к комплексообразованию атмосферные элементы, а среди литофильных — галогены и щелочные металлы.

Способность химических элементов образовывать комплексные соединения определяется строением электронной оболочки их атомов, размерами ионных радиусов, величиной валентности и полимеризацией. Ионы халькофильных элементов с 18-электронными внешними оболочками обладают высокой комплексообразующей способностью (имеются *d*-электроны); увеличение валентности и уменьшение ионного радиуса благоприятствуют комплексообразованию.

У халькофильных элементов поляризационные свойства возрастают с увеличением порядкового номера элементов, в связи с этим увеличивается их способность к образованию комплексных соединений в ряду:  $Au > Ag > Cu$ ;  $Hg > Cd > Zn$ .

В имеющейся литературе установлена связь между способностью элементов к комплексообразованию и устойчивостью комплексных соединений с их местом в периодической системе.

Многие катионы, образуя комплексные ионы, перестают осаждаться теми ионами, которые обычно образуют с ними труднорастворимые соединения. При образовании комплексных ионов в этих случаях увеличивается растворимость катионов, изменяется величина окислительно-восстановительного потенциала, элементы приобретают большую миграционную способность. Примером служит поведение железа в богатых органическим веществом северных болотах. Обычно в таких болотах преобладает сильно восстановительная среда, в которой возможно восстановление сульфатов до сульфидов; однако сернистое железо не образуется, если в растворе имеются почвенные (гуминовые) кислоты. Железо дает с гуминовыми кислотами прочные комплексы. Многие металлы (Fe, V, Al, Sb и др.), которые образуют легкогидролизующиеся серно-

кислые соли и при нейтрализации выпадают в осадок, в присутствии гуминовых кислот образуют легкорастворимые комплексные соли. В слабощелочной среде комплексные соединения гуминовых кислот с металлами способны мигрировать на далекие расстояния.

На основании известных материалов, характеризующих комплексообразование в земной коре, можно сформулировать следующие основные положения по этому вопросу.

Комплексообразование исключительно распространенный процесс, протекающий в земной коре. Особенно большое количество комплексных соединений образуется при сочетании солей металлов с компонентами, содержащими азот, кислород, серу, углерод, органическими аминами, альдегидами, кислотами, непредельными углеводородами и т. п.

В земной коре широко образуются минеральные комплексы, играющие большую роль в переносе химических элементов и их соединений. Большое значение приобретают процессы комплексообразования в зоне окисления рудных месторождений (В. В. Щербина, 1955).

Многие металлы образуют сравнительно устойчивые комплексные ионы, например,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Au}^{+}$ . Известны галоидные комплексы  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , карбонатные комплексы для  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , редкоземельных элементов, сульфатные комплексы для  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Устойчивые полисульфидные комплексы образуются с  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

Как отмечает П. Б. Бартон (1959), по-видимому, те или иные типы комплексов имеют существенное значение при низкотемпературном переносе золота, серебра, меди, платины, ртути, кадмия, цинка, свинца, олова, висмута, сурьмы, мышьяка, ванадия, урана, вольфрама, молибдена и др. Растворимость щелочноземельных и марганцовых минералов заметно высокая, что также можно объяснить комплексообразованием.

Считают, что сложные комплексные соединения характеризуются значительно большей растворимостью многих элементов по сравнению с простыми химическими соединениями.

Многие химические элементы, находящиеся в нейтральной среде поверхностной зоны в виде простых катионов, неподвижны, так как их соли отличаются легкой гидролизуемостью и возможно выпадение в осадок этих металлов в виде гидрооксидов. Таковы, например, окисное железо, цирконий, уран, олово, скандий, серебро, золото и др. Однако указанные элементы участвуют в процессах геохимической миграции при образовании комплексных ионов.

В биосфере широко образуются органические и минерально-органические комплексы как результат биогеохимических

процессов выветривания, почвообразования и органического синтеза. В живых организмах комплексными соединениями являются гемоглобин, хлорофилл, пероксидоза и многие другие. Механизм метаболизма, т. е. обмена веществ, у растений протекает при непосредственном участии реакций комплексобразования. Комплексно связанные металлы являются важными составными частями ферментов.

В образовании комплексных соединений с органическим веществом могут участвовать как органические соединения индивидуальной природы, так и собственно гумусовые вещества. Эти соединения могут быть двух типов: комплексные соединения, в которых каждый радикал связан только с одной координационной связью центрального иона, и внутрикомплексные соединения (хелаты), в которых радикал молекулы соединен с центральным ионом несколькими координационными связями.

Во многих органических соединениях нефтей и битумов открыты металлорганические комплексы. Хотя указанные комплексные соединения пока изучены мало, имеющиеся данные (Treibs, 1936; Krauskopf, 1955; Abelson, 1959) позволяют выделить среди них несколько типов комплексов: 1) нерастворимые соли органических кислот; 2) циклические комплексы, в которых металл образует часть кольцевой структуры, соединяясь с атомами углерода через атомы кислорода, азота и серы. Наиболее устойчивы из этих комплексов те, которые образовались промежуточными элементами; 3) особые разновидности циклических комплексов, представленные порфиринами. Открытые в нефтях, битумах и асфальтах порфирины, согласно Трейбсу, содержат ванадий, а также другие металлы в форме органических соединений. Порфириновыми структурами обладают, например, хлорофилл и гемоглобин, различающиеся между собой замещаемыми боковыми группами и центральными металлами, которые связывают эти группы (Ф. Абельсон, 1961). Если же боковые группы связываются ионами ванадия или никеля, занимающими места железа или магния, то образуются весьма устойчивые металлорганические комплексы.

А. Трейбс (Treibs, 1936) приводит сведения об открытии металлсодержащих порфиринов в пробах 66 природных нефтей, 9 асфальтов, 4 озокеритов и 5 асфальтитов. Наиболее обогащенными металлопорфириновыми комплексами оказались швейцарские нефтеносные сланцы.

Независимо от того, образуются ли металлорганические комплексы на стадии развития живых организмов и затем сохраняются в осадках или органические осадки обогащаются металлами, металлорганические комплексы играют большую роль в подвижности химических элементов в биосфере. Сле-

дует учесть, что во многих случаях эти комплексы служат катализаторами биогеохимических процессов.

С органическими комплексами связана миграция в зоне гипергенеза большого количества химических элементов. Как известно, такие элементы, как водород, углерод, кислород и фосфор присутствуют во всех формах жизни и в значительной степени определяют структуру организма. Исключительно важными для жизни организмов (но присутствуют они в меньших количествах) являются: кальций, магний, натрий, калий, железо, сера, йод, бор, хлор, фтор, марганец, кремний. В отдельных видах организмов в относительно важных концентрациях имеются цинк, титан, ванадий, бром, литий, рубидий, цезий, серебро, бериллий, стронций, кадмий, германий, галло, свинец, мышьяк, хром, кобальт, никель, золото, селен, таллий, гафний, барий и др. Эти вопросы подробно рассматриваются в главе II.

Выветривание и комплексообразование теснейшим образом связаны между собой посредством ряда взаимодействий. Здесь перечислены лишь главные из них.

1. Поступление в раствор ионов, катионов и анионов отдельных химических элементов и соединений в ходе разрушения пород и минералов и их участие в процессах неорганического и органического комплексообразования.

2. Захват организмами элементов-органогенов в процессе их развития и жизнедеятельности. Формирование различных биохимических и биогеохимических компонентов. Как уже отмечалось, важнейшие реакции фотосинтеза связаны с комплексообразованием.

3. Взаимодействие между органическим и неорганическим веществом, сопровождающееся глубоким преобразованием минерального вещества и формированием многочисленных вторичных образований комплексного состава.

4. Катионный обмен, в результате которого происходит обогащение (путем гидратации, окисления, сорбции и других реакций) минеральных систем комплексообразующими катионами, ионами и анионами ряда элементов — меди, урана, цинка, ванадия, кобальта и др. В природе известны жирные глины, богатые цинком; красноцветные аргиллиты, содержащие медь; осадочные отложения с заметной концентрацией урана, ванадия и др.

Присутствие в породах указанных элементов обязано не только адсорбции, но и более сложным процессам, в которых возможно участие комплексообразования.

5. Реакции гидролиза, активность которых определяется удалением гидролизуемых продуктов из системы и параметрами pH и Eh, также в значительной мере зависят от удаления из минеральной системы ионов путем комплексообразования.

вания, адсорбции и ассимиляции продуктов живыми организмами и сорбции продуктов коллоидными веществами.

Из сказанного видно, что комплексобразование является важным агентом выветривания пород и миграции химических элементов в земной коре. Комплексобразование протекает при тесном взаимодействии органического и неорганического вещества, результатом чего является огромное количество минеральных и биогенных комплексных соединений.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

В результате деятельности процессов и агентов выветривания образуются самые разнообразные минералогические и геохимические типы продуктов.

К сожалению, классификации их еще не разработаны, хотя этот вопрос давно уже назрел и представляет большой интерес в научном и практическом отношении. Здесь не ставится задача дать детальную классификацию геохимических продуктов выветривания, а имеется в виду лишь предложить некоторые исходные принципы отдельных классификаций.

I. На минералого-геохимической основе большое разнообразие продуктов выветривания можно объединить в три основные группы.

1. Почвенно-геохимические фации и формации.

2. Осадочно-геохимические фации и формации кор выветривания.

3. Рудные месторождения и ореолы механогенеза и хемогенеза.

Классификация почвенно-геохимических формаций и фаций разработана в трудах В. А. Ковды с сотрудниками (1968).

Классификации кор выветривания, основанные на разных принципах, предложены в работах Б. Б. Полюнова (1934), И. И. Гинзбурга (1947—1962), В. И. Петрова (1967 и др.), В. В. Добровольского (1969), К. И. Лукашева (1938, 1958 и др.), К. И. Лукашева и Л. А. Гузовского (1969) и др.

Третью группу представляют продукты выветривания, получившие концентрацию в россыпях аллювия, элювия и делювия и в результате процессов химической садки (карбонаты, сульфаты, хлориды, осадочные руды железа, марганца и др.).

II. В основу классификации продуктов выветривания можно положить и другие принципы и выделить:

1. Остаточные (элювиальные), подвижные (воднорастворимые), переотложенные (аккумулятивные) продукты выветривания.

2. Стадийные (кристаллохимических изменений), метабильные (коллоидные переменного состава), конечные (термодинамически устойчивые в условиях определенной геохимической среды) продукты выветривания.

3. Новообразования в процессе выветривания и почвообразования (минералы низкотемпературного и водноосадочного происхождения).

4. Коры выветривания различных стадий орто-, пара- и неозювия: грубообломочной, сиаллитной, аллитной и промежуточных между ними.

5. Рудные ореолы и месторождения продуктов выветривания и седиментогенеза.

Данная группировка продуктов выветривания — седиментогенеза положена в основу более детального рассмотрения отдельных вопросов, характеризующих их геохимию, минералогию и литологию.

### **Остаточные, подвижные и аккумулятивные продукты выветривания — седиментогенеза**

Эти геохимические группы продуктов выветривания играют самую важную роль в формировании литофациального облика осадочных пород и их петрографо-минералогического и геохимического состава. Из них остаточные продукты отражают устойчивую часть минерального состава пород, подвижные — соединения, поступающие в растворы или превращающиеся в газовое состояние; аккумулятивные представляют рыхлые продукты, перемещенные и переотложенные водой, ветром, льдом, гравитацией, организмами. Образование остаточных и подвижных продуктов седиментогенеза определяется преимущественно элювиальными, иллювиальными и инфильтрационными процессами; образование аккумулятивных продуктов седиментогенеза — главным образом процессами механогенеза и химической садки.

Остаточные продукты выветривания и седиментогенеза состоят из гипогенных устойчивых к выветриванию минералов и гипергенных минералов, образующихся в процессе выветривания и седиментогенеза и устойчивых в отдельных условиях гипергенной среды. Можно сослаться лишь на немногие работы, в которых рассматриваются вопросы устойчивости минералов в процессе выветривания (Goldich, 1938; А. А. Кухаренко, 1961 и др.). За исключением немногих минералов (рутил, циркон, турмалин, монацит и др.), в них приводятся самые противоречивые и трудносопоставимые данные. В литературе наиболее часто приводится схема последовательной устойчивости минералов при их выветривании, предложенная

Устойчивость некоторых шлиховых минералов при выветривании  
(по А. А. Кухаренко, 1961)

Неустойчивые	Умерено устойчивые	Устойчивые	Весьма устойчивые
Оливин	Апатит	Анатаз	Андалузит
Ромбический пироксен	Диопсид-геденбергит	Ставролит	Топаз
Авгит (Fe)	Ортит	Дистен	Брукит
Везувиян	Ca—Fe—гранаты	Ильменит	Лейкоксен
Обыкновенная роговая обманка (Na, Fe)	Диопсид	Гематит	Хромшпинелиды
Пирит	Актинолит	Сфен	Рутил
Киноварь	Тремолит	Титаномагнетит	Турмалин
Меланит	Эпидот	Магнетит	Золото
	Цоизит	Монацит	Платина
	Вольфрамит	Ксенотим	Осмистый иридий
	Шеелит	Перовскит	Шпинель
	Оттрелит	Колумбит	Циркон
	Аксинит	Касситерит	Корунд
	Барит		Алмаз
	Силлиманит		

С. Голдичем (1938) (см. рис. 5). Согласно этой схеме, менее устойчивыми к выветриванию являются темноцветные минералы — оливин, авгит, амфиболы, биотит; наиболее устойчивым — кварц и промежуточное положение занимают основные, средние и кислые плагиоклазы и калиевые полевые шпаты. В его схеме последовательное расположение минералов обратно реакционному ряду высокотемпературного петрогенеза, построенного Боуэном. Более устойчивыми в гипергенных условиях являются минералы, образованные на поздних стадиях кристаллизации изверженных пород, менее устойчивыми — ранние минералы.

Из других классификаций минералов по их относительной устойчивости к выветриванию наиболее детальной является схема А. А. Кухаренко (табл. 4). Устойчивость минералов к выветриванию возрастает слева направо, а в столбцах сверху вниз.

Известны работы, в которых дается группировка породообразующих минералов по отношению к механическому истиранию. Минералого-геохимическая группировка устойчивости минеральных образований на основе удельного веса, растворимости, летучести и других свойств дана А. Е. Ферсманом (1934). Им выделяются следующие группы:

1. Самородные элементы: алмаз, золото, платина, осмистый иридий и аналоги.

2. Окислы кремния, алюминия, железа, титана, циркония, олова, марганца, тория, урана и некоторые другие.

3. Сложные соединения типа ильменита, магнетита, хризоберилла, шпинели и др.

4. Соли комплексных кислот: шеелит  $\text{CaWO}_4$ , вольфрамит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , колумбит  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , монацит  $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$ , ксенотим  $\text{YPO}_4$  и др.

5. Силикаты: оливин  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ , все типы соединений  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , особенно андалузит и кианит, топаз, гранат и др.

6. Некоторые сульфиды: киноварь  $\text{HgS}$ , висмутовый блеск  $\text{BiS}$ , реже молибденовый блеск  $\text{MoS}$ .

В целом устойчивость минералов в процессе выветривания и седиментогенеза определяется кристаллохимическими свойствами, в частности строением кристаллической решетки, спайностью, однородностью, внутренней энергией, содержанием и типом кристаллизационной воды и другими факторами. С. Гравенор и Дж. Говетт (Gravenor, Govett, 1958) называют следующие факторы, регулирующие скорость разрушения минералов: характер поверхности минералов, атомная структура, текстура, концентрация, рН среды, сродство водорода к минералу, скорость движения растворов, наличие связывающих агентов.

Наиболее прочными являются соединения кислорода с кремнием, алюминием, кальцием, магнием, натрием; наименее прочными — кислородные соединения серы, углекислые и др. Основные представители силикатов и алюмосиликатов разлагаются быстрее кислых, причем это одинаково относится как к начальной стадии, так и к конечному разложению полевого шпата; магнезиальные силикаты и алюмосиликаты в начальной стадии разлагаются быстро, однако в образовавшихся продуктах связь магния с кремнеземом держится весьма прочно и в продуктах выветривания встречаются остаточные вторичные или менее гидратированные магнезиальные силикаты (К. И. Лукашев, 1958). Несомненно, скорость выветривания минералов и пород определяется также многочисленными ландшафтными факторами — гидротермическими параметрами, уровнем грунтовых вод и их составом, биогеохимической активностью организмов и др.

В этой проблеме большой интерес представляет изучение ряда вопросов: первичных и вторичных минералов остаточного происхождения; их возраста и условий образования в целях реконструкции палеогеохимической обстановки характера выветривания и выноса продуктов разрушения; связи выветривания со структурными особенностями минералов.

Подвижные продукты выветривания, участвующие в седиментогенезе, можно разделить на две большие группы: 1) механического стока и 2) химического стока.

В первом случае земное вещество мигрирует во взвешенном состоянии и в форме волочения. В механическом переносе важную роль играют разрушающая и размывающая роль рек, процессы денудации и береговой абразии, почвенная эрозия и др. В химическом стоке продукты выветривания и седиментогенеза участвуют в растворенном и коллоидном состоянии.

Подвижные продукты химического стока состоят из хлоридов, карбонатов, сульфатов органических коллоидов и других химических и минералогических компонентов, выносимых растворами и газами. Мигрируя в цикле выветривание — седиментогенез, они выполняют важную роль в разных аспектах: обогащают минеральным и органическим веществом аккумулятивные осадки; отражают состав горных пород областей сноса; характеризуют стадии выветривания и выщелачивания первичных пород; участвуют в формировании солевого и газового состава природных вод; влияют на рН—Еh геохимической среды седиментогенеза; являются важными компонентами минеральных и органических соединений.

Аккумулятивными осадочными отложениями являются все генетические типы, образовавшиеся в результате переноса и отложения рыхлого материала водой, ветром, льдом, силами гравитации, деятельностью организмов.

Детальное рассмотрение их не входит в содержание данной работы, за исключением продуктов, образующихся в результате деятельности организмов (см. гл. II). Некоторые геохимические аспекты образования аккумулятивных осадочных отложений изложены в работах А. Е. Ферсмана (1934), Б. Б. Полюнова (1936), К. И. Лукашева (1958), К. И. Лукашева и В. К. Лукашева (1967, 1972).

В работах А. Е. Ферсмана аккумулятивные продукты седиментогенеза характеризуются главным образом как геохимические фации разных способов механогенеза и как россыпные месторождения полезных ископаемых. Б. Б. Полюнов уделил большое внимание выяснению геохимических закономерностей сопряжения между остаточными и аккумулятивными формами коры выветривания (аллитными, сиаллитными, карбонатными и хлоридно-сульфатными). Он в числе первых на основе изучения миграционной способности основных породообразующих элементов вывел ряды относительной подвижности элементов. К энергично выносимым в процессе выветривания и почвообразования им отнесены Cl (S, Br), к легко выносимым — Ca, Na, Mg, K, к подвижным — Mn, P, SiO<sub>2</sub> (силикаты), к инертным (слабо подвижным) — Fe, Al, Ti.

К. И. Лукашев (1956) применил эти ряды подвижности к разработке вопросов зональной специфики миграции химиче-

ских элементов и климатической классификации геохимических типов выветривания.

Из сказанного видно, что Б. Б. Польшов предложил очень важный геохимический подход к изучению остаточных и подвижных продуктов выветривания и почвообразования, получивший широкое применение в литологии, геохимии и почвоведении.

Положив в основу ландшафтно-зональную специфику геохимических процессов и связанных с ними остаточных, подвижных и аккумулятивных продуктов выветривания, К. И. Лукашев (1956) объяснил зональное распределение в зоне гипергенеза продуктов сиаллитизации, аллитизации, ферролитизации, карбонатизации и др., указываящее на их типоморфные особенности выветривания и седиментогенеза.

### Стадийные, мутабельные и конечные продукты выветривания

В эту группу продуктов выветривания, участвующих в седиментогенезе, входят различные минеральные формы, отличающиеся между собой способом образования, кристаллической структурой и другими минералогическими и геохимическими особенностями. Геохимическая роль их в седиментогенезе определяется динамичностью превращений одних минеральных форм в другие и большим разнообразием новообразований.

Под стадийными продуктами выветривания здесь понимается серия минеральных превращений, например, от полевого шпата к гидрослюде — монтмориллониту — каолиниту — до свободных окислов кремнезема, глинозема и др. (см. рис. 6). Указанные стадийные превращения зависят в первую очередь от характера строения и структуры решетки минералов, с которыми связана сопротивляемость отдельных ее частей процессу разрушения. Разрушение идет быстрее по тем направлениям в решетке, которые требуют максимальной затраты энергии. Стадийные минералы характеризуются новой решеткой, отличной от решетки исходного минерала. В слоистых решетках особенно отмечается частичная замена оснований водородными ионами или некоторыми катионами (параллельно с гидратацией минерала), а также переход алюминия и железа из четвертой в шестую координацию (валентную связь), отщепление частей  $\text{SiO}_2$ , переслаивание остатков первичных минералов с вновь образованными. Количество стадийных минералов и длительность их существования определяются рН водной среды, в которой они разрушаются, и парциальным давлением.



Согласно концепции В. И. Вернадского (1934), в процессе выветривания алюмосиликатов не происходит разрушение каолинового ядра, а следовательно, не образуется в свободном виде окись кремнезема и глинозема. Каолинит образуется в результате выноса из алюмосиликатов щелочных металлов и кремнезема и присоединения к каолиновому ядру воды. В. И. Вернадский решительно отрицает образование каолинита и других глинистых минералов при обычных температурах в результате взаимодействия растворенных в воде кремнезема и глинозема.

Другая концепция, поддерживаемая в настоящее время большинством авторов, основана на представлении о полном разрушении в процессе выветривания силикатов, которые в растворенном в воде состоянии взаимодействуют между собой, образуя глинистые минералы. Согласно этой концепции, при взаимодействии коллоидных гелей кремнезема и глинозема могут возникать непрочные алюмосиликатовые комплексы без стехиометрических соотношений между компонентами, в то время как при взаимодействии истинно растворенных соединений кремния, алюминия и железа могут получаться ферри- и алюмокремниевые соединения из группы глини со стехиометрическими соотношениями компонентов. При этом такие вещества, как окись кремнезема, железа, глинозема, возникающие в процессе выветривания силикатов, представляют собой продукты простого состава: комплексы, образующиеся при взаимодействии истинно растворенных соединений кремния, алюминия, железа, являются сложными ферри- и алюмокремниевыми комплексами; они менее дисперсны, менее подвижны и могут выделяться в виде гелей на месте своего образования.

В настоящее время точка зрения о полном нарушении связи между кремнеземом и глиноземом в процессе выветривания, а также об образовании истинных (ионных) растворов этих элементов, из которых затем путем взаимодействия формируются глинистые минералы, подтверждена исследованиями многих авторов (И. Н. Антипов-Каратаев, Г. М. Кадар, 1956; Ж. Педро, 1971 и др.). Это дает возможность считать, что возникновение значительной части глинистых минералов в коре выветривания проходит через стадию глубокого разложения первичных минералов и пород разнообразных процессов синтеза и обменных реакций.

Мутабильными соединениями еще в 1913 г. А. Е. Ферсман обозначил особый класс новых минеральных соединений, полиминерального синтеза и сложных реакций замещения и сорбции. Они отличаются переменным составом и изменчивостью.

Пребывая сначала в аморфном состоянии, мутабильные

минералы с течением времени превращаются в кристаллические образования с вполне стехиоминералогическим составом. Представителями мутабилитов являются широко распространенные в земной коре гели кремнезема, железа, алюминия и др. Известны аморфные аналоги кварца, гематита, каолинита, монтмориллонита, карбонатов, гематитов и др.

Большой вклад в изучение коллоидных минералов внесли И. Д. Седлецкий (1945) и Ф. В. Чухров (1955).

И. Д. Седлецкий на основе степени кристаллического состояния вещества дисперсно-коллоидных минералов и их устойчивости в коре выветривания выделяет среди них три группы: 1) аморфные минералы — мутабилиты; 2) временно устойчивые минералы — метастабилиты; 3) устойчивые коллоидные минералы — стабилиты. Последние являются конечной фазой кристаллизации и представляют собой наиболее устойчивые формы в условиях коры выветривания.

В. Ф. Чухров коллоидными называет микроскопически аморфные минералы, а метаколлоидными — продукты кристаллизации природных минеральных гелей, в которых кристаллическое строение заметно под микроскопом или невооруженным глазом. Среди наиболее типичных твердых коллоидных минералов встречаются опал, аллофан, дельвоксит и метаколлоидных — халцедон, настуран, хризокolla, пиломеланы, некоторые сфалериты, вюртциты, халькопириты и т. д. В процессе гипергенного минералообразования возникают так называемые метамиктные минералы, структурное состояние которых является результатом вторичной молекулярной перегруппировки в первоначально кристаллическом материале. При этом происходит распад кристаллической решетки, поглощение воды и другие процессы, вызывающие аморфизацию. Среди метамиктных минералов широко встречаются простые и сложные силикаты, а также многие минералы из сложных окислов.

Конечные продукты выветривания. Обычно в группу конечных продуктов включаются остаточные минералы коры выветривания. В таком случае «конечными» минералами являются многие галогенные высокотемпературные минералы магматических и метаморфических процессов, не подвергшиеся гипергенному разрушению и преобразованию.

В нашем понимании, к конечным продуктам выветривания следует относить лишь гипергенные минералы, образующиеся в ходе выветривания гипогенных минералов или в результате осадочных процессов.

Условная «конечность» их будет определяться устойчивостью минеральных форм в той или иной геохимической среде и термодинамической обстановке. К конечным продуктам выветривания и седиментогенеза можно отнести многочислен-

ные минеральные образования процессов окисления и восстановления, гидратации и дегидратации, карбонатизации и декрбонатизации, хлоридно-сульфатного галогенеза, силитизации, сиаллитизации, аллитизации, ферриаллитизации т. д.

Геохимическое изучение конечных продуктов выветривания, выделение их типоморфных представителей, характерных для отдельных геохимических сред субарального и субаквального литогенеза, представляет большой научный и поисковый интерес.

В. В. Щербина (1955) указывает, что для каждого элемента удастся отметить особо устойчивые в довольно широких интервалах условий минералы, наиболее часто встречающиеся в месторождениях: для железа — это бурые железняки, ярозит, скородит; для меди — малахит, хризоколла, отчасти элит; для цинка — смитсонит и каламин; для свинца — церуссит, англезит и пироморфит; для кобальта — эритрин и гидроокиси кобальта типа стениерита и гетерогенита; для никеля — гидросиликаты и аннабергит; для сурьмы — преимущественно окислы валентинит и сенармонтит; для серебра — галогениды, самородное серебро и т. д.

Наблюдается, что химические элементы, которые обладают парагенетическими свойствами в эндогенных породах и часто изоморфно замещают друг друга, в коре выветривания ведут себя обособленно и имеют различную судьбу. Так, совместно встречающиеся в эндогенных месторождениях железо и медь в осадочных месторождениях обособляются и образуют соединения с различной устойчивостью. Железные сульфаты ( $\text{FeSO}_4$  и  $\text{Fe}_2/\text{SO}_{4/3}$ ) неустойчивы; первый переходит во второй, а второй в нейтральных или слабокислых растворах легко гидролизуеться, давая в конечном счете гидроксид железа. Медный сульфат, наоборот, устойчив. Поэтому в процессе седиментогенеза медь имеет возможность полностью отделиться от железа и образовать свои собственные соединения.

То же наблюдается и в отношении свинца и цинка, кобальта и никеля и других металлов. Свинец образует труднорастворимый сульфат и задерживается в зоне выветривания. Он способен также давать ванадаты, молибдат, хромит и селенистокислую соль. Для него характерно отсутствие гидроксидов. Цинк, наоборот, образует хорошо растворимый сульфат и почти полностью удаляется из зоны выветривания; для него не известны гипергенные минералы типа ванадатов, молибдатов, хроматов и других, характерных для свинца, за исключением небольших примесей в ванадатах свинца и меди. В то же время цинк легко образует гидросиликаты.

Никель, присутствующий совместно с кобальтом в арсенидах, в процессе выветривания образует гидросиликаты, в то

время как для кобальта они совершенно нехарактерны. Никель трудно окисляется, кобальт, наоборот, относительно легко переходит в трехвалентные соединения.

### **НОВООБРАЗОВАНИЯ ВЫВЕТРИВАНИЯ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

В ходе выветривания и седиментации непрерывно протекают процессы не только разрушения горных пород и минералов, но и вторичного минералообразования. Основное разнообразие последних можно свести к следующим геохимическим реакциям:

Кристаллизация минералов в ходе выпадения и осаждения солей из растворов; эти процессы в широких масштабах протекают в насыщенных и перенасыщенных минерализованных растворах континентальных соляных озер, морских лагун, в коре выветривания и почвах, обогащенных хлоридно-сульфатными солями.

Образование вторичных минералов в результате синтеза из коллоидных систем. Главные сопровождающие геохимические реакции: обмен, адсорбция, абсорбция, гидратация, вторичные минералы — силикатные, марганцово-железистые и др.

Биогеохимические разложения органического вещества, минерализация последнего, металлорганический и органический синтез. Образуются две основные группы вторичных продуктов: а) минеральные — карбонаты (кальцит, арагонит), фосфаты (апатит), сульфиды и др.; б) органические — гумусовые, углеводородные и другие компоненты.

Химические реакции гидролиза, окисления и другие, вызывающие стадийные изменения гипогенных минералов в ходе выветривания, результатом которых является образование разнообразных глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, гидрослюда), окислов и гидроокислов кремния, алюминия железа, марганца и других химических элементов.

Химические реакции, вызывающие оподзоливание, оглеение, огипсование, карбонатизацию, декарбонатизацию, сульфуритизацию и десульфуритизацию, нитрификацию и денитрификацию и т. п., в результате которых формируются различные геохимические типы новообразований.

Диagenетические преобразования минерального вещества в ходе седиментогенеза и консолидации рыхлых осадков, сопровождающиеся минеральными новообразованиями.

Новообразованиями в осадочных породах и почвах являются вторичные минералы кремния, алюминия, железа, кальция, магния, фосфора, серы, марганца и других элементов.

Они представлены кристаллическими и аморфными формами окислов, гидроокислов, гидросиликатов, карбонатов, сульфатов, фосфатов и других классов минералов.

Мы здесь отметим основные направления, по которым в последние годы идет геохимическое изучение осадочного минералообразования, и важнейшие достижения в этой области. Большое внимание уделяется изучению и классификации глинистых минералов как в связи с их широким распространением в осадочных породах, так и сложным структурным строением и составом. Широким фронтом ведутся исследования в области минералогического и геохимического изучения осадков Мирового океана (см. гл. III). Расширяются исследования в области изучения почвенных минералов, условий их образования и физико-химических свойств. На более глубокой физической и геохимической основе изучаются ассоциации и парагенезисы гипогенных и гипергенных минералов месторождений полезных ископаемых с целью разработки поисковых критериев и более эффективного использования минерального сырья.

Сводку материалов и обсуждение отдельных вопросов по выделенным нами основным направлениям в области изучения минералов гипергенного происхождения можно найти в работах Р. Е. Грима (1956), Н. И. Горбунова (1963), К. И. Лукашева (1958, 1963), К. И. Лукашева, В. К. Лукашева (1967), Э. Дегенса (1967), В. К. Лукашева (1970), Ф. В. Чухрова (1967), в сборниках «Глины, их минералогия, свойства и практическое использование» (1970). «Тезисы докладов IX Пленума Всесоюзной комиссии по глинам» (1971) и др.

Автор с сотрудниками Института геохимии и геофизики АН БССР на протяжении ряда лет изучал гипергенное минералообразование в четвертичных отложениях Белоруссии (в моренных, флювиогляциальных, аллювиальных, лессовых, торфяно-болотных и других генетических типах отложений).

В числе характерных продуктов гипергенеза четвертичной толщи Белоруссии широко представлены глинистые (гидро-слюда, в меньшей мере каолинит, монтмориллонит, смешанно-слоистые образования); карбонаты (кальцит, доломит, сидерит); окислы и гидроокислы железа (лимонит, гидрогётит) и кремния (опал, халцедон); фосфаты (вивианит); криптокристаллические окислы титана, коллоидные и метаколлоидные соединения Al, Fe, Mn.

В ледниковых, флювиогляциальных, аллювиальных и лессовых песчано-алевритовых и глинистых отложениях конкреционные и контактные новообразования представлены карбонатным железистым и марганцево-железисто-карбонатным типами. С аллювиальными песками поймы, покрытыми луговой растительностью и содержащими прослой глины и гумуси-

рованные растительные остатки, связаны плитчатые и каверзные железистые новообразования гётит-гидрогётитового состава. В зонах развития торфяно-болотных аккумуляций, характеризующихся взаимодействием принесенного временными и постоянными водотоками терригенного материала и разлагающегося под воздействием жизненных процессов органического вещества, возникают своеобразный железо-карбонатный и железо-фосфатный комплексы новообразований. Вторичные преобразования глинистой составляющей отложений всех генетических типов, происходящие под влиянием главным образом почвенных процессов, приводят к изменению (деградации) основного глинистого минерала — гидрослюда с образованием смешанно-слоистых сростков типа гидрослюда — монтмориллонит, монтмориллонит—вермикулит и т. п.

Источником новообразованного вещества в одних случаях являются растворимые компоненты вмещающих пород (основная форма переноса — коллоидные растворы); в других — дополнительно к предыдущим ионные компоненты грунтовых вод (преимущественная форма переноса — истинные растворы). В процессе формирования новообразований большая роль принадлежала адсорбционным явлениям, с которыми связано накопление некоторой части микроэлементов (Mn, Cu, V и др.) минеральным и органическим поглощающим комплексом.

Состав и строение новообразований, соотношение слагающих их компонентов свидетельствуют о большой активности ряда химических элементов (Ca, Mg, Fe, K, Na, P и др.), приводящей к их перераспределению, обособлению и относительному накоплению в благоприятных условиях. Основными факторами, способствовавшими миграции и концентрации химических компонентов, являются коллоидное перераспределение органо-минеральных соединений почвенных растворов, повышенная железистость вод торфяников и разгрузка карбонатно-кальциевых грунтовых вод с различной минерализацией. Формирование новообразований сопровождается последовательным изменением окислительно-восстановительной среды и интенсивным проявлением холодноводного метасоматоза.

С целью изучения особенностей распространения глинистых минералов в палеогеновых, неогеновых и четвертичных отложениях юга БССР были проанализированы образцы глинистой фракции из нескольких характерных разрезов и обнажений.

Получен достоверный материал, показывающий, что неогеновые глины характеризуются высоким содержанием монтмориллонита, что согласуется с нашими ранее сделанными выводами (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1968).

Раннеантропогенные отложения Полесья характеризуются высоким содержанием гидрослюда среди глинистых минералов.

Четвертичные отложения Полесья ассимилировали часть палеоген-неогенового материала, так что наряду с типоморфным для четвертичного покрова иллитом в них содержится большое количество монтмориллонита и каолинита, которые были заимствованы из более древних отложений. Даже риссюрмские озерные отложения содержат значительное количество монтмориллонита из размытых более древних отложений.

Отмечается также определенная закономерность в распределении глинистых минералов в разрезах морен, которая выражается в том, что нижние горизонты рисских морен насыщены более древним (третичным) материалом и характеризуются повышенным содержанием монтмориллонита, каолинита и хлорита. В верхних горизонтах морен, которые, вероятно, в большей степени формируются за счет дальнепринесенного скандинавского материала, преобладает иллит при незначительном содержании других глинистых минералов.

Глинистая фракция песчанистых отложений Полесья, в частности флювиогляциальных, представлена в основном диоктаэдрическими гидрослюдами с примесью каолинита, кварца, гидроокислов железа и алюминия в различной комбинации. Почвы на песках, особенно эоловых, характеризуются более высоким относительным содержанием минералов каолиновой группы и аморфного кварца, а также накоплением каолинита вверх по профилю.

Вполне возможно, что наряду с терригенной определенная часть глинистых минералов (в том числе каолинита) является вновь образованной в результате выветривания, чему вполне могут благоприятствовать более кислая среда песков и хороший дренаж в тех случаях, где он имеет место.

Изучены вторичные образования главнейших типов почв республики (К. И. Лукашев, Н. Н. Петухова, 1970). Для илистой и глинистой фракций характерны гидрослюды (иллит, гидромусковит), монтмориллонит, хлорит, каолинит. Характерны также органо-минеральные соединения, кристаллические и аморфные полуторные окислы Fe и Al, тонкодисперсный кварц и аморфное вещество. Ассоциации первичных и вторичных минералов, распределение их по профилю почв определяются процессами почвообразования и составом материнских пород.

#### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ

Благодаря широкому фронту работ в области изучения кор выветривания, особенно в нашей стране, получены доста-

точно ценные сведения о распространении древних кор выветривания в земной коре, охарактеризованы их строение и состав, минералогические и геохимические особенности. Предложены генетическая (И. И. Гинзбург, 1947), геохимическая (К. И. Лукашев, Л. А. Гузовский, 1968) их классификации. Большое количество работ посвящено изучению латеритов, бокситов и других продуктов кор выветривания. Различают стадии и типы обломочной, обызвестковистой (насыщенной) и кислой (глинистой), сиаллитной, аллитной и хлоридно-сульфатной коры выветривания. Сопоставляя геохимический состав остаточных и подвижных продуктов выветривания разных климатических зон, К. И. Лукашев (1938, 1956) обосновал распространенность в природе зональных геохимических типов коры выветривания (табл. 5). В холодной зоне образуются литогенные грубообломочные типы коры выветривания, мало измененные в химическом отношении; умеренно-холодному и влажному климату соответствуют сиаллитные продукты выветривания, представленные главным образом минералами гидрослюд, каолинита; в условиях умеренного теплого и полусухого климата формируются продукты выветривания сиаллитно-монтмориллонитового и иллитного типа, в пустынных и засушливых условиях образуются как типоморфные минеральные образования продуктов выветривания хлоридно-сульфатные аккумуляции; наконец, в тропических и субтропических влажных областях господствуют аллитные и ферриаллитные минеральные образования (гипсит, бёмит, гётит и др.), слагающие аллитные породы (бокситы, латериты, бокситолатериты и др.).

Изучение ископаемых остаточных кор выветривания разного возраста дает основание для геохимического истолкования процессов их образования, а экспериментальные работы в области выветривания (см. работы И. Н. Антипова-Каратаева, 1956; И. И. Гинзбурга 1947; Ж. Педро, 1971) позволяют трактовать миграционную подвижность отдельных элементов при выветривании минералов, их химической переработке и новообразовании. Продукты силитизации (силификации), обогащенные кремнеземом (к ним относится образование подзолистых горизонтов), характеризуются полным выносом оснований алюминия и железа. В подвижных фазах содержатся все первичные компоненты породы, образуются кислые растворы алюможелезистого типа. Они являются источником образования в осадках аутигенных глинистых минералов, а также сложных комплексов алюможелезистого кремниевого состава. В процессе взаимодействия кремнезема и структурных катионов (Al—Mg) формируются Mg-глинистые минералы, а в случае взаимодействия системы Mg—Fe кристаллизуются железисто-магнезиальные (или железистые) глини-

## Зональные геохимические типы коры выветривания

Геохимические типы коры выветривания	Гидротермические условия выветривания и миграции	Геохимия процесса	Типоморфные элементы	Типоморфные соединения	Типоморфные минералы
Литогенный (обломочный)	Низкотермические условия выветривания; слабое геохимическое и биогеохимическое разрушение пород. Почвенные растворы разной степени кислотности	Образование механических смесей продуктов разрушения; слабый вынос химических элементов и соединений	H, Al	Первичные минералы, малоизмененные химически	Первичные минералы горных пород, малоизмененные в процессе выветривания
Сиаллитно-глинистый	Среднетермические и средневлажные условия выветривания, активная роль органических гумусовых кислот. Нисходящая миграция растворов. Почвенные растворы от слабо- до сильнокислых	Образование смесей гидратов $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (сиаллитов); накопление $\text{SiO}_2$ в подзолистых горизонтах; вынос $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в нижележащие горизонты; выщелачивание Cl, Na, Ca, Mg, K и др.	H, Al, Fe	Смеси гидратов $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_2\text{O}_3$ и их производные алюмо- и феррисиликаты, группы каолинита, нонтронита и др.	Гидрослюды, каолинит, палыгорскит, сепиолит, монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, галлуазит, аллофан, лимонит, гидрогематит, виванит
Сиаллитно-карбонатный	Условия выветривания, переходные между среднетермическими и средневлажными, высокотермическими и засушливыми. Активная роль карбонатных нейтральных или слабощелочных растворов. Нисходящая и восходящая миграция растворов	Образование смесей гидратов $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (сиаллитов); накопление Ca, Mg и частично Na, но главным образом карбонатов Ca	Ca, Mg, (Na)	Смеси карбонатов кальция и магния с окисями $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ и их производными, группы монтмориллонита, бейделлита, каолинита	Кальцит, магнезит, доломит, анкерит, гипс, сода, каолинит, монтмориллонит, бейделлит, серицит
Сиаллитно-хлоридно-сульфатный	Высокотермическое выветривание при недостатке влаги. Энергичные псевдотермальные процессы. Господство восходящей миграции щелочных растворов. Слабая роль органического вещества в процессах миграции и накопления элементов	Образование гидратизированных продуктов выветривания (сиаллитов); большая подвижность $\text{SiO}_2$ ; накопление хлоридно-сульфатных солей натрия, кальция и магния	Cl, Na, (Ca, Mg)	Легкорастворимые соли хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов	Галит, селитра (натриевая и калиевая) сода, ангидрид, мирабилит, тенардит, гипс, монтмориллонит, серицит, вторичный кварц
Сиаллитно-ферритный и аллитный	Высокотермические и высоковлажные условия выветривания. Энергичное развитие процессов выщелачивания и миграции элементов и соединений. Почвенные растворы кислые, нейтральные или щелочные в зависимости от пород, степени их распада и участия органического вещества	Образование сиаллитов, ферритов и аллитов; вынос Ca, Mg, Na, K, $\text{SiO}_2$ и др.; накопление $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ и др.	H, Al, Si, Mn, Fe	Гидраты $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , латериты, бокситы, каолины и др.	Диаспор, бёмит, гиббсит, псиломе-лан, каолинит, галлуазит, ферригаллуазит, нонтронит, гидрогематит, гётит, пиролюзит

стые минералы. Сильный вынос оснований и кремнезема, что особенно характерно для условий влажно-тропического климата, сопровождается двумя важными последствиями: обогащением  $\text{SiO}_2$  растворов, вплоть до образования кремнистых вод; аллитизацией и ферроаллитизацией остаточных продуктов выветривания. Во втором случае образуются бокситы, латериты и различные промежуточные между ними продукты, господствующими минералами которых являются гидрокислы алюминия и железа (гиббсит, бёмит, гётит, гидротит и др.). Парагенез гиббсит — бёмит является господствующим для аллитного седиментогенеза; парагенез гиббсит — гётит — для ферриаллитного седиментогенеза. Следует иметь в виду, что в природных условиях геохимический тип кор выветривания хотя и определяется прежде всего сложным взаимодействием кремнезема, амфотерных катионов (алюминия, железа и др.) и катионов оснований щелочных и щелочно-земельных элементов, динамика этих взаимодействий, роль других элементов на ход процессов еще далеко не выяснены.

Известны коры выветривания, приуроченные к разным геологическим эпохам. Особенно развиты мезозойские и кайнозойские коры. В ряде случаев они являются мощными с несколькими зонами разного минералогического и химического состава. Описание их строения, состава, профиля и вертикальных зон, связанных с выветриванием различных пород, дано в работах многих авторов. Из них особо следует отметить работы И. И. Гинзбурга (1947), В. П. Петрова (1967), А. И. Сигова (1969), А. В. Сидоренко (1959).

В последние годы изучены коры выветривания Белоруссии (Н. И. Левых, А. С. Махнач, 1971). Выделены коры выветривания, связанные с предрифейской, ниже- и среднерифейской, предвендской, вендской, мезозойской, предкайнозойской и кайнозойской эпохами корообразования, развитые на породах кристаллического фундамента. Мощности их изменяются от единиц до десятков метров. Состав и профиль кор выветривания характеризуется разнообразием, обусловленным материнской породой (гнейсы, граниты, габбро), характером разрушения пород и новообразованиями, эрозией и выносом продуктов выветривания, условиями сохранности элювиальной толщи и другими факторами. В минералогическом составе кор выветривания господствуют гидрослюдисто-каолинитово-монтмориллонитовые образования в разных сочетаниях и представительности.

В последние годы К. И. Лукашев и Л. А. Гузовский на базе обработки большого фактического материала, характеризующего древние коры выветривания Урала, условия их залегания, профили выветривания, парагенезисы химического и

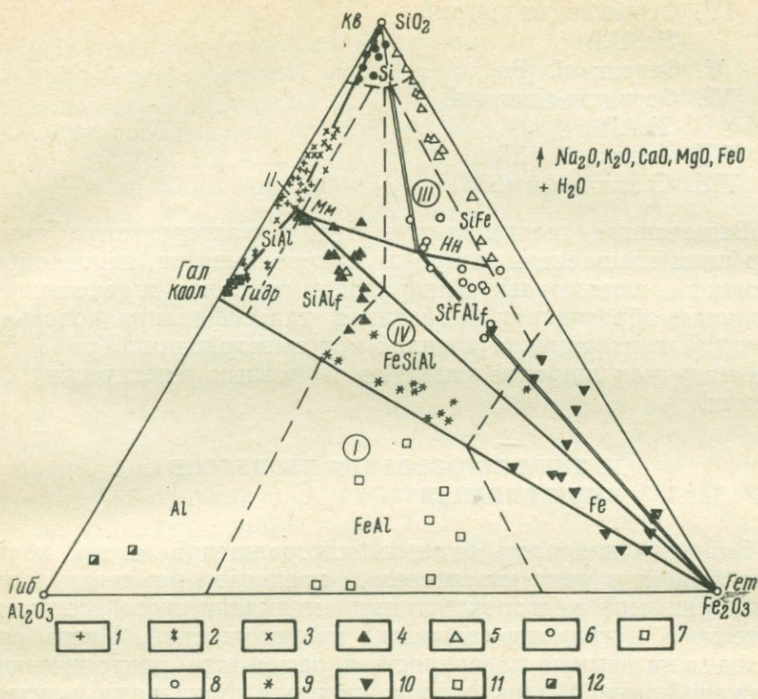


Рис. 13. Диаграмма состав — парагенезис системы  $Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$  для основных геохимических типов кор выветривания гумидной зоны:

1 — кварц-каолиновые породы; 2 — гидрослюда; 3 — кварц-каолинит-гидрослюдистые породы; 4 — монтмориллонитовые породы; 5 — кремнеземисто-железистые породы; 6 — нонтронитовые породы; 7 — окремненные известняки; 8 — маршалиты; 9 — охристо-глинистые породы; 10 — охры; 11 — глиноземисто-железистые породы (структурные бокситы); 12 — существенно-габбитовые породы. Сокращения: Кв—минералы кремнезема, Гиб—минералы гидратов глинозема, Гем—минералы окислов и гидроксидов железа, Каол—каолинит, Гал—галлуазит, Гидр—гидрослюда, Мм—монтмориллонит, Нн—нонтронит

минералогического состава, разработали геохимическую классификацию (К. И. Лукашев, Л. А. Гузовский, 1969).

Выделяются следующие геохимические типы и подтипы продуктивных кор остаточного генезиса (рис. 13):

- |  |   |
|--|---|
| <p>I. Сиаллитный (SiAl)</p> <p>II. Сиаллитно-магнезиальный (SiAlMg)</p> <p>III. Сиферритный (SiFe)</p> | <p>1. Собственно-сиаллитный</p> <p>2. Сиаллитно-щелочной (SiAlK)</p> <p>3. Сиаллитно-железистый (SiAlFe)</p> <p>1. Собственно-сиферритный</p> <p>2. Сиферритно-глиноземистый (SiFeAl)</p> |
|--|---|

- IV. Ферритно-сиаллитный  
(FeSiAl)
- V. Ферритный (Fe)
- VI. Ферритно-аллитный  
(FeAl)
- VII. Аллитный (Al)
- VIII. Силицитный (Si)

Выделенные геохимические типы характеризуются типоморфным комплексом макро- и микроэлементов, породообразующих и аксессуарных минералов и отвечают определенным условиям образования. Указанная классификация используется для картирования древних кор выветривания Урала, где они получили широкое развитие в разных генетических системах.

### РУДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Значительная часть рудных месторождений земной коры, залегающих в зоне гипергенеза, представлена первичными (эндогенными) месторождениями магматического, метаморфического и гидротермального происхождения. Часто они выходят на земную поверхность в результате тектонических движений земной коры, сопровождаемых поднятиями и интенсивным эрозийным размытием пород, обнажением одних и захоронением других месторождений. Часть месторождений образуется в результате изливания магматического материала на поверхность в виде лав, а также эффузивно-осадочными процессами.

Выход на поверхность эндогенных пород и месторождений и последующее их разрушение освобождают металлические элементы, которые в форме истинных растворов, коллоидов и в составе более крупных зерен и обломков мигрируют с продуктами выветривания, образуя ореолы рассеяния вокруг первичных месторождений или аккумулируются в форме вторичных месторождений и аномалий зоны гипергенеза и осадочной оболочки.

Следующими основными положениями авторы суммируют известный материал о рудных концентрациях продуктов выветривания земной коры.

1. Все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева (за исключением полученных искусственно) в том или ином количестве и качестве участвуют в образовании рудных продуктов выветривания в форме (различных размеров) первичных и вторичных геохимических аномалий, месторождений и ореолов рассеяния.

2. В числе минеральных образований и парагенезисов рудных концентраций выветривания в большей или меньшей мере представлены минералы всех известных классов: окислы и гидроокислы кремния, алюминия, железа, марганца, никеля, хрома, титана, магния, ванадия и других элементов; гидросиликаты кремния, алюминия, железа, марганца, магния, реже кальция, карбонаты кальция, магния, железа, реже стронция, бария, марганца, меди, свинца и др.; сульфаты кальция, магния, калия, натрия, реже железа, бария, стронция, свинца, меди, алюминия; нитраты — соли натрия, калия; бораты — борнокислые соли магния, кальция, натрия, реже железа, алюминия, лития, олова и др.; галогениды — хлориды натрия, калия, магния, в меньшей мере бромиды, йодиды; фосфаты, арсенаты, ванадаты кальция, магния, алюминия, железа, ванадия, урана и др., сульфиды железа, меди, свинца, цинка, кобальта, никеля молибдена; самородные элементы железа, серебра, золота, платины и платиноидов, меди, никеля, серы, ртути, мышьяка, сурьмы и др.

3. Минералы и их ассоциации в породах и месторождениях являются главными носителями тех или иных концентраций и парагенезисов химических элементов. По их составу судят о характере рудных и других залежей полезных ископаемых и их качественных особенностях.

Важную роль в составе многочисленных месторождений полезных ископаемых играют окислы и гидроокислы различных металлов (железа, алюминия, марганца, титана, хрома и др.). Общее весовое количество их в литосфере (по А. Г. Бетехтину, 1956) составляет около 17%. Рудные минералы этой группы представлены частично первичными, а также вторичными образованиями зоны окисления. Большое число рудных минералов представлено сульфидами и сульфосолями. Общее количество сернистых соединений (по В. И. Вернадскому) составляет около 0,15% к весу земной коры. Ряд элементов входит в состав селенидов, теллуридов, арсенидов, антимонидов и висмутидов. Многие элементы в магматических месторождениях встречаются в сульфидной форме, а в осадочных месторождениях и зоне окисления — в форме окислов и гидроокислов. Это в первую очередь кобальт, никель, медь, цинк, свинец, кадмий, мышьяк, висмут, селен, теллур. Важную группу рудных минералов в месторождениях представляют также кислородные соединения типа карбонатов (родохрозит, смитсонит, церуссит, витерит, малахит), сульфатов (барит, целестин, англезит), хроматов (крокоит), молибдатов, вольфрамов и др.

Природные минералы, содержащие тяжелые металлы, представляют собой в основном сравнительно простые соединения. Такие элементы, как железо, марганец, олово, хром,

вольфрам, ниобий, тантал, уран, торий, преимущественно распространены в виде кислородных соединений; никель, кобальт, медь, цинк, свинец, ртуть, молибден, висмут, мышьяк, сурьма, серебро и другие встречаются главным образом в виде сернистых, мышьяковистых и сурьмянистых соединений.

В геохимическом отношении почти все руды являются комплексными по составу. Особенно богаты разными элементами сульфидные и полиметаллические руды меди, свинца, цинка, кобальта. В качестве примесей в них обычно присутствуют кадмий, индий, галлий, таллий и другие элементы, которые попутно извлекаются при переплавке этих руд.

4. Специфическими представителями геохимических типов остаточных и аккумулятивных продуктов выветривания, носителей концентраций металлических и неметаллических минералов и элементов являются гипергенные образования силизации (кварцевые пески, песчаники, отложения опала, халцедона); глинистой сиаллитизации слюдяного, каолинитового, монтмориллонитового, хлоритового, вермикулитового и других типов; аллитизация бокситового (глиноземного) и латеритного (ферриаллитного) типов; карбонатизации (карбонатные накопления кальция, магния, железа и др.); окисления — рудные образования многих металлов и металлоидов (железа, марганца, меди, свинца, цинка и др.); восстановления — рудные образования зоны вторичного обогащения, оглеения, огипсования и др.; галогеनेза — образование соленосных минералов и пород с участием натрия, калия, магния, хлора, серы, бора, алюминия, кальция; механогеनेза — россыпи устойчивых минералов и металлов (титана, олова, циркония, тория, золота, платины и др.); минерально-органического синтеза — углерода, кислорода, водорода, серы, фосфора и др.

### **ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИНДИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ**

Очень важно характеризовать процессы и продукты выветривания цифровыми величинами, диаграммами, таблицами и другими параметрами, тем более что в настоящее время геохимическая наука может использовать для этих целей необходимые данные. Мы охарактеризуем ряд наиболее важных параметров, объединив их в следующие группы:

1. Параметры условий геохимической среды выветривания.

2. Цифровые данные и коэффициенты геохимических типов процессов и продуктов выветривания.

3. Индикаторы, характеризующие палеогеохимические условия выветривания.

В первой группе важнейшими параметрами являются величины рН и Eh. Они определяют геохимическую специфику природной среды, подвижность в ней химических элементов и устойчивость минеральных систем. С этими величинами связаны характер и направление геохимических реакций в сторону окисления или восстановления, а также границы полей устойчивости, внутри которых в природе встречаются различные соединения и ионы металлов.

Зависимость осаждения гидроокисей ряда элементов от величины рН показана на рис. 8. Зная рН среды и свойства выпадения соединений из растворов, можно определить, какие из них будут выпадать и какие оставаться в растворе.

Для многих реакций окислительный потенциал резко уменьшается с увеличением рН, т. е. реакция окисления протекает быстрее при щелочных условиях (рис. 14).

Границы полей устойчивости минеральных систем при различных условиях рН и Eh иллюстрирует рис. 10.

В зависимости от кислотности или щелочности среды отдельные элементы и их соединения либо очень подвижны, либо выпадают в осадок, образуя геохимические концентрации и аномалии. Зная параметры, характеризующие миграционную способность химических элементов и их соединений, можно судить о процессах и продуктах выветривания.

Во вторую группу геохимических параметров мы включаем ряд показателей, характеризующих геохимические типы процессов и продуктов.

1. Основные геохимические типы процессов и характерные для них типоморфные химические соединения и минеральные образования приводятся в табл. 6.

2. Очень важной характеристикой являются валовой состав основных химических компонентов в породах, почвах и растворах ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и др.). Он дает исходные данные о характере процессов выветривания и выносе отдельных химических соединений. Используя эти данные, можно вычислить ряд геохимических коэффициентов, характеризующих специфику процессов выветривания, их направленность и типы продуктов. Из них большой интерес представляют рассмотренные ниже в пунктах (3—8).

3. Кремнево-глиноземный модуль  $K_i = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  впервые был использован Х. Гаррасовичем (1926) при изучении остаточных продуктов выветривания. Параметр  $K_i = 2$  характеризует процессы сиаллитизации, т. е. накопление в продуктах выветривания глинистых минералов типа каолинита, иллита, монтмориллонита, аллофана и др. С. Ф. Малявкин (1937) предложил сиаллитами называть осадочные и остаточные породы, имеющие отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ , но находящиеся в

тесной генетической связи с аллитами. Если в породе содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равно содержанию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или больше, то сиаллиты получили название феррисиаллитов.

В случае  $K_i < 2$  геохимические процессы ведут к латеритизации, т. е. накоплению в продуктах выветривания свободных гидроокислов алюминия и железа и выносу кремнезема и

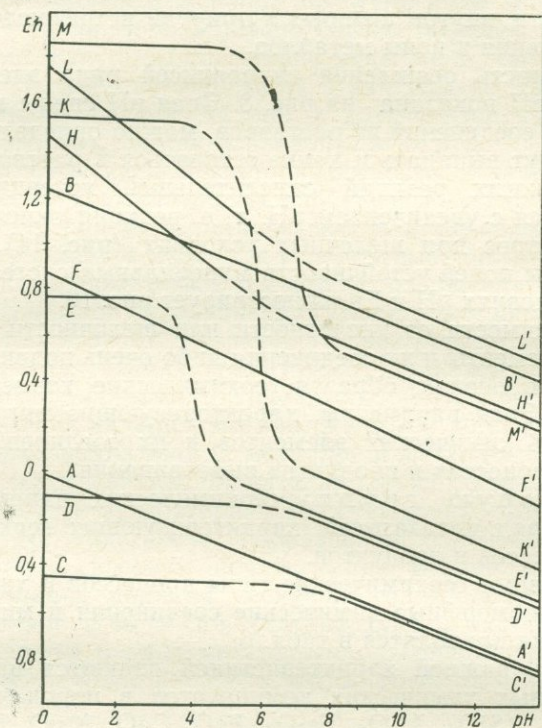


Рис. 14. Вариации окислительных потенциалов в зависимости от pH для некоторых реакций (по Б. Мейсону, 1971):

$A - \text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$ ;  $B - 2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$ ;  $C - \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$ ;  $D - \text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2e$ ;  $E - \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e$ ;  $F - \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e$ ;  $H - \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$ ;  $K - \text{Mn}^{2+} = \text{Mn}^{3+} + e$ ;  $L - \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$ ;  $M - \text{CO}^{2+} = \text{CO}^{3+} + e$ ;  $A' - \text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2e$ ;  $B' - 4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$ ;  $C' - \text{Fe} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e$ ;  $D' - \text{Pb} + 2\text{OH}^- = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$ ;  $E' - \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$ ;  $F' - \text{NH}_3 + 9\text{OH}^- = \text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8e$ ;  $H' - \text{PbO} + 2\text{OH}^- = \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$ ;  $K' - \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$ ;  $L' - \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$ ;  $M' - \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_3 + e$

оснований. По Малявкину, латеритами (ферриаллитами) называются осадочные породы, в которых количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  равно количеству  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или больше, и аллитами — осадочные породы, в которых весовое отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ . Представителями аллитов являются бокситы. В аллитах алюми-

Основные геохимические типы процессов в зоне выветривания

Типы геохимических процессов	Типоморфные элементы, ионы и соединения	Минеральные образования
Кислый (рН 4—6, 5)	$H^+$ , $SiO_2$ , $CO_2$ , гумусовые кислоты	Глинистые минералы (каолинит, гидрослюда, гидроокислы Al, Fe, лимониты)
Сернокислый (рН 1—3)	$H^+$ , $SO_4^{2+}$ , подвижны Cu, Zn, Al, Mn и др.	Сульфаты железа и алюминия, карбонаты, фосфаты тяжелых металлов
Кислый (селицитный)	$H^+$ , $SiO_2$	Первичные и вторичные кремнистые соединения
Кислый глеевый	$H^+$ , $Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ и др.	Сидерит, вивианит, ферросиликаты и др.
Карбонатный	$Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $HCO_3^-$	Кальцит, доломит, пиролюзит и др.
Хлоридно-сульфатный с вариациями сульфидно-хлоридного, гипсового, содового и др.	$Na^+$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $Ca^{2+}$ , $SO_4^{2-}$ (в гипсовом), $Na^+$ , $HCO_3^-$ (содовом)	Галит, гипс, ангидрид, сода и др.

ний представлен в кристаллических формах двух типов — оксигидроокисла  $AlO \cdot OH$  или бёмита и ортогидроокисла  $Al(OH)_3$  или гиббсита.

4. Ж. Педро (1971) в своих экспериментальных исследованиях процессов выветривания использовал еще ряд коэффициентов (4—6), которые, возможно, могут найти применение и при изучении естественных объектов.

$L = \frac{SiO_2}{\text{основания}}$  в фильтрах выветривания, т. е. вынесен-

ных продуктах. Этот коэффициент является как бы геохимическим аналогом  $K_i$  для твердой остаточной фазы выветривания. Согласно Ж. Педро (1971), удобно пользоваться этим коэффициентом, сравнивая последний с его аналогом в исходных породах — коэффициентом  $R = \frac{SiO_2 \text{связ.}}{\text{основания}}$ . Как указывает

Ж. Педро, при сиаллитизации  $L < R$ , при аллитизации  $L > R$ .

5. В числе геохимических индикаторов процессов и продуктов выветривания важное значение имеет коэффициент  $N = \frac{L}{R}$ , который выражает количественную оценку влияния химического состава материнской породы на характер процессов разложения породы (Ж. Педро, 1971).

6. Ж. Педро рекомендует использовать также коэффициент  $M = \left( \frac{S_A}{S_R} \cdot 100 \right)$ , характеризующий степень разложения по-

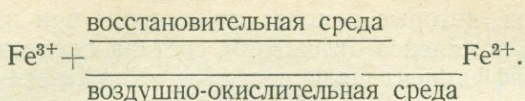
роды, где  $S_A = \frac{SiO_2 \text{связ.}}{R_2O_3}$  в корах выветривания, а  $S_R = \frac{SiO_2 \text{связ.}}{R_2O_3}$

в свежей породе. Отношение  $\frac{S_A}{S_R}$  для начала выветривания равно единице и по мере латеритизации постепенно уменьшается до нуля.

7. Для характеристики выщелачивания пород в процессе выветривания можно использовать коэффициент  $ba$ , выражающий отношение  $\frac{\Sigma \text{оснований}}{Al_2O_3}$ , т. е. величины содержаний в породе легкоподвижных соединений, отнесенные к инертному глинозему.

8. Важным геохимическим индикатором является отношение  $\frac{FeO}{Fe_2O}$ . Им характеризуется динамика поведения железа в процессе выветривания железистых минералов и окисления двухвалентного железа в трехвалентное.

Существует следующее отношение равновесия этих двух важнейших форм железа:



Как было сказано, железо, содержащееся в минералах, весьма чувствительно к окислению. Реагируя с кислородом, оно образует окисные формы разного состава —  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  (водные окислы),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кристаллического минерала. Как указывает Р. Гаррелс (1961), имеются три структуры для  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$  и две для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Частично гидратированные окислы железа образуются в железных шляпах при окислении сульфидов ( $\text{FeS}_2$ ). Ожелезнение пород теснейшим образом связано с окислением закисного железа и образованием гидратированных и безводных окислов железа. По геохимическому поведению железо напоминает алюминий в аэрируемой среде и близко к магнию в восстановительных условиях.

9. Важным геохимическим индикатором является отношение  $\text{K}/\text{Na}$ . В изверженных породах их содержания весьма близки, поэтому отношение числа атомов  $\text{K}/\text{Na}$  равно 1. В зоне гипергенеза они характеризуются различным поведением. Ион  $\text{K}^+$  не гидратируется, преимущественно адсорбируется глинистыми минералами, лучше обеспечивает устойчивость кристаллической решетки слюд, интенсивнее поглощается в биологическом цикле и т. д.

Отношение  $\text{K}/\text{Na}$  составляет 2,8 для глин, 3,3 для песчаников, 7,7 для известняков. В целом для осадочных пород оно близко к 3. В гидросфере калий по своему содержанию значительно уступает натрию. Отношение  $\text{K}/\text{Na}$  для пресных вод составляет 1/10, а для морских — 1/28,5.

Механизм разделения калия и натрия уже имеет место на первых стадиях выветривания, в частности, в результате таких процессов, как серицитизация полевых шпатов и иллитизация. Как установили А. П. Виноградов и Р. Б. Ронов (1956), от синайских к третичным отложениям наблюдается уменьшение количества калия и возрастание содержания натрия. Это объясняется сокращением с течением времени площади распространения кристаллических пород, подвергшихся выветриванию и служивших источниками сноса. На возможность использования отношения  $\text{K}/\text{Na}$  как индикатора скорости осадко-накопления указывает Николз (Nicholls, 1968).

10. Отношение  $\text{Ca}/\text{Mg}$  характеризует отдельные особенности геохимии карбонатов. При возникновении органогенных карбонатных пород основную роль играет кальций, хемогенных (например, доломита) — кальций и магний, при новообразовании силикатов основное значение имеет магний.

11. На основании анализа взаимоотношения щелочных и щелочноземельных элементов построены еще несколько ко-

эффициентов, которые находят применение при изучении поглощенного комплекса отложений, состава грунтовых и поровых вод: коэффициент щелочности  $K^+ + Na^+ / Ca^{2+} + Mg^+$ , коэффициент магниальности  $Mg \cdot 100 / Mg + Ca$ , а также коэффициент поглощения натрия *SAR*. Согласно С. Дэвис и Р. де Уист (1970), коэффициент *SAR* определяет степень ионного обмена и выражается следующей формулой:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}}$$

где Na, Ca и Mg — концентрация соответствующих ионов в миллиэквивалентах на литр. На применении этих катионов мы остановимся более подробно в главе III.

12. В настоящее время широко применяется в геохимии отношение таких элементов гидролизатов, как  $TiO_2/Al_2O_3$ . Они могут быть индикаторами процессов, идущих с преобладанием механического и коллоидного переноса. По мнению Н. М. Страхова (1960), постоянство отношений  $Al_2O_3$  к Ti в осадочных породах является признаком их терригенного происхождения. В обстановке гумидного климата наложение активного химического процесса ведет к разделению элементов-гидролизатов (А. А. Мигдисов, 1963).

13. Для определения миграционной подвижности элементов в водных растворах можно использовать коэффициенты водной миграции (по А. И. Перельману). Развивая идеи Б. Б. Польшова, А. И. Перельман дополнил таблицу миграционных рядов и предложил миграционную способность химических элементов характеризовать «коэффициентом водной миграции» ( $K_x$ ), представляющим собой отношение содержаний химического элемента в сухом остатке речной или грунтовой воды к его содержанию в горных породах бассейна. Чем больше величина  $K_x$ , тем интенсивнее элемент выносится из коры выветривания.

А. И. Перельман выделяет следующие миграционные ряды элементов: очень подвижные ( $K_x = n \cdot 10^{-n} \cdot 100$ ) анионы S, Cl, Br, Vg; подвижные ( $K_x = n$ ) — Na, Mg, Ca, Sr; слабоподвижные ( $K_x = 0, n$ ) K, Ba, Li, анионы Si, P, Le, Sn, Sb; малоподвижные и инертные в большинстве ландшафтов ( $K_x = 0, 0n$  и менее) — Al, Ti, Zr и связанные с ними редкие элементы; подвижные и слабоподвижные в окислительной среде ( $K_x = n - 0, n$ ); инертные в резко восстановительной среде ( $K_x < 0, 0n$ ) катионы Zn, Ni, Cu, Pb, Hg, Ag, в анионной форме V, U, Mo, Se и др.; подвижные и слабоподвижные в восстановительной (глеевой) среде ( $K_x = n - 0, n$ ) и инертные в окислительной среде ( $K_x < 0, 0n$ ) — Fe, Mn, Co и др.

14. Для оценки подвижности элементов в коре выветривания некоторые авторы (Н. А. Лисицына, 1966, 1969 и др.) применяют коэффициент устойчивости. Он определяется как отношение содержания элемента в единице объема наиболее выветрелой породы данного разреза к его содержанию в том же объеме исходной породы и показывает, какая часть от исходного содержания элемента сохранилась в элювии. Чем больше коэффициент, тем менее подвижен элемент.

Согласно Н. А. Лисицыной (1969), схематизированный ряд подвижности элементов, характерный для условий выветривания основных пород во влажных субтропиках имеет следующий вид: легкоподвижные ( $K=0,0n-0,3$ ) Na, Ca, Mg, K; подвижные ( $0,3 < K < 0,5$ ) Si, Ni, Zn, Pb, Cu; малоподвижные ( $0,5 < K < 0,7$ ) Sr, V; устойчивые ( $0,7 < K < 1$ ) Al, Fe, Ti, Ga, Zr.

А. Д. Додатко (1966) разделил элементы в древней (мезозойской) коре выветривания ультраосновных пород Среднего Приднепровья на три группы. 1. Подвижные — Mg, Ca и Si. Расчет баланса показал, что вынос их из коры выветривания (в расчете на всю ее мощность) составляет от 60 до 93%. Коэффициенты их концентрации всегда меньше 1. 2. Ограниченно подвижные — Ni, Co, Mn. Для них характерны интенсивный вынос из верхних зон коры (30—80%) и интенсивное накопление в нижних зонах, превышающее в 2—3 раза первоначальное содержание элемента в породе. В расчете на всю мощность коры баланс почти всегда положительный. 3. Неподвижные — Fe, Sr, Al, Ti. Баланс этих элементов в коре почти всегда положительный.

В целом ряд геохимической подвижности элементов в коре выветривания ультрабазитов имеет следующий вид:  $Mg > Ca > Si > Ni > Co > Mn > Fe > Cr > Al > Ti$ .

Иной характер распределения имеют элементы в корях выветривания гранитоидов.

Согласно данным В. Т. Погребной (1970), для Восточного Приазовья по величине коэффициента устойчивости в верхней зоне выделяются легкоподвижные ( $K=0,02-0,30$ ) Na, K, Ca, Mg, Mn; подвижные ( $K=0,30-0,60$ ) Si, Fe; относительно стабильные ( $K=1$ ) Al, Ti.

Величины коэффициента устойчивости, полученные при сопоставлении процентных содержаний малых элементов в каолиновой коре выветривания и в свежих гранитоидах следующие: весьма подвижные ( $K \sim 0$ ) Co, Sr, Ga; подвижные ( $K < 0,60$ ) Nb, Yb, Mo, V, Zn, Ba, Y, Cu; слабоподвижные ( $K=0,60-1,00$ ) Sn, Ni, Pb, Li, Sc; относительно стабильные ( $K > 1$ ) Cr, Zr, Be, Ga.

При изучении коры выветривания используется также метод определения подвижности элементов с учетом изменения

объемного веса породы, выражая ее состав либо в граммах (миллиграммах) в  $1 \text{ см}^3$ , либо в атомных количествах элемента в том же объеме (Мельничук, 1964).

В. П. Петров (1967) считает, что результаты химических изменений, происходящих в процессе выветривания горных пород, лучше всего представлять в виде графиков (рис. 15), где состав материнской и остаточной породы изображен в виде призмы высотой в 100 единиц, отдельные окислы, а также пористость изображаются на этой призме в процентах. С остаточным материалом сопоставляются полученные рас-

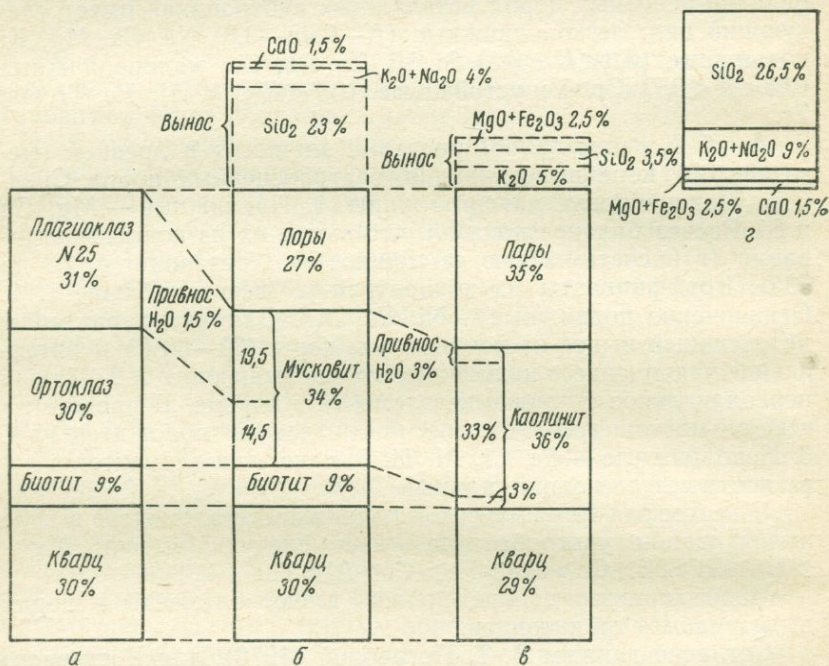


Рис. 15. Схема движения и преобразования вещества (вес. %) среднего гранита в процессе выветривания:

а—средний состав гранита; б—состав по границе зон дресвы и гидрослюды (мусковитизация гранита); в—состав каолиновой зоны (каолинизация гранита); г—общий вынос в процессе выветривания (по В. П. Петрову)

четом количества вынесенного из породы в процессе выветривания вещества; эти количества в процентах от исходного вещества отложены в виде такого же прямоугольника, но уже вне 100% изображающих остаточную кору выветривания. По мнению В. П. Петрова, такой график удобен и нагляден, так как на нем отчетливо видны количество и характер вынесенного вещества, состав оставшегося на месте (в коре выветривания) материала и, наконец, количество привнесенного ве-

щества (влаги,  $\text{CO}_2$  и т. д.), а также и пористость породы коры выветривания (или ее усадка).

В некоторых случаях прибегают к сравнению количества подвижных элементов с количеством неподвижного в коре выветривания «элемента-свидетеля».

За такой стабильный элемент или окисел часто берут Ti или  $\text{TiO}_2$ . Согласно Ю. К. Буркову и В. С. Певзнеру (1969), расчеты производятся по формуле:

$$\Delta p_i = 10d_o \left( \frac{c_o}{c_k} p_{ki} - p_{oi} \right), \quad (1)$$

$$k_i = \frac{d_o p_{oi}}{d_o p_{oi} + 0,1 \Delta p_i}, \quad (2)$$

где  $\Delta p_i$  — накопление — убыль окисла в породах определенного элювиального горизонта из расчета на  $1000 \text{ см}^3$  исходной

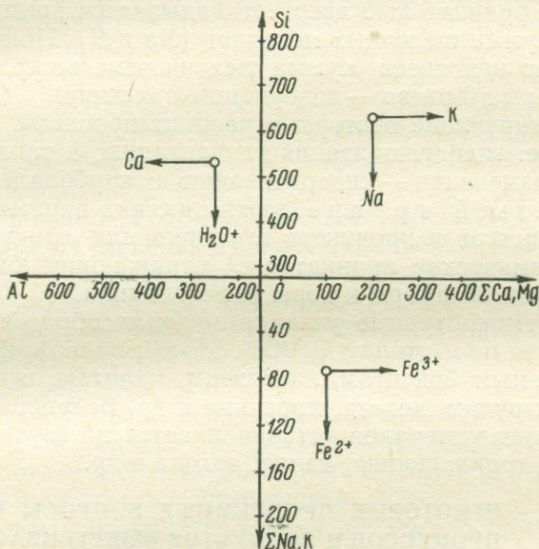


Рис. 16. Схема векторной диаграммы для изображения изменения химического состава пород

породы ( $g$ );  $d_o$  — плотность исходных пород ( $g/\text{см}^3$ );  $p_{oi}$ ,  $p_{ki}$  — содержание окисла в исходных и элювиальных породах (вес. %);  $c_o$ ,  $c_k$  — содержание устойчивого окисла в исходных и элювиальных породах (вес. %).

Для изучения поведения химических элементов в процессах корообразования указанные авторы предлагают также метод многократного корреляционного анализа с обработкой результатов на ЭВМ.

Ю. В. Ваньшин и В. В. Гудошников (1969) предложили

метод графического изображения изменения химического состава горных пород при выветривании (рис. 16).

Для получения фигуративных точек и при построении векторов атомные количества, а для  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  молекулярные умножаются на коэффициент  $\beta$ , отражающий изменение объемного веса коры выветривания по сравнению с неветрелой породой

$$\beta = \frac{v_1}{v_2},$$

где  $v_1$  — объемный вес коренного образца,  $v_2$  — объемный вес образца коры выветривания.

Химический состав неизменных пород выносится на диаграмму без ввода коэффициента  $\beta$ . Результаты пересчета химического состава кор выветривания наносятся на развертку тетраэдра с продолженной осью ординат.

По оси ординат от 0 вверх откладывается кремнезем, а от 0 вниз — сумма щелочных металлов (Na и K). По оси абсцисс от 0 вправо наносится сумма щелочноземельных элементов (Ca, Mg), а от 0 влево — содержание алюминия.

Результирующие векторы отражают процессы, происходящие в коре: гидрослюдизацию, гидратацию, а также эпигенетические изменения — сидеритизацию и карбонатизацию.

К третьей группе геохимических параметров индикации процессов и продуктов выветривания следует отнести палеогеохимические индикаторы, отражающие былые условия развития биосферы и коры выветривания.

Палеотемпературные условия минералообразования устанавливаются по изотопам  $O^{18}/O^{16}$ ,  $S^{32}/S^{34}$ ; палеофациальные — по ископаемым бокситам, латеритам, иллитам, гипсу и соли, осадочным рудам железа, марганца и др. Возраст остаточных и аутигенных минералов устанавливается по изучению изотопов урана, тория, свинца, калия, аргона и др.

### НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Перечислим здесь лишь наиболее главные из таких проблем.

1. Хотя экспериментальное изучение процессов выветривания получило в ряде случаев широкое развитие, в целом нельзя считать, что геологическая наука располагает достаточными данными для объяснения механизма разрушения горных пород и минералов, подвижности химических соединений, образования стадийных минералов, коллоидных процессов синтеза и других вопросов, связанных с образованием продуктов выветривания, миграцией и дифференциацией вещества в ходе выветривания.

2. В миграционном цикле выветривание — седиментогенез до последнего времени изучались главным образом породообразующие элементы и в очень малой степени редкие (акцессорные). Назрела большая научная и практическая необходимость расширить рамки изучения этих вопросов. Геохимия редких микроэлементов должна быть важнейшей научной отраслью ближайшего будущего.

3. Термодинамическое изучение геохимических процессов показывает, что энергетика и кинетика фазовых систем являются определяющими не только при образовании высокотемпературных минералов, но и низкотемпературных, характерных для зоны гипергенеза и осадочной оболочки. Развитие научных исследований применительно к энергетике процессов выветривания представляет большой научный и практический интерес.

4. Заслуживает особого внимания изучение вопросов, связанных с образованием более или менее моногенных в геохимическом отношении остаточных и аккумулятивных продуктов выветривания — залежей чистого каолинита, монтмориллонита, боксита, солей и т. п. Для этого необходимо значительно расширить исследования в области диализа, изучение процессов геохимической дифференциации в зависимости от ряда факторов.

5. Совершенно неразработанными являются вопросы о роли отдельных минералогических, химических и биологических компонентов не столько как непосредственных участников геохимических процессов выветривания, сколько как геохимических катализаторов. Успехи химии в области катализа позволяют думать, что и в геохимических процессах многие минералы и растворы участвуют как активные катализаторы. Развитие работ в этой области может открыть очень большие возможности в области регулирования геохимических процессов, особенно в связи с выветриванием пород и изменением их химико-минералогического состава.

6. Методы изотопной геохимии пока мало применяются к изучению продуктов выветривания магматических, метаморфических и осадочных минералов. Более широкое использование указанных методов может быть весьма полезным для восстановления палеогеографических обстановок выветривания в разные историко-геологические эпохи развития земной коры и литофациальных корреляций.

7. Выделенные нами группы продуктов выветривания представляют пока исходный вариант в классификационной схеме многообразных осадочных образований. Дальнейшая разработка этого вопроса представляет большой практический и научный интерес.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ОСАДОЧНОГО ЛИТОГЕНЕЗА И ИХ ИНДИКАЦИЯ

### БИОСФЕРА И ЕЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Биосфера — специфическая геосфера земной коры, в которой в грандиозных масштабах протекает биологическая и биогеохимическая деятельность живых организмов. При участии этих организмов формируются биогеоценозы (комплекс живых и косных компонентов природы), биогеосфера (оболочка концентрации живого вещества планеты), экосистемы (среда обитания сообществ живых существ), почвенный покров и многообразные биогенные породы. Основные структурные компоненты биосферы показаны на рис. 17.

Совокупность процессов гипергенеза и осадочного литогенеза, протекающих при участии живых организмов, назовем биогенезом и будем пользоваться этим термином в указанном значении.

Начиная с биогенного периода развития земной коры, т. е. в течение последних 3—3,5 млрд. лет, живое вещество является важнейшим фактором геологической истории нашей планеты. При его участии совершается миграция атомов и создаются миллионы разнообразных соединений.

В. И. Вернадский, сделавший выдающийся вклад в биогеохимическое изучение, указывает, что в деятельности живых организмов, их дыхании и питании, смерти и разложении заложен великий планетарный процесс — миграция химических элементов в биосфере. Биогенную миграцию, взятую в целом, как один из самых грандиозных и самых характерных процессов биосферы он назвал основной чертой ее организованности. Планетарный эффект биогенной миграции определяется огромной массой живых веществ, постоянной сменой поколений организмов, интенсивностью биогенной миграции атомов в процессе жизнедеятельности организмов.

Согласно В. И. Вернадскому, биогеохимические функции биосферы следующие: 1) газовые (кислородно-углекислотная, углекислотная, озонная и перекись-водородная, азотная, угле-

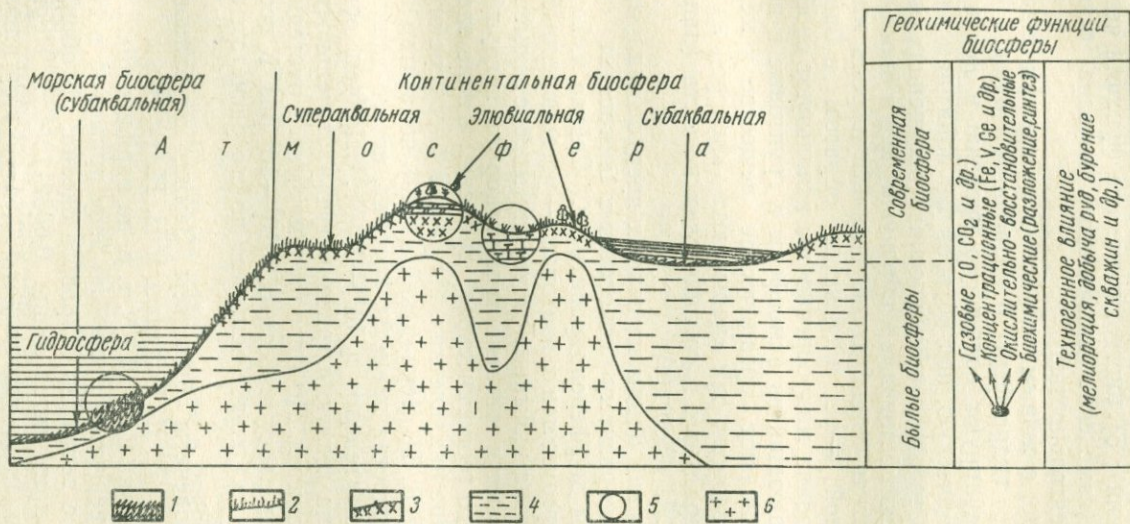


Рис. 17. Основные структурные компоненты биосферы:

1—морские биоценозные отложения; 2—биоценозы суши; 3—почвенный покров; 4—осадочные отложения; 5—экосистемы разных ландшафтов; 6—кристаллические породы

водородная, сероводородная); 2) концентрационные (организмы — концентраторы многих элементов); 3) окислительно-восстановительные (окисление серы, металлов, минералов, восстановление металлов); 4) биохимические (процессы разложения и гниения); 5) биогеохимические функции человеческого общества (изменение химического состава биосферы хозяйственной деятельностью).

Следовательно, с живым веществом во многом связан состав атмосферы, гидросферы и осадочных пород. Живые организмы аккумулируют солнечную энергию и перерабатывают ее в геохимическую, под которой мы понимаем энергию, заключенную не только в органических соединениях, но и во всех неорганических минералах, образующихся в биосфере.

Следует отметить большую энергетическую роль микроорганизмов в земной коре и главным образом в биосфере. В аэробных условиях микроорганизмы используют свободный кислород, поступающий из атмосферы в грунтовые и подземные воды, и окисляют органическое вещество и металлы. В анаэробных условиях они «добывают» кислород из содержащих его минеральных и органических веществ (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  и др.).

В. И. Вернадский одним из первых предположил, что живые организмы по-разному относятся к изотопным смесям, что они способны дифференцировать их. Сейчас избирательное отношение организмов к изотопам — установленный факт. Вернадский обратил внимание на то, что многие элементы непрерывно участвуют в жизненном круговороте, который длится в течение всего геологического времени. Такие элементы получили название циклических. Их роль в биосфере огромна.

В свое время В. И. Вернадский (1940) подсчитал общую массу живого вещества планеты, которая, по его данным, составляет приблизительно  $n \cdot 10^{13} - 10^{14}$  т. Причем основная часть ее падает на лесную и травянистую растительность и на морской фитопланктон. По Вернадскому, масса растений всей Земли превышает массу животных в  $10^4 - 10^5$  раз. К весу земной коры (до 16 км) живое вещество по его расчетам составляет около 0,01 %.

Новейшие подсчеты биомассы Земли, опубликованные Н. И. Базилевич, Л. Е. Родиным и Н. Н. Розовым (1971), дают цифры порядка  $2,42 \cdot 10^{12}$  \*, т. е. на порядок ниже. По их данным, живое вещество суши по весу примерно в 750 раз превышает живое вещество Мирового океана. В общей биомассе на океан приходится лишь  $0,0032 \cdot 10^{12}$  т. Первичная продукция всей планеты составляет  $232,54 \cdot 10^9$  т органического

---

\*) По подсчетам В. А. Ковды суммарная биомасса всей суши составляет величины порядка  $3 \cdot 10^{12}$  и не больше, чем  $1 \cdot 10^{13}$  т.

вещества, в том числе на долю наземных растительных сообществ приходится около 74%.

Суммарная годовичная продукция фитомассы Земли оценивается авторами в  $171,54 \cdot 10^9$  т, в которой основная доля (около 60%) приходится на тропический пояс, где только почвенно-растительные формации гумидных областей производят  $77,32 \cdot 10^9$  т, или 45% от продукции всей суши. Второе

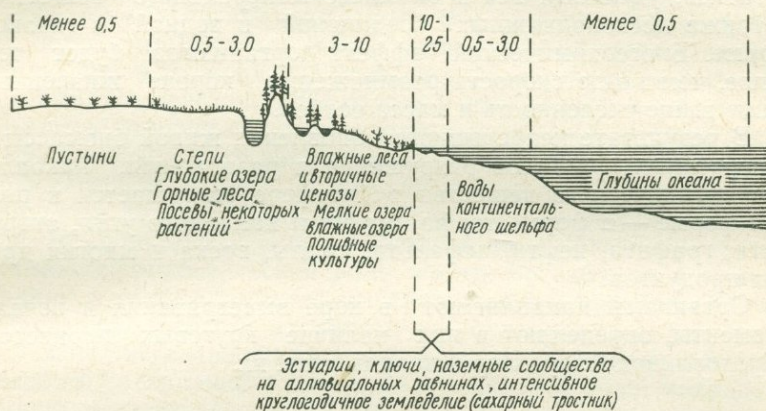


Рис. 18. Мировое распределение продуктивности в основных экосистемах в граммах вещества за сутки (по Е. Одум)

место занимает субтропический пояс (около 20%). Минимальную годовичную продукцию дает полярный пояс  $1 \cdot 10^9$  т (менее 1%). Как правильно отмечают авторы, выявленная закономерность годичной продукции и запасы фитомассы суши вполне согласуются с периодическим законом географической зональности. Максимум растительной продукции приходится на пояс, где наиболее активно протекают физико-географические процессы на поверхности земной коры. В накоплении биомассы участвуют: растительное вещество (фитобиомасса), вещество животных, включая насекомых (зообиомасса), вещество микроорганизмов (бактерий, грибов), обитающих в почве (микробиомасса). При этом совершаются многообразные и сложные процессы разрушения и преобразования органического вещества — разложение, гниение, минерализация, образование гумусовых и других органических кислот. В состав образующейся биомассы входят белки (в том числе ферменты, нуклеиновые кислоты, углеводы, липиды, минеральные и другие вещества).

Количественные масштабы биологической продуктивности живых организмов различны в зависимости от численности видов организмов (автотрофных, гетеротрофных), скорости

размножения, продолжительности жизни, фотосинтеза, географической зональности и высокой поясности, других условий и факторов (рис. 18).

В образовании биомассы и ее накоплении большую роль играют суммарная годовая продуктивность биоценозов, емкость (объем) биологического круговорота, скорость разложения и минерализация поступающих в опад растительных остатков, удельный вес в биомассе минерального вещества, а также легкоподвижных соединений в водной и газовой форме. Биогеохимический эффект организмов будет тем выше, чем выше скорость размножения, короче жизненный цикл, выше численность и масса особей.

В результате непрерывного обновления живой биомассы и гипергенных процессов разрушения и разложения, накопление органического вещества в биосфере совершается в разной форме — в форме торфа, бурого и каменного угля, антрацита, графита, нефти, асфальта, смолы, воска и многих других продуктов.

Организмы накапливают в коре выветривания и почвах элементы, определяют в них наличие круговых процессов, обуславливают характер и направление их.

### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ОРГАНИЗМОВ В ОСАДОЧНЫХ ПРОЦЕССАХ

Учение о биохимической роли организмов в земной коре и биосфере помогает объяснить ряд интересных проблем современной геохимии, биогеохимии, биогеографии, образования почв и ландшафтов, распределения химических элементов в биосфере и др.\*)

С деятельностью организмов связывается не только образование биолитов (угля, нефти, торфа и т. п.), но и состав речных, озерных и морских вод, накопление солей в море и на суше, образование руд и многих продуктов литосферы, атмосферы и гидросферы. Организмы участвуют в рассеянии и концентрации редких химических элементов, в образовании клот и других соединений, разрушающих породы.

Роль организмов в геологических и геохимических процессах тем больше, чем быстрее и в более массовом количестве они размножаются. В. И. Вернадский указывает на максимальную скорость распространения некоторых бактерий на поверхности земного шара, равную скорости звука — 300—

---

\*) Крупный вклад в науку о биогеохимической роли организмов внесли В. Р. Вильямс, Я. В. Самойлов, А. П. Виноградов, В. М. Гольдшмидт, Б. Б. Полюнов, Я. В. Пейве, В. А. Ковда, В. В. Ковальский и др.

330 м/сек; среднюю скорость — 15—20 м/сек. Для трав скорость размножения и распространения составляет примерно 0,1—0,2 м/сек.

Если учесть, что живое вещество биосферы непрерывно обновляется, то становится ясным, что значение его как геологического и геохимического фактора миграции, накопления и круговорота химических элементов в природе исключительно велико. Между организмами и средой происходит непрерывный обмен химическими веществами, часть которых отдается организмам и во внешнюю среду и в то же время захватывается ими. Воздействие организмов и их продуктов жизнедеятельности на природу в ходе развития земной коры и биосферы постепенно все более и более возрастало. Ценный обзор биохимической роли растительности в круговороте минеральных веществ и формировании коры выветривания дан В. А. Ковдой (1956). Здесь имеется в виду краткая характеристика биогеохимической роли живых организмов в выветривании и седиментогенезе, в образовании и преобразовании вещества биосферы и литосферы.

В качестве главнейших процессов биогеохимической деятельности организмов в биосфере и связанной с ней миграции химических элементов и их соединений необходимо выделить разложение горных пород и минералов: накопление и минерализацию органических остатков; извлечение (из воды, воздуха, горной породы) отдельных элементов, их рассеяние и концентрацию. В этой связи следует напомнить слова В. И. Вернадского (1940), что «процесс выветривания горных пород есть биокосный процесс и к изучению этого процесса надо подходить биогеохимически».

В этих процессах участвует большой комплекс биологических факторов: корневая система растений, микроорганизмы почв и пород, органические кислоты, ферменты и другие органические соединения, образующиеся в результате разложения органического вещества и процессов синтеза.

Сейчас уже не будет преувеличением отводить одну из ведущих ролей в выветривании горных пород многообразному бактериальному миру. Хорошо изучена микробиологическая деятельность железобактерий, сульфатвосстанавливающих бактерий, тионовых серобактерий и др.

Л. Г. Баас Беккинг, И. Каплан и Д. Мур (1963) приводят следующие характеристики взаимной связи между рН и Eh среды и деятельностью бактерий и водорослей:

низкие рН, высокие Eh	— железобактерии
высокие рН, высокие Eh	— водоросли
высокие рН, средние Eh	— пурпурные бактерии

высокие до средних рН,  
низкие Eh

— зеленые бактерии, вос-  
становители сульфатов,  
гетеротрофные анаэроб-  
ные бактерии

низкие рН, средние Eh

— тиобактерии

Поселяясь на поверхности горных пород, бактерии вместе с грибами, водорослями и лишайниками разрушают их своими кислотами и способствуют началу процессов выветривания и почвообразования.

Особенно активную роль в выветривании и почвообразовании играют бактерии-нитрификаторы, бактерии-сульфуризаторы и железобактерии. Бактерии-нитрификаторы обладают способностью окислять аммиак в азотистую кислоту (нитриты), а последнюю в азотную (нитраты).

Процесс окисления аммиака в азотистую кислоту вызывается несколькими видами нитрозных бактерий. Бактерии же из рода *Nitrosobacter* способны окислять азотистую кислоту в азотную. Некоторые бактерии в анаэробных условиях вызывают процесс денитрификации — восстановления нитратов до нитритов (*Bact. mycoides*, *Bac. subtilis* и др.). Группа денитрифицирующих бактерий восстанавливает нитраты до молекулярного азота. Они же способны разлагать атмосферную углекислоту и усваивать углерод.

Группа тионовых бактерий способна окислять серу и ее соединения до серной кислоты и влиять на разрушение пород.

Микроорганизмы принимают участие не только в окислительных, но и в восстановительных процессах, в результате которых сульфаты восстанавливаются до  $H_2S$ .

Процессы дисульфуризации обуславливаются наличием сульфатов, органического вещества, анаэробной среды и десульфуризирующих бактерий. Местом концентрации десульфуризирующих бактерий являются озерные илы, богатые органическим веществом. Развитие бактерий протекает в анаэробных условиях.

Для озер с заметной продукцией органического вещества, по-видимому, достаточно одного летнего сезона для создания анаэробных условий, благоприятных для развития десульфуризирующих бактерий. Концентрация сероводорода в придонных слоях воды часто достигает больших величин. Большие количества сероводорода накапливаются в озерах в результате десульфуризации в поверхностном слое ила, откуда сероводород диффундирует в воду. Здесь он вновь подвергается окислению, либо химическому, либо биологическому. В сульфатных озерах окисление сероводорода идет особенно интенсивно в водной массе на границе распространения света, где соприкасаются нижележащие водные слои, содержащие серо-

водород, с вышележащими, обогащенными кислородом в результате деятельности пурпурных серобактерий *Claromatium*, *Thiocystis* и др.

Железобактерии окисляют закисные соли железа в окисные, некоторые из них обладают способностью окислять гели марганца.

Чисто химическое окисление железа, протекающее наряду с биохимическим, незначительно по сравнению с тем, которое вызывается деятельностью микроорганизмов.

Особенно большое значение приобретают микроорганизмы в стоячих водоемах или ручьях, где химическое окисление вследствие незначительной аэрации невелико. Окисление железа здесь идет интенсивно в результате деятельности железобактерий. Сидерофильные организмы играют решающую роль в водоемах, обогащенных  $\text{CO}_2$ , где химическое окисление большого значения не имеет, а количество железа, отлагаемого биогенным путем, достигает больших размеров.

Окисление закиси железа до окиси происходит внутри бактериальной клетки, в ее плазме. Весь процесс окисления можно разбить на несколько этапов; адсорбция закиси железа клетками, окисление ее, пропитывание и закрепление окиси железа организмами. Процесс окисления протекает при pH 5,5.

Осаждение железа из органических растворов возможно при окислении железных карбонатов  $\text{FeCO}_3$  в окислы железа в результате реакций железных бактерий, реакций их с растительными остатками, гидролиза, реакций со щелочами, а также в результате электролитического воздействия морской воды на окислы железа с образованием коллоидных комплексов его гидроокислов.

Железонакопляющие микроорганизмы принимают активное участие в образовании железных руд, как болотных, так и озерных.

Биогеохимические процессы в биосфере часто ведут к образованию водного фосфата закиси железа — вивианита. Значительные скопления его в виде тонкодисперсной массы — «синей болотной руды» встречаются в отложениях низинных торфяников, главным образом в березово-ольшаниковых осоковых торфах. Тонкопорошковатые выделения вивианита встречаются в глинах, богатых органическим веществом, в осадочных месторождениях железных руд и т. д.

Биохимические процессы в биосфере часто сопровождаются накоплением карбонатов марганца — родохрозита ( $\text{MnCO}_3$ ).

Наряду с бактериями важная роль в разрушении и минерализации органических веществ, а также в круговороте их в природе принадлежит низшим грибам. Особенно сильное

разрушающее действие на минералы оказывают пенициллы, обитающие в продуктах выветривания гранитов.

В результате деятельности микроорганизмов образуются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$ , соли азотной, серной, фосфорной и других кислот. При этом изменяется химический состав среды, выделяется энергия и повышается температура недр, вся геохимическая среда становится более активной. В геологическом аспекте времени роль микроорганизмов в геохимической энергетике и миграции вещества в земной коре представляется весьма значительной. Микроорганизмы «переработали» огромное количество органического и минерального вещества, освободили значительное количество кислорода, водорода, углерода, серы и других элементов для химических реакций, обогатили геохимическую среду различными кислотами, солями и газами, выделили при этом большое количество энергии, аккумулировавшейся в минералах и горных породах земной коры.

Химические элементы организмов. Благодаря работам В. И. Вернадского, А. П. Виноградова и многих других ученых в настоящее время изучен элементарный состав многих организмов, определены входящие в них макро- и микроэлементы, выяснена их роль в развитии и жизнедеятельности организмов. Установлено, что в состав организмов входит большое количество различных элементов, содержание которых колеблется в разных пределах. Главную массу живого вещества составляют те химические элементы, которые легко образуют газы и пары атмосферы или водорастворимые соединения главных ионов гидросферы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^-$ ).

Наибольшая доля в составе живого вещества организмов приходится (по А. П. Виноградову) на кислород (70%), углерод (18%) и водород (10%). Остальная масса представлена большим количеством элементов. Из них Si, Al, Fe, Ca, Ba, Mn, S, Sr, P содержатся в количестве 10—1,0%; N, Mg, K, Na, Cl, Zn, Br, I, V, Cu в количестве 1,0—0,1%.

Более 99% от общего веса элементов, встречающихся в организмах, относятся к циклическим по В. И. Вернадскому, т. е. участвующим в биогенном круговороте вещества. Особенно велика роль кислорода, углерода, азота, водорода, серы, фосфора, калия, кальция, железа. Общебиологическая и физиологическая роль отдельных элементов, особенно микроэлементов, трактуется различно.

Согласно Б. Б. Польнову (1948), химические элементы по степени участия их в составе организмов можно разделить на две группы: органогены и примеси. В числе органогенов им выделяются абсолютные органогены, без которых совершенно невозможно существование организмов (O, H, C, N, Mg, K,

P, S), и специальные органогены, необходимые для многих организмов, но необязательные для всех (Si, Ca, Na, Fe, Cl, F, S, Mn, Sr, B, Zn, Cu, Br, J).

В число абсолютных органогенов В. А. Ковда (1956) включает также J, B, Ca, Fe, Cu, Co, так как при отсутствии их растительные и животные организмы развиваются ненормально.

Группа биофилов, выделенная в геохимической классификации В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), т. е. тех элементов, которые обязательно входят в состав живого вещества и без которых развитие и существование организмов невозможно, включает следующие элементы: C, H, O, N, P, S, Cl, J (B), (Ca, Mg, K, Na), (V, Mn, Fe, Cu). (Элементы в скобках представлены в малых количествах).

К числу биофилов в настоящее время относят C, H, O, N, P, S, Cl, J, B, Cs, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Co, Se (В. А. Ковда, 1971).

Каждый биофил играет ту или иную роль в жизненных процессах растений и животных. Углерод и азот входят в структуру тканей; кальций, магний, кремний, фосфор, фтор участвуют в образовании скелетов и твердых составных частей организмов; натрий, калий, кальций, магний, хлор, углерод, фосфор действуют как электролиты и регуляторы при формировании клеток; железо, медь, марганец, цинк, йод, сера выполняют функции катализаторов при окислительно-восстановительных процессах; железо и магний участвуют также в строении хлорофилла и гемоглобина.

В настоящее время установлено, что живое вещество содержит до 70 элементов, в том числе редкие и рассеянные. В. А. Ковда (1956, 1971) отмечает, что в составе растительных организмов в сравнении с земной корой и литосферой содержится в среднем H — на 9,8, O — на 22,8%, N — в 30, C — в 180 раз; в животных организмах: H — на 10, O — на 18%; S, Cl — в 2—5,5, Pb — в 10, Na — в 132 и C — 180 раз больше.

В то же время многие элементы в растительных и животных организмах по сравнению с земной корой представлены в значительно меньших количествах, например, в растительности: Zn — на 17%; B, I, K, S — в 2—3 раза; Ca, Mg, Mn, Sr, Rb, Cu, As, Mo, Cd, Hg — в 10—90 раз; Se, Co, V, Li, Zr, Pb, Ni, Fe, Na, Al, Si — в 100—650 раз; F, Ti — в несколько тысяч раз. В составе животных организмов уменьшается содержание Ca — на 2%, Na, Mg, K, B — 10—50 раз; Fe, Mn, F, Cu, As — в 100—255 раз; Pb — в 1000 раз; Si, Al, Ti — в десятки тысяч раз.

Известны организмы — концентраторы лития, фтора, алюминия, кремния, фосфора, магния, серы, хлора, кальция, ва-

надия, марганца, железа, кобальта, меди, цинка, брома, йода, стронция, бария и других элементов.

Концентрация химических элементов организмами прежде всего связана с определенными физиологическими потребностями — образованием скелетов, белков, жиров, клетчатки и т. п.

С каждым годом биохимическая и геохимическая науки накапливают все новые и новые данные о роли макро- и особенно микроэлементов в жизненных процессах организмов (см. работы В. В. Ковальского с сотрудниками и др.). Поскольку около 75% биомассы продуцируется за счет фитомассы, растениям принадлежит ведущая роль в биогенном круговороте химических элементов в биосфере.

В настоящее время многочисленные исследования посвящены изучению основных закономерностей формирования химического состава растений. Интересные материалы по этому вопросу опубликованы в сборнике «Биохимия растений» (1969). В нем содержатся ценные сведения о минеральном составе растений, интенсивности биологического поглощения химических элементов растениями и влиянии на нее различных экологических и физиологических факторов; о формах нахождения химических элементов в растениях и др. А. Л. Ковалевский (редактор и автор ряда статей сборника) затрагивает очень важный вопрос о биогеохимических параметрах растений, к которым им отнесены: коэффициент биологического поглощения (КБП); относительное содержание химических элементов в однородных органах различных видов растений, произрастающих в сопоставимых условиях (ОСВР); относительное изменение содержаний химических элементов во времени (ОИС) и относительное содержание подвижных форм химических элементов в растениях (СПФР). Для отдельных коррелянтов приводятся количественные характеристики, которые позволяют судить об интенсивности поглощения растениями химических элементов и различать растения-концентраторы, растения-деконцентраторы, растения — слабые концентраторы, растения — мощные концентраторы и т. п.

Мы здесь кратко охарактеризуем некоторые вопросы, касающиеся индикаторных признаков растений в связи с их реакцией на химические элементы.

Б. В. Виноградов (1964) разделяет индикаторные признаки растительности на четыре группы: флористические, морфологические, фитоценотические, физиологические. К флористическим признакам относится приуроченность ряда характерных видов и разновидностей растений к определенным горным породам. Так, в районе повышенного содержания цинка распространена галмейная флора — *Viola calaminaria*, *Thlas-*

Физиологические и морфологические изменения растений,  
обусловленные токсичностью металлов (Саппо, 1960)

Элемент	Действие
Алюминий	Короткие шишковатые корни, покоробленные листья; пятнистость
Бор	Темная листва; при высокой концентрации бора более старые листья покороблены по краям; задержанные в росте, деформированные, укороченные междоузлия; ползучие формы; сильное опущение; усиленное галлообразование *)
Хром	Желтые листья с зелеными прожилками
Кобальт	Белые омертвевшие пятна на листьях
Медь	Омертвевшие пятна на кончиках нижних листьев; багровые стебли; хлорозные листья с зелеными прожилками; задержанные в росте корни; у некоторых видов ползучие бесплодные формы
Железо	Задержанные в росте верхушки, утолщенные корни; у водорослей—образование сильно увеличенных клеток в результате нарушения их деления
Марганец	Задержка в росте, желто-оранжевая окраска
Ни кель	Белые омертвевшие пятна на листьях; бесплодные бесплодные формы
Уран	Аномальное число хромосом в ядре; плоды необычной формы; бесплодные бесплодные формы; собранные в розетку листья
Цинк	Хлорозные листья с зелеными прожилками; белые карликовые формы; омертвевшие пятна на кончиках листьев; задержанные в росте корни

\*) Галлы—патологические новообразования на некоторых частях растений.

*pi calaminaria Alsinererne* и др. В районах селеносодержащих пород отмечены *Astragalus prensii A. patersonii* и др. К кобальтофитам относятся *Crotalaria cobalticola Silene cobalticola*; купрофитам *Bücheria metallorum* и т. д. Есть растения-индикаторы мела, известняков, доломитов, серпентинов, гранитов, глин, песков.

Кроме положительной индикации, отмечается и отрицательная, когда некоторые широко распространенные виды не растут на определенных породах или участках.

Под морфологическими индикаторными признаками понимаются специфические формы растений, приуроченные к определенным горным породам, а также изменение в морфологическом строении растений (табл. 7). Сводку сведений по морфологическим изменениям растений как указателей горных пород дает И. Г. Несветайлова (1962). Она отмечает гигантизм на битуминозных почвах, на выветрелых угольных пластах при невысоких концентрациях бора, в зоне неболь-

шого радиоактивного излучения урана и тория. Карликовость наблюдается на серпентинах, на никелевых месторождениях при высоких содержаниях бора, при сильной радиоактивности и на ртутных месторождениях. Угнетенность растительности помогла найти крупные месторождения железа в Бразилии. Там же кемберлитовые трубки приурочены к тропическому редколесью. Многие авторы отмечают мелкие изменения в строении растений под влиянием тех или иных элементов (цвет лепестков, форма цветков и т. д.) (Д. П. Малюга, 1963).

Под фитоценоотическими индикаторными признаками понимается различие во встречаемости, распределении и форме размещения растений на горных породах, под физиологическими — изменение концентрации тех или иных химических элементов в растении в зависимости от их содержания в почвах и породах, т. е. то, что обычно называют биогеохимической характеристикой растения.

Некоторые авторы биогеохимических работ измеряют глубину корневой системы растительности с тем, чтобы установить максимальную глубину, с которой они могут сигнализировать о месторождении. В то же время известно, что главное условие биогеохимической индикации часто отражает не только прямой контакт корневой системы с рудным телом, но и ее объем, т. е. массу породы, вступающей в контакт с корневыми волосками. Таким образом, в одних случаях растения являются прямыми индикаторами, т. е. непосредственно отражают наличие определенных элементов (Ni, Cu, Mn, Zn и др.) в питающей их среде (почве), в других — косвенными индикаторами, указывающими на связь с той или иной свитой пород или геологической формацией.

Прямые индикаторы могут быть универсальными, как например галмейные фиалка и ярутка для цинковых руд, астрагал для селеновых и урановых руд, каледониум для железа.

Повышенное содержание цинка и свинца в каштановой почве сказывается на форме крупнокоробочного мака (*Paraver macrostomum*), а анемона (*Pulsatilla patens*) может служить индикатором никелевых руд.

Важным критерием для суждения о концентрации тех или иных элементов в растениях является определение содержания их в золе растений. Часто содержание германия, меди, кобальта, никеля, свинца и других элементов в золе растений значительно выше, чем в почве и породе. В других случаях наблюдается одинаковое содержание элементов в растениях и питающих их почвах. А. Л. Ковалевский (1969) предложил следующую группировку химических элементов по величине их биологического поглощения (КБП): весьма интенсивного

поглощения — 30—300; интенсивного — 3—30; среднего — 0,3—3; слабого — 0,03—0,3; весьма слабого  $< 0,03$ .

По данным М. А. Глазовской (1960), в растительности Урала (в золе) концентрируется в десятки, сотни и даже тысячи раз больше бария, стронция, свинца, меди, цинка, в меньшей степени марганца и молибдена, чем в почве. Лишайниковая растительность горных тундр, зола лиственного спада тайги являются избирательными биогенными концентраторами кадмия и германия.

Мы здесь сформулируем основные положения, характеризующие закономерности концентрации химических элементов растениями.

1. В растениях содержание химических элементов определяется в основном содержанием их в почвах, формой нахождения в последних, гидроморфными условиями миграции, типами биоценозов, биологической продуктивностью фитомассы.

2. Большую роль при этом играют «биогенные» свойства элементов, т. е. являются ли они абсолютными или специальными органогенами (не обязательными для всех организмов).

3. Повышенные концентрации химических элементов в растениях наблюдаются: а) в вулканических районах, например, Се, В, F и др.; б) в районах распространения геохимических аномалий и месторождений меди, свинца, цинка и многих других; в) в бассейнах распространения залежей угля, торфа, нефтей, горючих сланцев, известняков, фосфоритов и др.

4. Концентрация в растениях микроэлементов зависит от физиологической потребности в отдельных микроэлементах; форм нахождения их в минералах и породах; от водной подвижности минеральных соединений.

5. Избыточное или недостаточное содержание макро- и микроэлементов в почвах и растениях определяет специфику биогеохимических провинций, изучение которых приобрело большое научное и практическое значение.

### ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ БИОГЕНЕЗА

До сих пор отсутствует геохимическая классификация продуктов биосферы и процессов биогенеза, хотя такая классификация крайне необходима как для научных, так и практических целей. Она должна охватывать первичное и вторичное биогенное вещество — продукты биогеохимической деятельности организмов и энергетических факторов обмена вещества в природе. Первичные продукты биогенеза образуются за счет автотрофных организмов (продуцентов) биосферы, способных фиксировать световую энергию и использовать в пищу простые неорганические вещества для создания сложных органических

веществ; вторичные продукты биогенеза создаются в результате деятельности гетеротрофных организмов, которые разлагают, перестраивают и используют сложные вещества, синтезированные автотрофными организмами.

Основой для геохимической классификации продуктов биогенеза могут быть названные в свое время В. И. Вернадским (1926) главные компоненты биосферы: живое вещество; биогенное вещество (органические и органо-минеральные продукты); биокосное вещество, созданное живыми организмами вместе с неживой природой.

Настанет время, когда геохимическая классификация биогенного вещества появится и будет служить важным свидетельством успеха органической геохимии. В настоящее время следует идти пока по пути исканий в этой области. В частности, нам представляется, что в качестве начального шага будет весьма плодотворным выделить среди продуктов биогенеза следующие биогеохимические группы: 1) продукты биомассы растительных и животных биоценозов различных экосистем; 2) органические соединения биосинтеза (углеводы, белки, липиды и другие биохимические продукты); 3) органогенные породы биолитов и 4) биокосные образования (почвы, минералы, газы и др.).

1. П р о д у к т ы б и о ц е н о з о в. За миллиарды лет в результате эволюции растительные и животные биоценозы создали разнообразные живые организмы биосферы. Биоценозы исключительно многообразны как среди растительных, так и животных компонентов биосферы. Следовательно, весьма разнообразна и их биогеохимическая деятельность и участие в образовании биомассы. Через биоценозы совершается биогенный круговорот элементов в биосфере и накопление органического и органогенного вещества различного геохимического состава. Лучше всего изучены лесные и травяные, а также культурные биоценозы. Недостаточно изучен весьма богатый микробный мир биоценозов. Среди отдельных компонентов биоценозов главную роль играют автотрофные зеленые растения, дающие основную массу живого вещества и занимающие узловое положение во всей системе биоценозов. Элементарные функциональные единицы биоценоза представлены популяциями, связанными друг с другом видами и системами. Поэтому знание законов жизни популяций, их функционального единства, а также видов доминантов, образующих экологическую систему, является исходным звеном в изучении роли отдельных компонентов в образовании биомассы живого вещества и отдельных компонентов последнего.

Важнейшим направлением в изучении биоценозов является биогеоценологическое, основы которого заложены В. В. Докучаевым, В. И. Вернадским и В. Н. Сукачевым. В. Н. Сукачеву

(1949) принадлежит определение биогеоценоза как совокупности на известном протяжении земной поверхности однородных природных явлений (атмосферы, горной породы, растительности, животного мира и мира микроорганизмов, почвы и гидрологических условий), которая характеризуется спецификой взаимодействия этих слагающих ее компонентов и определенным типом обмена вещества и энергии между собой и другими

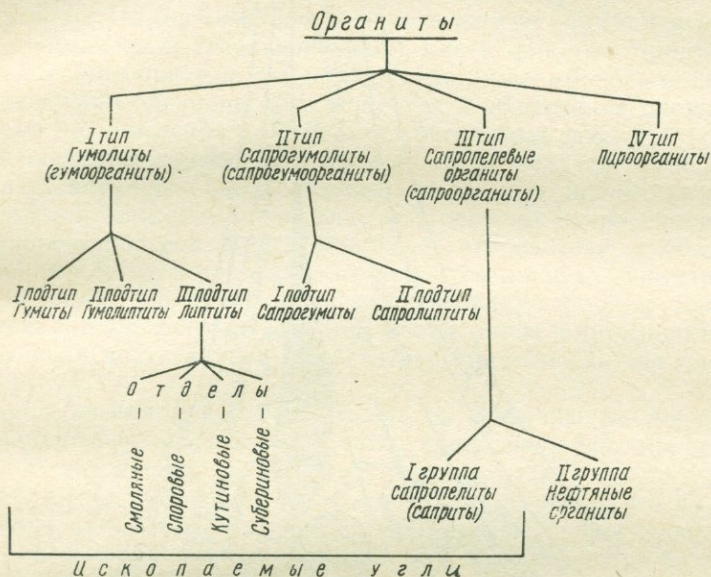


Рис. 19. Разделение органинтов по исходному материалу и условиям его накопления и fossilization (по В. М. Муратову)

явлениями природы. В биогеоценозе объединяются одновременно биоценоз и биотоп, которые выступают в нем в качестве элементарной биогеохимической единицы биосферы. Следовательно, биогеоценоз представляет собой составную часть всякого географического ландшафта и его сложную материальную структуру. Для изучения биомассы живого вещества необходимо знать популяционную структуру биоценозов, законы их самоорганизации и развития трофических (пищевых) связей и обменных процессов, от которых зависит первичная и вторичная биогеохимическая продуктивность биосферы. Отмершие остатки растительных и животных организмов через различные стадии преобразования — гниения, разложения, углефикацию и другие — образуют разнообразные органические продукты биосферы.

2. Органические продукты биосинтеза. К ним мы относим все сложные и многообразные по составу и спосо-



бу образования органические продукты, выделяемые современной биохимией: белки, углеводы, липиды, пигменты, лигнин и их многочисленные производные. Понимание биохимических процессов образования продуктов биосинтеза очень важно для объяснения ряда биогеохимических явлений, в частности, связанных с преобразованием органического вещества в земной коре, его взаимодействием с литогенным и гидрогенным веществом и др. На биохимической основе можно приблизиться к биогеохимической (геохимической) классификации продуктов органического синтеза, что необходимо для глубокого понимания геохимии органического вещества и объяснения сложного состава органических компонентов биолитных пород.

В последнее время в биологии широко ведутся исследования в области изучения молекулярной природы живого вещества, синтеза биополимерных способов регулирования биосинтетических процессов, микробиологического синтеза; в области изучения клетки и основных компонентов живых существ, их организации, структуры и взаимодействия; строения белков, полисахаридов, ферментативного биокатализа и др. Значительные успехи достигнуты в области изучения биосинтеза хлорофилла.

Биогеохимия должна использовать современные достижения биологической науки для объяснения вопросов, представляющих для нее первостепенный интерес.

3. **Органогенные породы — биолиты.** Эта группа является наиболее представительной с точки зрения образования биогенных отложений седиментогенеза. Имеются в виду скопления угля, нефти, газов, битумов и различных органогенных пород, известных под названием биолитов (органитов). Биолиты классифицируют на каустобиолиты угольного и нефтяного ряда и акаустобиолиты — горные породы, образовавшиеся при участии организмов (известняки, кремнистые породы и др.). Многие минералы, не входящие в состав биолитов, своим происхождением также обязаны организмам или органическим соединениям (рис. 19—20).

4. **Биокосные образования.** К ним относятся почвы, минералы, атмосферные газы, природные воды. Состав их и природные особенности в большей или меньшей степени связаны с биогеохимической деятельностью организмов и геохимическими функциями биосферы (о чем говорилось выше).

### **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

Геохимическое изучение ископаемого органического вещества осадочных пород с каждым годом приобретает все большее и большее значение. Изучаются не только органогенные

породы, с которыми связаны месторождения углей, нефти и других биолитов, но и органическое вещество, находящееся в рассеянном состоянии в породах, почвах, природных водах, способы его образования, условия миграции и преобразования.

Как указывает Э. Дегенс (1967), осадочное вещество, образованное и отложенное на протяжении последних 3—4 млрд. лет, составляет слой осадков мощностью до 1000 м. Примерно 2% этого слоя, т. е. около 20 м, приходится на органическое вещество, в том числе уголь составляет около 5 см, нефть — немного более 1 мм, остальная часть падает на органическое вещество, рассеянное в осадочных породах. Из них подавляющая масса рассеянного вещества сосредоточена в глинистых породах и известняках. Надо полагать, что эти цифры несколько занижены как для общей массы осадочных отложений, так и для органического вещества, но для сопоставления они приемлемы, так как показывают соотношения между органическим веществом, представленным в биолитах, и рассеянным в осадочных породах.

В настоящее время из осадочных пород, почв и природных вод выделено более 500 органических соединений (в них не входят органические вещества, получаемые из угольных смол и нефтей). Ими, вероятно, не исчерпываются органические соединения земной коры.

Чем менее устойчивы химические соединения органического вещества, тем они более подвижны в биосфере. Так, углеводы и органические кислоты хорошо растворимы в воде и довольно легко вымываются из растительных остатков при их разрушении; смолы, жиры, дубильные вещества, масла, воск менее растворимы в воде и более устойчивы к воздействию на них микроорганизмов. В разной первичной и вторичной форме они сохраняются в осадочных породах и участвуют в процессах литогенеза.

В осадочной геохимии изучение органических компонентов горных пород имеет весьма важное значение для решения ряда задач. Прежде всего необходимо знать, какие изменения претерпевает органический детрит, захороненный в глубинах земной коры, как протекают процессы его разложения при различных термодинамических условиях глубин земной коры, термической устойчивости первичных биогенных веществ после отмирания организмов и т. д.

В настоящее время изучены такие сложные продукты, как углеводороды, жирные кислоты и другие высокомолекулярные соединения, входящие в состав нефтей, углей, асфальтов и других органических пород, но пока еще мало известно о механизме процессов их образования и преобразования при различных давлениях, температурах, химических параметрах геологической среды и т. п. (рис. 21).

Многие вопросы образования и преобразования органического вещества осадочных пород, биолитов и почв рассмотрены в работах А. Трейбса (Triebbs, 1936), Ф. Х. Абельсона (Abelson, 1959, 1961), Э. Т. Дегенса (1967), Э. Т. Дегенса с соавторами (1961, 1967), Дж. М. Ханта (Hunt, 1962), Дж. Р. Валентайна (Valentyne 1954, 1964), Н. Б. Вассоевича (1953—1971), С. М. Манской, Т. В. Дроздовой (1964), М. М. Кононовой (1955, 1963) и др.

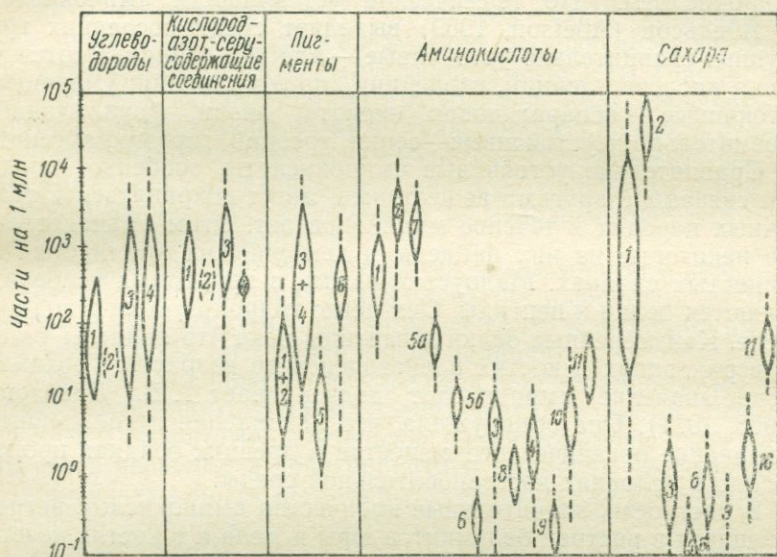


Рис. 21. Средние данные о распределении углеводов, кислород-, азот-, серусодержащих соединений, пигментов, аминокислот и сахаров в различных геологических образованиях:

1—современные осадки, 2—почвы, 3—глинистые породы, 4—известняк, 5а—уголь третичного возраста, 5б—уголь палеозойского возраста, 6—нефть, 7—торф, 8—роговик (кремнистый сланец), 9—поверхностные воды (речные, озерные, морские), 10—нефтяные рассолы, 11—метеориты (хондриты)

Геохимические аспекты органического вещества осадочных пород начинают разрабатываться лишь в последнее время и пока ограничиваются сравнительно небольшим количеством публикаций.

На основе биохимической классификации основных типов структурных соединений всех живых организмов Э. Дегенс (1967) выделяет следующие группы органических компонентов осадочных пород, представляющих геохимический интерес: 1) аминокислоты, 2) углеводы, 3) липиды, изопреноиды и стероиды, 4) гетероциклические соединения, 5) фенолы, хиноны и гуминовые соединения, 6) углеводороды, 7) асфальты.

Характеристика указанных групп органических компонентов осадочных пород дается нами с учетом работ ряда советских авторов по этим вопросам. Недостатком указанной классификации является то, что в ней объединены вещества, которые находятся как в живых организмах, так и в горных породах. Геохимическое значение этих групп неравнозначно.

**Аминосоединения** — свободные аминокислоты, пептиды, белки, различные небелковые полимеры, содержащие аминокислоты. По термической устойчивости аминокислот Ф. Абельсон (Abelson, 1959) выделяет среди последних три группы: сравнительно устойчивые — аланин, глицин, глутаминовая кислота, лейцин, изолейцин, пролин, валин; умеренно устойчивые — аспарагиновая кислота, лизин, фенилаланин; сравнительно неустойчивые — серин, треонин, тирозин, аргенин.

Сравнительно устойчивые аминокислоты, особенно когда они связаны с другими веществами, могут сохраняться в осадочных породах в течение миллионов лет. Этим объясняется, что некоторые из них найдены в кембрийских кремнистых и глинистых сланцах. Малоустойчивыми в природных условиях являются белки и пептиды. Они легко гидролизуются в водной среде. Неизменные белки и пептиды пока что найдены только в раковинах и костях плейстоценового возраста. Геохимическое значение аминокислот подчеркивает Т. В. Дроздова (1968, 1971). Она обнаружила, что накопление и дальнейшее сохранение органического вещества в древних осадках происходило в условиях восстановительной среды.

В частности, значительные количества аминокислот, встречающиеся в рострах белеминтов юры и мела и в костях позвоночных разного геологического возраста, связаны с восстановительными условиями их захоронения и диагенеза осадочных пород. В аэробных условиях происходит разрушение органического вещества.

Аминокислоты в четвертичных озерных отложениях Америки изучал Ф. Суэйн (1968). Им установлено, что суммарное количество протениновых аминокислот, сахаров и хлориноидных пигментов увеличивается в периоды усиленной аккумуляции органогенных осадков. Содержание и состав аминокислот зависит от фациальных условий. Например, на одном из изученных Ф. Суэйном разрезов отложений озерного водоема содержание аминокислот в торфе снижается вдвое по сравнению с залегающей ниже гиттией.

Аминокислоты реагируют на щелочность среды. Например, щелочные условия среды способствуют разрушению основных аминокислот (деаминации) анаэробными бактериями. Кислые и нейтральные аминокислоты в щелочных условиях имеют тенденцию к образованию устойчивых солей и в значительной степени защищены от разрушения.

Часть аминокислот унаследована от водных растений, населяющих водоемы. Вместе с тем некоторые аминокислоты (глицин, аланин и др.) образуются из других аминокислот в процессе диагенеза.

Ф. Суэйн (1968) отмечает, что проблема распределения аминокислот по разрезу осложняется возможностью миграции их после формирования отложений. На их состав влияет также деятельность грунтовых вод.

Л. Я. Кизильштейн и Л. Е. Минаева (1971) установили в каменных углях Донбасса следующие аминокислоты: гистидин, аргинин, аспарагиновую и глутаминовую кислоты, глицин, аланин, пролин, валин, лейцин и изолейцин. Как отмечают эти авторы, состав аминокислот в углях Донбасса заметно отличается от одновозрастных углей Рурского бассейна, что, вероятно, указывает на различие исходного растительного вещества. Все это делает затруднительным их использование для стратиграфической корреляции.

Содержание аминокислот в рассеянном пирите и конкрециях из этого же горизонта углей оказалось в среднем в 2—3 раза более высоким. Была обнаружена та же ассоциация аминокислот и, кроме того, лизин и фенилаланин.

Наличие аминокислот в сульфидах является надежным критерием биогенного происхождения последних, кроме того, они являются объектами, длительное время сохраняющими органическое вещество в благоприятных условиях консервации. Аминокислоты могут быть использованы также как геотермические индикаторы.

Как установили Дегенс и Хант (Degens and Hunt, 1964), на различном расстоянии от дайки в меловой формации Пиерс происходит изменение спектра аминокислот в окружающей породе. Например, близ дайки кислые аминокислоты практически исчезают, содержание промина изменяется мало, а количество некоторых из них даже возрастает (мочевина).

Таким образом, аминокислоты как геохимические индикаторы могут быть широко использованы при изучении эволюции органического вещества в геологической истории в качестве критерия палеотемператур и геохимической индикации различных фациальных обстановок.

Углеводы — полиоксисоединения, многие из которых содержат альдегидные или кетонные группы или образуют такие группы в результате гидролиза. Из углеводов состоит большая часть растительных и животных остатков в горных породах, особенно на ранних стадиях погребения. Значительная часть углеводов в осадочных породах находится в форме полимеризованных сахаров и заметное количество — в виде целлюлозы (Абельсон, 1961). Сахара являются основными компонентами углеводов. В составе сахаров выделены глюко-

за, фруктоза, галактоза, арабиноза, рибоза, кселола, сахароза, мальтоза, пентоза, гексоза и другие углеводы, составляющие большую часть растительных и животных остатков. Они встречаются в осадках, почвах и природных водах в свободной или связанной форме. В свободном состоянии встречаются олигосахариды — рафиноза, сахароза, мальтоза и практически все обычные моносахариды (простые сахара). Наличие их в больших количествах обнаружено в современных осадках и в водах озер и морей.

В древних осадочных отложениях обнаруживаются лишь следы свободных сахаров. Более устойчивы связанные сахара. Э. Дегенс (Degens, 1967) указывает на три возможные геохимические группы связанных сахаров, которые могут присутствовать в осадочных отложениях: первичные растительные или животные полисахариды; адсорбированные мономеры, образованные в процессе диагенеза конденсированные соединения.

Наиболее распространенным полисахаридом в осадочных породах является целлюлоза. Различные представители углеводов выделены из осадочных пород, особенно глинистых современного и древнего возраста (больше всего из третичных отложений). Восстановительные условия более благоприятствуют образованию устойчивых углеводов, чем окислительные, где свободные сахара быстро разрушаются микроорганизмами. Производными сахаров являются уоновые кислоты и аминосакхара. Среди аминосакхаров в природе преобладает гликозамин, галактозамин и полимер аминосакхаров — хитин. В геохимическом аспекте наибольший интерес представляет хитин, который образует часть довольно сложных биохимических систем, в которые входят белки, фосфаты, карбонаты и другие органические вещества. Существуют хитино-белковые комплексы. Вещества типа хитина обнаруживаются не только в современных, но и древних осадочных породах.

Липиды, изопреноиды и стероиды. Основные функциональные группы их — гидроксилы (типа углеводов) и карбоксилы (типа аминокислот). Наиболее распространенными представителями липидов являются жиры (сложные эфиры глицерина). При гидролизе их образуются насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Липидными веществами являются воски. Изопреноиды или терпеновые углеводороды образуются в качестве производных изопренов. Многие терпены встречаются в тканях растений. С ними связаны выделения эфирных масел и образование каротиноидной пигментации. Стероиды играют очень важную биохимическую и физиологическую роль.

В настоящее время имеются данные по содержанию жирных кислот в почвах, торфах, восках, нефти, морской и озерной воде, ископаемых рассолах, в осадочных породах (Дегенс,

1967; Абельсон с соавторами, 1967; Соорег, 1962). Ископаемые воски известны в торфяных, угольных и нефтеносных отложениях. Меньше изучены они в осадочных отложениях. Главными составными компонентами восков являются алифатические стероиды и спирты.

Каротиноиды изучались в морских и континентальных осадочных отложениях. В морских осадках их содержание достигает 0,08% от органического углерода, что является достаточно высоким (Schwendinger, Erdman, 1963). Э. Дегенс (1967), характеризуя геохимические данные об ископаемых липидах, изопреноидах и стероидах, указывает, что они очень ограничены и недостаточны, чтобы судить об устойчивости этой группы органических соединений в разных фациальных условиях осадочных пород и об изменениях, происходящих с ними в осадках.

Гетероциклические соединения. К ним относятся органические вещества, молекулы которых содержат кольцевую — циклическую группировку атомов. Наиболее важные из гетероатомов — углерод, азот, кислород, сера; в ряде соединений — фосфор, кремний, галогены. В геохимическом отношении (по мнению Дегенса, 1965) наиболее важны пяти- и шестичисленные циклы. Из гетероциклических соединений, распространенных в осадочных породах, каменном угле, смолах, нефтях, следует назвать пиррол и индол, содержащие в системе колец NH, фуран и бензофуран (O), тиофен (S), пиридин, пиридиин (N) и др. К гетероциклическим соединениям принадлежат многие витамины (В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub> и др.). Производными этих соединений являются порфирины, главные представители которых хлорофилл и гемин.

Большой вклад в геохимические изучения порфиринов внесли А. Трайбс (Treibs, 1934, 1935, 1936), М. Блюмер (Blumer, 1950, 1956), Н. Даннинг с соавторами (Dunning, 1954) и др.

Установлено, что с некоторыми металлами (ванадием, никелем и др.) порфирины образуют устойчивые комплексы. Последние особенно характерны для органических компонентов нефтей, асфальтов, битумов, битуминозных сланцев. Наиболее древние порфирины установлены в горючих сланцах кембрийского возраста (Абельсон, 1961). Обнаружено также, что в современных осадках отсутствуют порфириновые комплексы и, напротив, содержатся хлориновые соединения (Дегенс, 1967), поэтому очень важной задачей является выяснение механизма образования металлопорфириновых комплексов на различных стадиях биогенеза и литогенеза.

Фенолы, хиноны и родственные им вещества. В этой группе широко представлены продукты ароматических соединений, играющих большую роль в биологических системах: фенолы (кислородные ароматические соединения), фенолокисло-

ты, эфиры, хиноны — продукты окисления двухатомных фенолов и др. Лигнины, дубильные вещества, аминокислоты являются основными источниками образования хинонов и кислородных ароматических соединений, которые в свою очередь в результате биогеохимических изменений и сложных превращений образуют гуминовые и фульвокислоты и другие гумусовые вещества (ульмин, гумин, кероген и др.).

Геохимическое значение этой группы продуктов исключительно велико в связи с широким участием их в выветривании, почвообразовании, образовании минералоорганических комплексов, миграции химических элементов в биосфере и т. п. Гуминовые и фульвокислоты (креновая, апокреновая) являются главными компонентами гумуса почв. Они составляют около 70% от общего количества гумусового вещества. Другие важные компоненты гумуса представлены гиметомелановой кислотой, гумином и ульмином. Они связаны между собой рядом переходных соединений и некоторые из них, например гиметомелановая кислота, рассматриваются как гуминовая, способная растворяться в спирте, а гумины и ульмины — как гуминовые кислоты, находящиеся в тесной связи с минеральной частью почвы и утратившие способность к растворению (М. М. Кононова, 1963).

В структурном отношении гуминовые кислоты содержат в своей основе конденсированные ароматические кольца с функциональными группами — карбоксильной, гидроксильной, карбонильной, метаксильной, а также группами  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$  и др. Гуминовые кислоты возникают в результате синтеза фенолов, хинонов и аminosоединений; другие компоненты — сахара и гетероциклические соединения играют меньшую роль в их образовании (рис. 22). В элементарном составе гуминовых кислот содержится углерода и азота больше, а кислорода и водорода меньше, чем в фульвокислотах (рис. 23). Гуминовые кислоты нерастворимы в воде, фульвокислоты растворяются в воде, что определяет их весьма активное участие в разложении минералов. Вступая в реакции взаимодействия, гуминовые и особенно фульвокислоты способны образовывать с поливалентными металлами комплексные соединения. Гуминовые кислоты дают подвижные комплексы преимущественно с железом; фульвокислоты с железом и алюминием типа хелатов. Механизм связи между гуминовыми кислотами и минеральным веществом, особенно его кристаллической структурой, изучен пока недостаточно. Возможно, при этом происходит внедрение гумусовых веществ в межплоскостное пространство кристаллической решетки, что усиливает обменные реакции катионов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  (Антипов-Каратаев и др., 1949). Возможно, связующим звеном между гумусовым веществом и кристаллической решеткой минералов служат мостики из полутораокисей (комп-

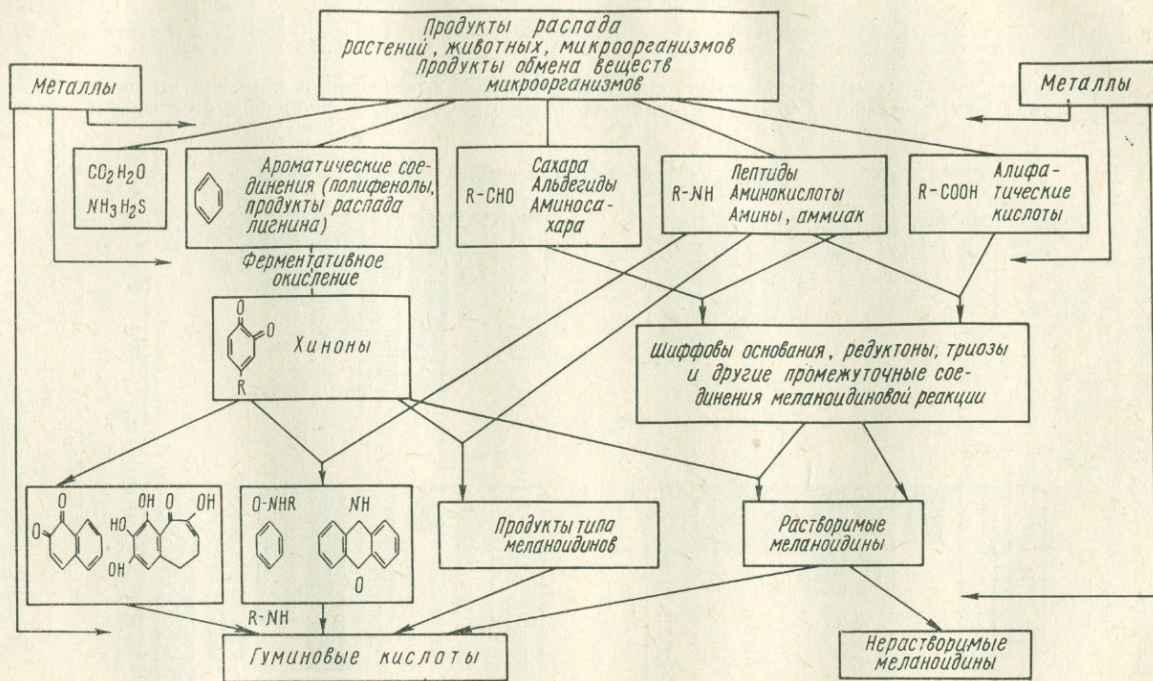


Рис. 22. Пути образования гуминовых кислот

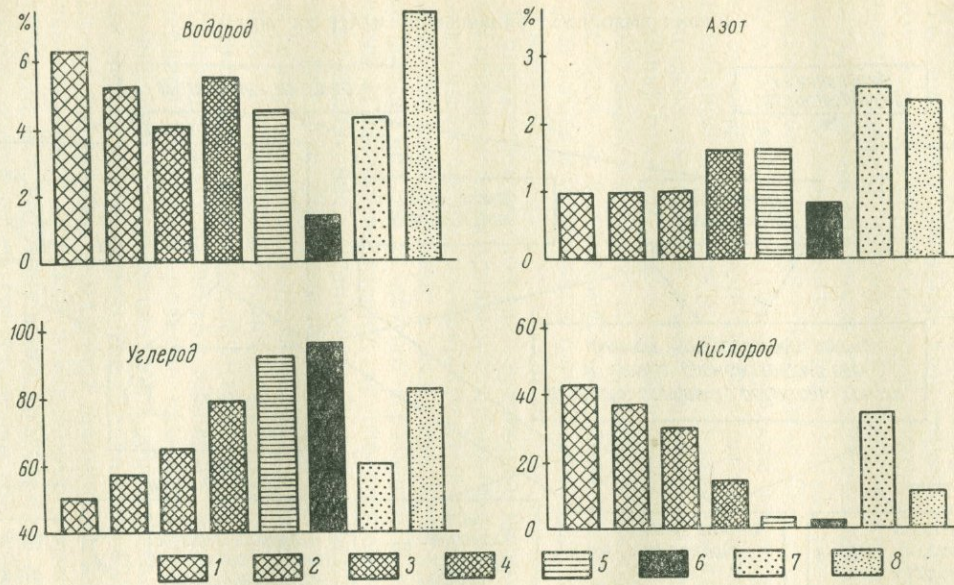


Рис. 23. Содержание углерода, кислорода, водорода и азота в различных углях, гуминовых кислотах и дисперсных органических компонентах пород (Э. Т. Дегенс, 1967):

1—древесина; 2—торф; 3—лигнит; 4—каменный уголь низкого класса; 5—каменный уголь высокого класса; 6—антрацит; 7—почвенная гуминовая кислота; 8—органическое вещество в глинистой породе

лексов алюмо- и железогумусовых соединений), образующихся в результате обменных реакций (Л. Н. Александрова, 1960). Влияние органических кислот (в том числе гуминовых) на некоторые минералы и горные породы, изучалось многими авторами (И. Н. Антипов-Каратаев с сотрудниками, 1956, 1958; И. И. Гинзбург с сотрудниками, 1962 и др.).

Влияние гуминовых и фульвокислот на подвижность отдельных элементов и полуторных окислов в почвах детально освещено в работах М. М. Кононовой (1955, 1963), Л. Н. Александровой (1962), Н. В. Пономаревой (1949, 1964), И. В. Тюрина (1946) и др.

Изучение геохимической роли органического вещества в почвообразовании и выветривании представляет большой научный и практический интерес, так как позволяет глубоко понимать закономерности поведения и роль в этих процессах отдельных химических элементов и образование органического вещества в континентальных и морских осадках. Следует иметь в виду, что в некоторых осадках количество гуминовых кислот составляет более 50% всего органического вещества в породе. Эти кислоты являются наиболее вероятным источником сохранившегося органического вещества в древних осадочных породах.

Акира Отцуки и Такахиза Ханья (Akira Otsuki and Takahisa Hanua, 1967) на основании изучения инфракрасных спектров гуминовых кислот в современных озерных отложениях озера Харуна в центральной Японии установили, что спектры гуминовых кислот из почв на берегу озера значительно отличаются от спектра кислот в донных осадках (пробы отбирали в пределах верхних 15 см). В то же время последние в значительной степени были похожи на гуминовые кислоты, выделенные из озерных организмов. (Изучалось 13 типов водных организмов, в том числе зеленые водоросли). Таким образом было установлено, что в данном водоеме нет значительного поступления органического вещества с потоками с берега.

Среди фенольных соединений большая роль в геохимических процессах принадлежит также лигнину (С. М. Манская и др., 1971).

Особенно отчетливо геохимическая роль лигнина может быть показана на примере образования органической части углей и лигнитов. По-видимому, он также принимает участие в образовании органического вещества шельфа и нефтеобразующих пород, так как лигнитовые структуры были обнаружены в высших бурых водорослях, а также в пылице и спорах различных видов растений. В процессе разрушения и преобразования органического вещества в лигните происходят процессы деполимеризации, частичный разрыв связей между отдельными мономерами, а также процессы вторичной конденсации. Эти

процессы развиваются в торфяной древесине, лигнитах разной степени углефикации, бурых и каменных углях. С лигнитом связана концентрация многих редких элементов (Ge, Ga, U, V), о чем будет сказано в этой же главе далее.

Углеводороды, асфальты и родственные им группы. Эта группа органических соединений занимает особое место среди продуктов биосферы. Наиболее яркими представителями их являются твердые и жидкие битумы угольного и нефтяного ряда (угля, торфа, горючих сланцев, нефти, озокерита, асфальтов и др.). Указанные продукты наиболее изучены с точки зрения их природного распространения и состава, особенно нефтяных битумов.

Углеводородные соединения являются господствующими соединениями битумов. Они представлены алканами, или иначе парафинами (метан, бутан, изобутан), циклоалканами (циклобутан, циклогексан), алкенами (этилен, пропилен, изобутилен), алкинами (этин, 2-бутин), аренами (бензол, толуол, нафталин, антрацен) и другими соединениями.

В настоящее время более двухсот различных соединений выделены из нефтей. Нефть и нефтеносные породы содержат значительное количество предельных углеводородов, образовавшихся в отдельные геологические периоды — от ордовика до современной эпохи. Установлено, что нефтяные битумы состоят из смеси метановых, нафтеных ароматических углеводородов, а также кислородных, сернистых и азотистых органических соединений. Углеводороды представлены в осадочной толще газообразными, жидкими и твердыми продуктами, что говорит о сложности и многообразии геохимических процессов.

Вместе с тем примечательно то, что углеводороды, содержащиеся в биогенных веществах, нефтях, осадочных образованиях и почвах, очень сходны. Рис. 24 показывает взаимосвязь между биохимическими компонентами органического вещества и компонентами нефти (по Н. Б. Вассоевич, 1970).

Асфальтовые и родственные им вещества (асфальтовые пиробитумы, асфальтиты, смолы и пр.) представляют собой главным образом высокомолекулярные соединения углерода, водорода, кислорода и в меньшей мере азота и серы.

Химический состав и структура различных асфальтовых веществ описаны в работах Пфейффера и Зааля (1940), Эрдмана (1961), Эрдмана и Ремзея (1961), Ханта (1963) и др.

В заключение характеристики органических компонентов осадочных пород отметим, что пока очень малочислены сведения о содержании их в древних породах земной коры. В докембрийских породах обнаруживается лишь значительное количество углерода и очень мало экстрагирующихся органических соединений. В этом отношении большой интерес представляют исследования, проведенные в последние годы А. В. Сидоренко

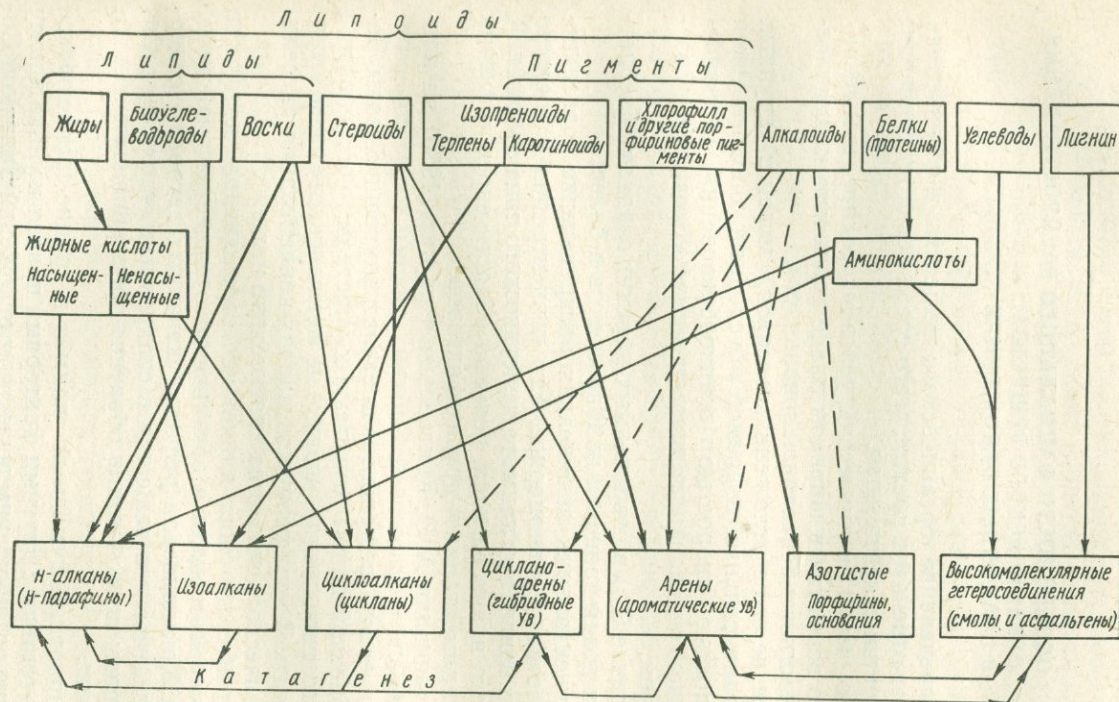


Рис. 24. Биохимические предшественники компонентов нефти. Биохимические вещества (верхний ряд) расположены примерно в порядке убывания их значения для нефтеобразования, нижний ряд — компонент нефти. В основу положена геохимическая схема, составленная А. А. Карцевым (1969), а также материалы Б. Дж. Мэра, Э. Т. Дегенса, Х. М. Смита и др.

и С. А. Сидоренко (1970), по распределению свободного тонкодисперсного углеродистого вещества в осадочно-метаморфических породах докембрия и его изотопии, а также отдельных видов органических соединений.

### ОСОБЕННОСТИ ФАЦИАЛЬНОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

На распределение органического вещества в отложениях накладывает отпечаток прежде всего среда осадконакопления: морская или континентальная.

Известно, что в океанических условиях распределение органического вещества в широком плане подчинено климатической и циркумконтинентальной зональности.

Накопление его в отложениях океанов, морей и крупных внутриконтинентальных водоемов обусловлено биологической продуктивностью, скоростью осадкообразования, механическим составом осадка, гидродинамическими условиями и газовым режимом.

Содержание  $C_{орг}$  в современных морских осадках колеблется от сотых долей процента до 6 процентов и более.

В континентальных отложениях распределение органического вещества неравномерное. Его концентрация в осадочных толщах зависит от климата, генетического типа отложений, структурного плана региона, рельефа области сноса, площади бассейна седиментации и других факторов.

Как установили А. Э. Конторович и другие (1970) на примере мезозойских отложений Сибири, максимальные содержания органического вещества в пределах внутренней зоны Западно-Сибирской плиты тяготеют к участкам устойчивого и длительного погружения, иногда не компенсированного осадконакопления. В периферических зонах концентрация рассеянного органического вещества значительно ниже.

Рельеф области сноса влияет на соотношение количеств терригенного материала и органического вещества, сносимого в бассейн. Как показали расчеты указанных авторов, содержания органического вещества в синхронных отложениях Сибири в первом приближении обратно пропорциональны мощностям толщ.

Благоприятный гумидный климат в ранне-среднеюрское время в сочетании с другими факторами привел к уникальному обогащению органическим веществом отложений Западной Сибири.

Нами изучалось рассеянное органическое вещество в разных генетических типах кайнозойских отложений. Общее со-

держание органического вещества в указанных отложениях определялось путем сухого сжигания в токе кислорода в трубчатой печи с последующим замером образующегося углекислого газа при помощи щелочного поглотителя.

Образцы были взяты из нескольких разрезов на территории БССР и Польши. В скважине Аллея Иерусалимская на территории г. Варшавы вскрывается мощная толща (около 100 м) так называемых пестрых глин, по возрасту относящихся к неогену. На основании изучения геохимических особенностей отложений этой скважины их удалось разделить на 2 части: верхнюю (глубина 60—90 м), где в пестрых глинах распространены ржаво-бурые пятна ожелезнения, и нижнюю, в которой эти пятна имеют красно-малиновую окраску. Анализ материалов позволяет считать, что образование этих глин связано с различными палеогеографическими обстановками: литогеохимическая толща отличается по составу глинистых минералов (в нижней части больше каолинита, в верхней монтмориллонита и гидрослюды), карбонатности, содержанию железа, марганца и ряда микроэлементов.

Толща пестрых глин весьма неоднородна и представляет собой чередование черных глин, насыщенных органическим веществом, непосредственно залегающим под ними, пестрых пятнистых глин, из-за которых вся толщина получила свое название, и прослоев серого и палевого алеврита. Такая циклотема соответствует, по нашему мнению, отдельным озерно-аллювиальным циклам и повторяется в разрезе несколько раз.

Изучалось содержание органического вещества в прослоях черных глин, отобранных на различных глубинах. Определения показали, что эти глины характеризуются невысоким содержанием органического углерода (от 0,04 до 0,34% при среднем значении 0,17%). Несколько больше отмечается органического вещества в верхней части разреза на глубине 60—85 м (от 0,25 до 0,34%); в нижней части разреза количество органического углерода не превышает 0,2%.

В Белоруссии образцы глин отбирались из полтавской серии (соответствуют по возрасту пестрым глинам Польши). По данным С. С. Манькина (1966), глины из различных частей отложений полтавской серии разновозрастны, формирование их охватывает период от олигоцена до верхнего плиоцена. По-видимому, это может относиться и к «пестрым глинам» ПНР.

В скважине 2 (д. Горохово) (рис. 25) на глубине 34—43 м залегает глина алевритистая, темно-серая до черной с прослойками алеврита, с горизонтальной слоистостью. Эти отложения были датированы П. И. Дорофеевым (1967) как плиоценовые.

В плиоценовых отложениях содержание органического углерода колеблется от 0,04 до 0,55%. При этом выделяются два максимума, связанные с изменениями среды осадконакопления.

Плиоценовые отложения в указанной скважине перекрываются в свою очередь песком темно-серого цвета, гумусированным, средне- и мелкозернистым со значительной примесью

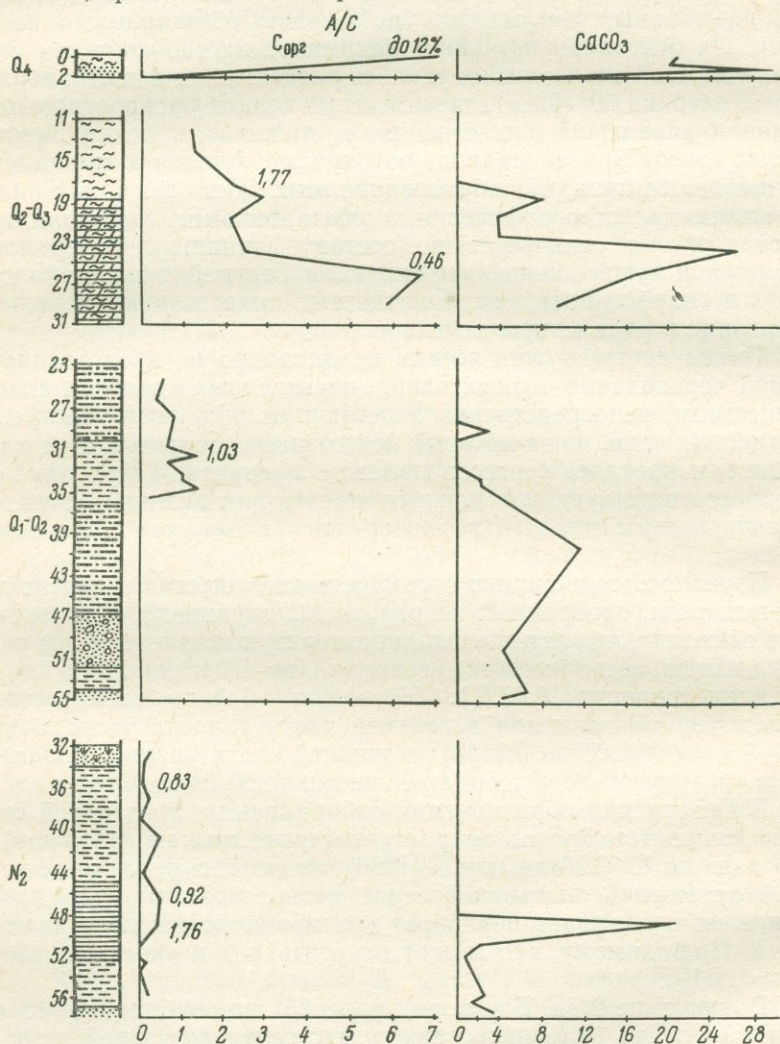


Рис. 25. Распределение органического углерода и карбонатов в скв. 7, Шиичи (Горохово); скв. 4, Деревище; скв. 5, Старчь; скв. 1, оз. Червоное. Показаны также отношения битума А к битуму С.

мелких зерен гравия, встречаются также сильно разложившиеся растительные остатки. Образование этого песка предположительно относят к началу антропогена. Содержание углерода в нем колеблется от 0,19 до 0,31%.

Содержание органического углерода в третичных (неоген?) глинах изучалось также в разрезе № 5241 около д. Белановичи Петриковского района Гомельской области. В коричневой и черной глинах, которые находятся в основании этого разреза, содержание органического углерода колеблется от 0,23 до 0,77% при среднем значении 0,40%. Причем отмечается один четкий пик в распределении органического вещества по профилю.

Четвертичные межледниковые отложения в исследованиях автора были представлены несколькими характерными разрезами. В частности, изучались миндель-рисские озерные отложения в скв. 4 (Деревище) (рис. 25). Они залегают на глубине 23,0—47,0 м под слоем вюрмских аллювиальных и рисских флювиогляциальных песков. Преобладают буровато-серые супеси, темно-бурые с коричневатым оттенком суглинки и зеленовато-серые алевриты. Ниже в этой скважине на глубине 52,0—54,0 м встречаются осадки раннего антропогена (согласно данным УГ при СМ БССР). С глубины 54,0 м распространены палеогеновые (киевские) пески и алевриты.

Изучение особенностей распределения органического углерода в миндель-рисских озерно-аллювиальных отложениях в скв. 4 (Деревище) показывает, что в верхнем слое буровато-серой супеси (на глубине 23—30 м) содержание органического углерода изменяется от 0,54 до 0,74%, причем вверх по разрезу его количество уменьшается. Отмечается два небольших пика в его распределении.

Высокое содержание органического углерода отмечается в рисс-вюрмских кремнистых и глинистых сапропелях в скв. 5 (Старчь). Указанные на рис. 25 скважины расположены в одном районе на небольшом удалении друг от друга и иллюстрируют изменение в характере водоемов и осадочной толщи Полясья в неогене и плейстоцене.

Органическое вещество в озерных осадках рисс-вюрма в скв. 5 (Старчь) содержится в количестве от 1,15 до 6,65% при среднем значении 2,97%. Наблюдается постепенное уменьшение содержания углерода вверх по разрезу. Причем на кривой распределения отмечается два пика. Так, в образце 8 (глубина 17—19 м) отмечается первый пик в содержании органического вещества, где его количество достигает 2,9%, в образце 12 (глубина 24,0—30,4 м) отмечается второй пик, где содержание углерода достигает 6,65%. Предполагается, что эти пики связаны с колебаниями климата, которые отмечаются многими исследователями.

Во всяком случае сравнение этого разреза с разрезом на Половецко-Купановском болотном массиве в Ярославской области указывает примерно на такой же характер изменения содержания органического вещества в сапропелях конца риссюрма — начала вюрма (В. К. Лукашев, 1970).

Данных о содержании органического углерода в моренных отложениях сравнительно немного. Согласно нашим определениям, красно-бурые рисские морены восточных областей Польши и БССР содержат в среднем 0,09—0,15% органического углерода. Содержание его в отложениях перигляциальной формации в лессах и погребенных в них почвах колеблется от 0,04 до 0,66% при среднем значении 0,17%.

В частности, современная почва в Хульче (ПНР) содержит в горизонте  $A_1$  0,66% органического углерода, почва Паудорф<sup>\*)</sup> в Неледуве (ПНР) — 0,34%, почва Бреруп в Неледуве содержит в одном обнажении 0,50, а во втором — 0,66%. Образец с органическими остатками из профиля Ээм в Неледуве содержит только 0,14% углерода. Образец оглеенного лесса на глубине 5 м в разрезе Избица имеет также низкое содержание органического углерода (0,09%). Содержание органического углерода в лессах в Казимеже (ПНР) низкое: от 0,04 до 0,26% при среднем значении 0,12%.

Таким образом, в изучаемых нами континентальных отложениях неогена и плейстоцена БССР и ПНР отмечается значительная вариация в содержаниях рассеянного органического вещества в зависимости от генетического типа пород и фациальной обстановки.

Нами совместно с В. Витушко было проведено исследование содержания битумов и гуминовых кислот в указанных отложениях. В породах четвертичного возраста больше и гуминовых кислот и битумов, причем в составе органического вещества преобладают первые. В исследуемых нами образцах количество гуминовых кислот в отложениях четвертичного периода почти в 10 раз больше, чем в породах третичного возраста.

Внутри третичных отложений указанные компоненты также распределены неравномерно. С увеличением глубины взятия образца возрастает содержание битумов и уменьшается количество гумусовых веществ. В скважине Аллея Иерусалимская на глубине около 61,0; 91,0; 160 м содержится соответственно 12,0; 25,62; 30,43% битумов, 20,0; 11,11; 4,35% гуминовых кислот в органическом веществе и 0,03; 0,046; 0,07% битумов, 0,05; 0,02; 0,01% гуминовых кислот в породе.

Такая зависимость наблюдается и в скв. 2 (д. Горохово). Исключение составляет образец 7 скв. 2, который по литологическому составу представлен песком и находится на границе

\*) Периоды потепления во время последнего оледенения.

плиоцена и четвертичного периода. В нем наблюдается большой процент битумов.

Отмеченное изменение в содержании органических компонентов с глубиной связано, вероятно, с тем, что глины из более нижних горизонтов отлагались в условиях субтропического климата, а также имеют более древний возраст.

Сказанное позволяет отметить, что значительные колебания содержания органического вещества в межледниковых осадках, а также в отложениях третичного периода ясно указывают на существенные различия в палеогеографических условиях верхнетретичного и четвертичного периодов. В третичных отложениях максимум в содержании органического вещества приходится, вероятно, на миоцен.

Ряд интересных геохимических проблем возникает при изучении взаимного влияния органического вещества и карбонатов в породе, органического вещества и глинистых минералов и т. д.

Взаимодействие органического вещества с карбонатом кальция изучал Эрвин Зюсс. Он установил, что растворенные в морской воде вещества, содержащие липоиды и аминокислоты, взаимодействуют с поверхностью карбонатных минералов. Их содержание в морской воде составляет приблизительно 14% общего растворенного органического углерода. Поверхность минералов насыщается органическим углеродом, адсорбируя 0,1—1,5 мг С/м<sup>2</sup>. Это соответствует тому количеству, которое необходимо для образования мономолекулярного слоя. Кальцит селективно адсорбирует 30—75% исходного количества липоидного материала, фосфолипидов и веществ, содержащих аминокислоты. Рассмотренные выше явления адсорбции органического вещества карбонатным минералом могут уменьшить скорость установления равновесий или совсем затормозить реакции, если имеет место полная изоляция минерала органическим веществом. По-видимому, эти явления могут иметь место и в пресноводных водоемах.

При изучении озерных отложений неогена и плейстоцена Полесья нами были установлены некоторые особенности в распространении карбонатов и органического вещества (рис. 25). Как видно из рисунка, в озерных отложениях миндель-рисского межледниковья характер кривой распределения карбонатов и органического вещества не совпадает. Вероятно, в миндель-риссе большую роль играл терригенный карбонатный материал и не создавались в данном районе такие отдельные благоприятные периоды для карбонатакопления, связанного с биогенными процессами, как в рисс-вюрме и голоцене. Кривые распространения органического вещества и карбонатов в рисс-вюрме характеризуются двумя кульминациями, которые совпадают.

В голоцене в водоемах Полесья наблюдается постепенное увеличение концентрации органического вещества, которая достигает в среднем и верхнем голоцене значительных величин. В распределении карбонатов отмечается небольшой пик, который, вероятно, имел место в бореальный период. Последнее явление характерно для озерных отложений Русской равнины. Однако на территории Полесья накопление карбонатов происходило менее интенсивно, чем на севере, в области распространения вюрмского ледника.

В современных ландшафтах Полесья органическое вещество играет очень важную роль. С ним связаны накопление торфа, образование органо-минеральных осадков в озерах, формирование состава поверхностных вод. Лесная и густая травянистая растительность лугов и болот Полесья обеспечивает образование большого количества органического вещества, часть которого накапливается в виде торфа, часть минерализуется до  $\text{CO}_2$ , превращаясь в органические кислоты, углеводы, белки, жиры. Растворимое органическое вещество поступает в поверхностные и грунтовые воды, обуславливает их химический состав и активность в биогеохимических процессах литогенеза и ландшафтообразования. Органическое вещество образует органо-минеральные соединения железа и малых компонентов (Ni, Co, Cu, Mn, Al), способствуя накоплению их в водах и торфяных залежах (хелаты и др.).

Установлено, что при фоновом содержании Si, Co, Mn, Cu соответственно 2,94, 3,27, 53,93 и 10,44  $\mu\text{g/l}$  в водах с повышенной концентрацией органических веществ количество этих элементов возрастает в среднем на 63, 55, 70 и 66%.

Проблеме взаимодействия органического вещества и глинистых минералов посвящены многочисленные исследования, особенно в нефтяной геологии.

Вместе с тем, как отмечают С. Г. Саркисян и Д. Д. Котельников (1971), в области выяснения связей между глинистыми минералами и битумообразованием многие вопросы остаются невыясненными, а по некоторым из них имеются самые противоречивые суждения. Это обусловлено в основном тем, что имеющиеся в литературе данные касаются только отдельных частных закономерностей и не учитывают всей сложности и многообразия факторов, от которых зависит механизм взаимодействия глинистых минералов и органического вещества.

Г. И. Носов и В. Р. Влодарская (1964, 1968) отмечают приуроченность повышенной битуминозности, в частности битума А с относительно низкой степенью восстановленности, к породам, содержащим значительную примесь разбухающих минералов, тогда как меньшая битуминозность с более высокой степенью восстановленности битума свойственна породам, характеризующимся преобладанием ассоциаций глинистых ми-

нералов с неразбухающей структурой. На примере Азово-Кубанского прогиба эти авторы установили, что отношение битум А/битум С для неразбухающих глин в среднем составляет 2,85, а для разбухающих — в среднем 0,58.

В изученных нами разрезах Полесья (рис. 25) значение коэффициента А/С изменяется от 1,77 до 0,46. В них также отмечается закономерность — с увеличением содержания монтмориллонита увеличивается величина А/С (отложения ресс-вюрма). Вместе с тем в приведенных разрезах наблюдается некоторое несоответствие с указанной закономерностью. Оно заключается в том, что в отложениях неогена также господствует монтмориллонит, но значение А/С более низкое. Причем если в неогеновых отложениях монтмориллонит является типоморфным аутигенным минералом, характерным для определенных эпох неогена, то в разрезе ресс-вюрма это скорее всего терригенный монтмориллонит из продуктов размыва тех же неогеновых и меловых отложений. По-видимому, здесь нужно учитывать значительно больше факторов, в том числе первичные условия накопления органического вещества и фациальную обстановку.

В отложениях «пестрых глин» ПНР величина А/С мало изменяется по разрезу, несмотря на выраженные изменения в геохимической обстановке осадконакопления, о которых говорилось выше.

Особенности изменения глинистых минералов и органического вещества в современных торфяниках Колхиды изучали Л. И. Боголюбова и П. П. Тимофеев (1969). Ими установлено, что состав глинистых минералов изменяется в зависимости от фациальной среды и содержания органического вещества в породах. Вверх по разрезу увеличивается содержание каолинита, в содержании монтмориллонита наблюдается обратная закономерность. В изменениях содержаний гидрослюды и хлорита четкой закономерности не обнаружено. Вместе с тем указанные авторы отмечают, что в торфах с зольностью менее 35% в составе глинистых минералов отсутствует монтмориллонит и хлорит при сохранении гидрослюды и каолинита. Отмечается появление вермикулита.

#### НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ КАЙНОЗОЙСКИХ БИОЛИТОВ

В Институте геохимии и геофизики АН БССР нами и другими сотрудниками изучались малые элементы в торфах и углях кайнозойских отложений. Выяснялась связь между содержанием малых элементов и степенью разложения торфа,

распределение химических элементов в торфах и углях и их корреляционные зависимости. Изучение торфов показывает, что при увеличении степени разложения их от 5 до 10% происходит уменьшение содержания меди, железа, никеля, в меньшей мере марганца и цинка (В. А. Ковалев, В. Р. Бенман, 1968). Это, вероятно, связано с тем, что на первой стадии разложения растений происходит вымывание элементов из разрушающихся растительных клеток. При дальнейшем разложении исходного материала постепенно увеличивается концентрация меди, железа, никеля, марганца.

Считается, что с увеличением степени разложения в торфе образуется все больше органических веществ (хелатных соединений), которые осуществляют захват ионов металлов. Для цинка прямой связи со степенью разложения не обнаружено.

В табл. 8 приведены данные (средние содержания 6 элементов), позволяющие провести сравнение вещественного состава современных болотных отложений Полесья, погребенного торфяника, возраст которого порядка 125 тыс. лет, и бурых углей миоценового возраста.

Из приведенных данных видно, что содержание титана в миоценовых углях более высокое. Это, вероятно, отражает особенности солевой части отложений. Минералогические особенности (содержания геммоцветных минералов и бурых окислов железа), по-видимому, также являются причиной высокого содержания Cr в современных торфяниках, минеральная часть которых формируется главным образом за счет размыва ледникового материала. В современных (голоценовых) отложениях значительно больше Mn и Ba.

Содержание меди уменьшается в погребенном торфянике и увеличивается в бурых углях. Колебания средних значений Ni незначительны.

Торфяник состоит из серии линз, перекрытых 5—7 м аллювиальной толщи, представленной в основном песками, в нижней части супесями и глинами (рис. 26). Торфяник характери-

Таблица 8

Малые элементы в торфах и углях кайнозоя Полесья ( $n \cdot 10^{-3}$ , %)

Отложения	Ti	Mn	Cu	Cr	Ni	Ba
Современный (голоценовый) торф	33,8	32,3	1,0	0,9	0,7	59,3
Погребенный торф (слаборазложившийся)	16	13	0,4	0,4	0,6	15
Погребенный торф (сильноразложившийся)	23	1	0,6	0,5	0,8	20
Бурый уголь (миоцен)	73	15	1,34	0,2	0,6	20

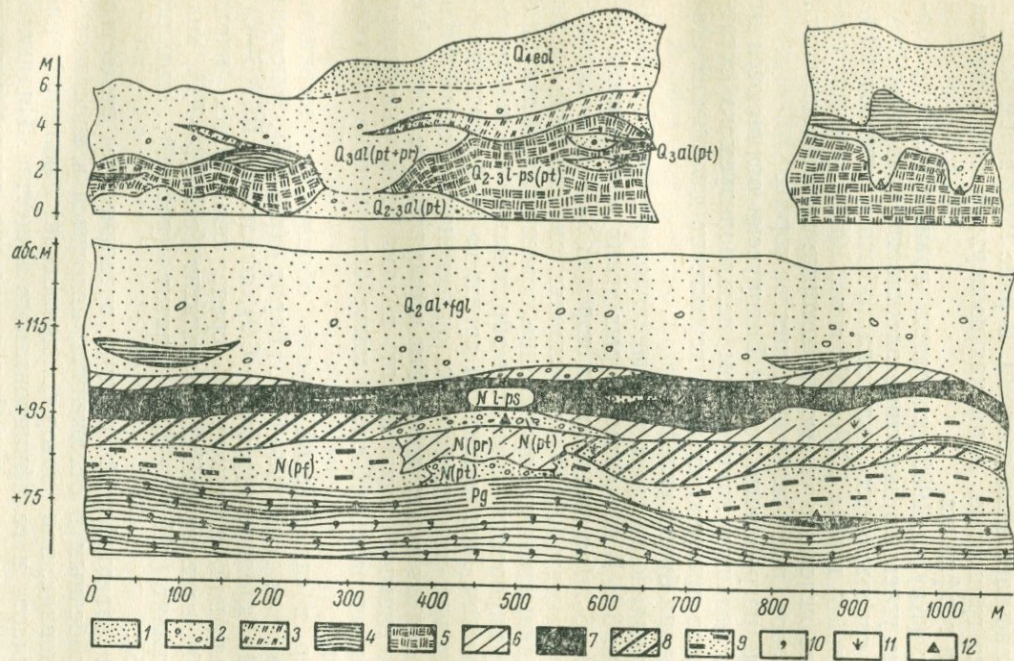


Рис. 26 Распределение германия в фациальном профиле погребенного торфяника и угольного пласта:

1—песок; 2—песок с гравием; 3—сушь тонкая; 4—глина; 5—погребенный торфяник; 6—суглинок тонкий; 7—уголь; 8—песок с прослоями угля; 9—слабоуглистый песок; 10—глауконит; 11—растительные остатки; 12—участки аномального (акцессорного) содержания германия и ряда микроэлементов

зуется неодинаковой степенью сохранности торфа в различных частях. Было обнаружено, что более разложившийся торф приурочен к окраинным частям торфяника, к участкам с незначительной мощностью песчаной вскрыши, с различными трещинами в торфе, вдоль которых просачиваются грунтовые воды, а также с нижними участками торфяника на контакте с водонасыщенными песками. В ряде мест в обнажении высачиваются грунтовые воды как из верхней, так и из-под нижней части торфяника.

Х. Кайзер (Kaiser, 1952) проводил границу между торфом и бурым углем по значению влажности, равному 75%. Граничным содержанием углерода обычно считают 60%. В. Е. Раковский и другие (Rakowski et al., 1963) проводят границу там, где исчезают углеводы, которые могут составлять до 70% исходного растительного вещества торфа.

Некоторые погребенные торфы Белоруссии отличаются от современных большим количеством негидролизуемого остатка — торфяного лигнина, что уже характерно для низких стадий углефикации бурых углей.

Как установлено автором, в погребенном торфе рН изменяется от 4,3 до 5,1. В изученных бурых углях величина рН составляла 5,8—6,3 (во вмещающих породах 2,6—8,0). Согласно В. В. Богданову (1967), в условиях слабокислой среды (рН 6,5) редкометальное оруденение остается стабильным в процессе формирования пласта и образования гелифицированного вещества. Повышение рН среды до 7—8 отрицательно сказывается на редкометальном оруденении, так как гуматы редких элементов могут перейти в растворимое состояние и быть вынесенными подземными водами при уплотнении пласта. Индикаторами рН среды могут быть многие аутигенные минералы.

Например, в слабокислой среде образуются марказит (рН 6,7), анатаз (рН 6,2—6,4), барит (рН 6,5), флюорит (рН 6,0—6,4), каолинит (рН 6,4—6,9), сфалерит (рН 5—6). В слабощелочной и щелочной среде образуются пирит (рН 7,5—8,0), галенит (рН 7,8), малахит (рН 7,0—7,4), коллофан-франколит (рН 7,6—8,5), апатит (рН 8,0), кальцит (рН 9,4—9,5).

В отличие от торфяной стадии органическое вещество, будучи погребенным в отложениях, находится в восстановительных условиях, при которых происходит формирование углоного пласта и гелифицированного вещества. Индикатором восстановительных условий, как известно, является пирит.

Нами более детально изучалось распределение следующих малых элементов в 19 образцах слаборазложившегося и 13 образцах сильноразложившегося торфа: Ti, Zn, Mn, Co, Ni, Cu, V, Sn, Ba, Sr. Результаты анализов пересчитаны как на

золу, так и на породу в целом. Зольность слаборазложившегося торфа в среднем составляет 9,2%, а сильноразложившегося — 10,1%, т. е. разница незначительна (табл. 9).

Сопоставление результатов анализа Ti, Zr, Cr показало, что золы по составу мало различаются между собой. То же самое относится к таким элементам, как Ni, Cu, V, Ba. Вместе с тем установлено, что в слаборазложившемся торфе в 7 раз больше Mn, в 1,5 раза Co и в 2 раза Sr, чем в сильноразложившемся.

При изучении отношений содержаний отдельных элементов (табл. 10) выявляются значительные различия для Mn/Ni, которое выше в слаборазложившемся торфе, для Ba/Sr, которое выше в сильноразложившемся торфе. Отношения Ti/Zr, Cu/Ni, Co/Ni довольно близки между собой. Указанные закономерности наблюдаются как в пересчете на золу, так и на породу, однако различаются по величине. Исключение составляют отношения V/Ni, V/Cr, у которых при пересчете на породу отношение выше в сильноразложившемся торфе.

В образцах данного торфяника изучались также корреляционные связи между малыми элементами (рис. 27). На рисунке приведены только сильные ( $r > 0,6$ ) связи.

С помощью ЭВМ изучались содержание и особенности распределения малых элементов (а также Fe, Al и Ca) в органитах четвертичной толщи бассейна Днепра (старичные сапропели, гиттии, маломощные прослойки илистого торфа).

При пересчете анализов на породу в целом выявлены следующие особенности (рис. 28): существует корреляционная связь между величиной зольности и содержаниями Ni ( $r + 0,81$ ), Al ( $r + 0,69$ ), Cr ( $r + 0,56$ ), Ti ( $r + 0,52$ ), Fe ( $r + 0,45$ ) и Co ( $r + 0,35$ ). Эти данные, особенно в отношении Al, Cr, Ti, хорошо увязываются с предположением, что эти элементы преобладают в терригенной части пород.

В органитах наблюдаются корреляционные связи между Ti, Cr и V, которые также характерны для окружающих осадочных пород, т. е. это элементы зольной части.

Отмечена сильная корреляционная связь между Mn и Cu ( $r + 0,67$ ). Mn в свою очередь имеет корреляционные связи с двумя главными элементами Fe и Ca, поведение которых (окислы и карбонаты) в значительной степени определяет его перераспределение. Вместе с тем в органитах отсутствует корреляционная связь между Mn и Ni, которая отмечается во вмещающих ледниковых отложениях. Нет корреляционной связи между Co и Ni. После связи с марганцем у меди следует связь с железом ( $r + 0,54$ ). У ванадия сильные корреляционные связи с Cr ( $r + 0,68$ ), Al ( $r + 0,58$ ) и Ca ( $r + 0,54$ ). При анализе корреляционных связей в золе выявляется наличие сильных корреляционных ( $r 0,8—0,9$ ) связей у Ni и Co, Cr и

Таблица 9

## Содержание малых элементов в погребенном торфе и угле в (%)

Порода	Золь- ность, %	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	V	Cr	Zr	Ba	Sr
<i>В золе</i>											
Торф слаборазложившийся	9,2	0,23	0,083	0,0074	0,0125	0,0078	0,0184	0,0069	0,023	0,24	0,125
Торф сильноразложившийся	10,1	0,24	0,012	0,0053	0,012	0,0084	0,0175	0,0073	0,024	0,26	0,067
Бурый уголь	26,9	0,27	0,98	0,0007	0,0027	0,0052	0,023	0,0084	0,036	0,081	0,072
<i>В породе</i>											
Торф слаборазложившийся	9,2	0,016	0,013	0,0003	0,00062	0,00041	0,00075	0,00043	0,0022	0,015	0,0076
Торф сильноразложившийся	10,1	0,023	0,0011	0,00039	0,00081	0,00064	0,0017	0,0005	0,0031	0,02	0,0057
Бурый уголь	26,9	0,073	0,016	0,0002	0,0006	0,0013	0,0043	0,002	0,012	0,020	0,022

## Отношения содержаний малых элементов в погребенном торфе

Порода	Ti/Zr	Mn/Ni	Cu/Ni	Co/Ni	V/Ni	Cr/Ni	V/Cr	Ba/Sr
<i>В золе</i>								
Торф слаборазложившийся	10,4	6,6	0,62	0,59	1,47	0,55	2,67	1,90
Торф сильноразложившийся	9,42	1,0	0,70	0,44	1,45	0,60	2,40	3,97
<i>В породе</i>								
Торф слаборазложившийся	7,3	20,2	0,66	0,48	1,21	0,69	1,74	1,97
Торф сильноразложившийся	7,4	1,4	0,79	0,48	2,1	0,51	3,4	3,5

Cu; у Ni и Al. Исчезает связь Cu—Mn. Достоверны, но более слабые связи у титана с другими элементами.

В табл. 11—12 приведены средние содержания малых элементов в золе, породе, а также отношения элементов в погребенном торфянике и бурых углях. Сопоставление их показывает, что в бурых углях (в породе) больше V, Cu, Mn, а также Ti, Cr, Zr. Вместе с тем в них меньше Co и Ni.

При анализе состава золы видно, что в бурых углях больше Mn, V, Ti, Zn, Cr, но меньше Co, Ni, Cu, Ba и Sr. Сравнение отношений элементов показывает, что наблюдаются значительные различия в отношениях Mn/Ni, V/Ni, Co/Ni, а также Ti/Zr.

Несмотря на многочисленные исследования по проблеме накопления малых элементов в углях, выявить и сформулировать общие закономерности их распределения нелегко, так как очень разнообразны отдельные геологические условия и недостаточно изучены формы нахождения элементов в углях.

В. В. Богданов (1967) наметил (предварительно) три группы редких элементов и цветных металлов:

I — германий, скандий, серебро, иттербий, олово, мышьяк, свинец, цинк и др. Эти элементы приурочены к органическому веществу и образуют, вероятно, металлорганические соединения.

II — бериллий, титан, цирконий, лантан, церий, вольфрам, хром, золото. Эти элементы входят в качестве основных компонентов в отдельные минералы. Элементами-примесями в

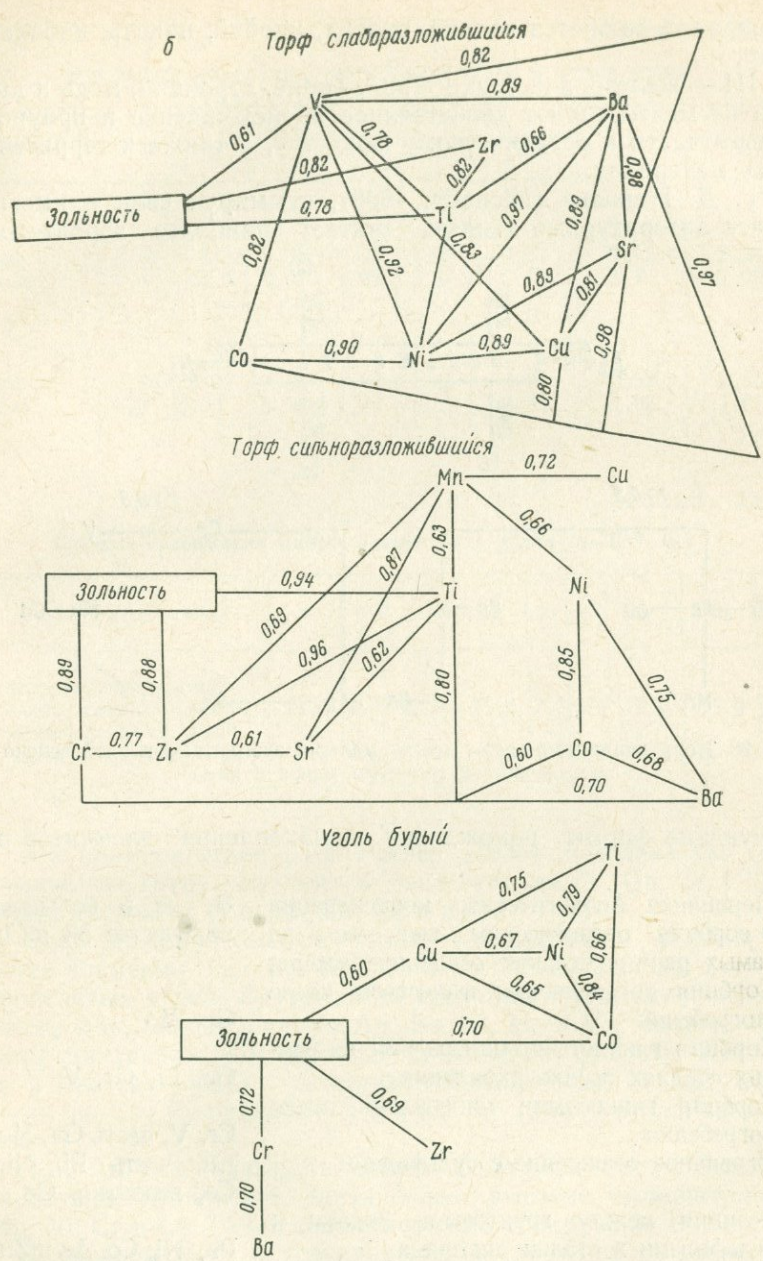
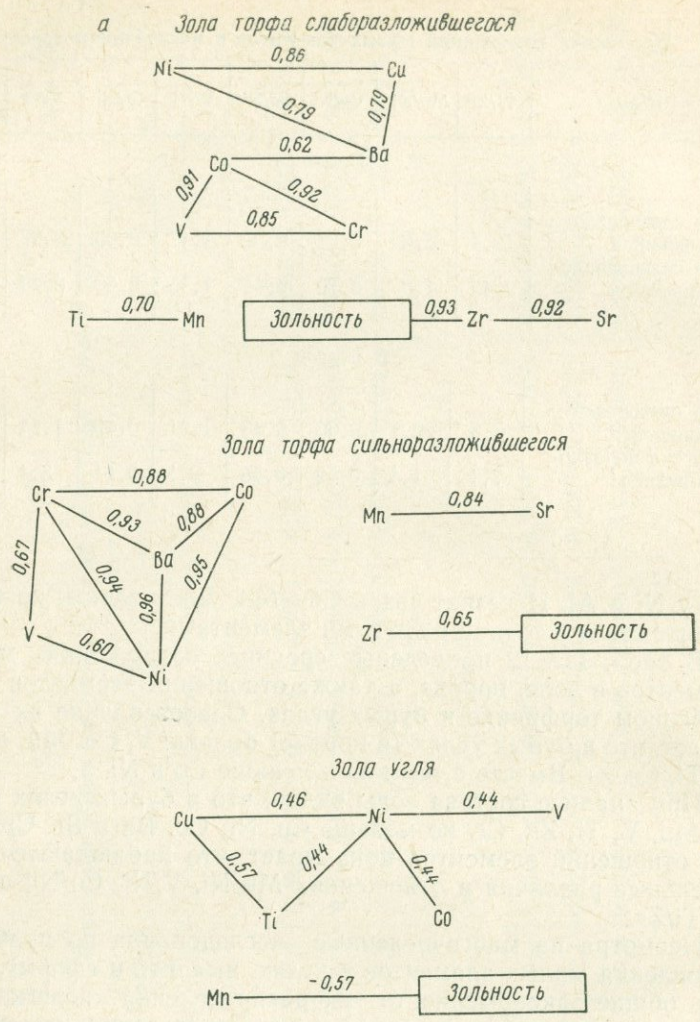


Рис. 27. Коэффициенты корреляции для микро  
а—коэффициенты парной корреляции между малыми элементами в золе  
лыми элементами в торфе и буром

элементов в погребенном торфе и бурых углях:  
торфа и бурого угля. б—коэффициенты парной корреляции между ма-  
угле (порода в целом)

минералах являются галлий, тантал, ниобий, никель, кобальт и др.

III — железо, ванадий, итрий, барий, стронций, медь и др. Эти элементы имеют двойственное происхождение и приурочены отчасти к органическому веществу, а также к терригенному материалу.

Г. Д. Никольс (Nicholls, 1968), суммируя свои и имеющиеся литературные данные, считает наиболее вероятным

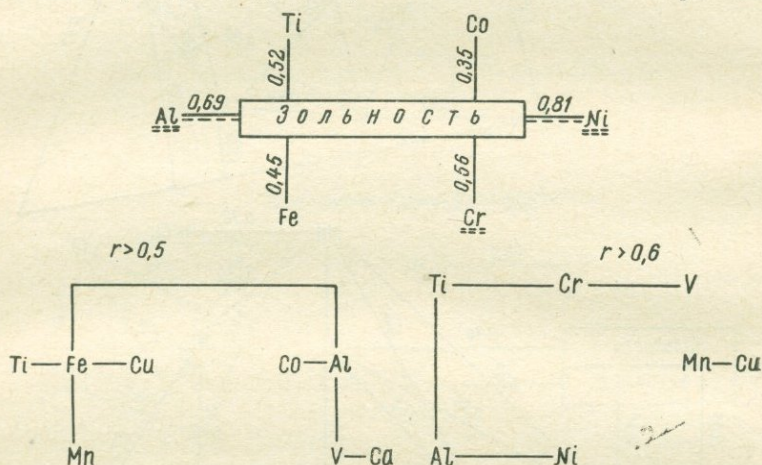


Рис. 28. Корреляционные связи между малыми элементами в плейстоценовых органиках (илистые торфа и илы)

следующие формы нахождения и накопления элементов в углях:

- |   |                                    |
|---|------------------------------------|
| 1. Первичная биологическая концентрация и сорбция органическим веществом на самых ранних стадиях осадконакопления | В, не в большом количестве Ni и Cu |
| 2. Сорбция органическим веществом после погребения  | Ge, Mo                             |
| 3. Сорбция глинистыми минералами на ранних стадиях осадконакопления   | Ga, Li, Gr, V                      |
| 4. Сорбция глинистыми минералами после погребения   | Cr, V, часть Ga, Mo                |
| 5. Первичное осаждение с сульфидами   | Cu, часть Pb, Ni, Co, вероятно, Ga |
| 6. Реакция между грунтовыми водами и сульфидами в стадии диагенеза  | Pb, Ni, Co, As и Zn                |
| 7. Первичное карбонатное накопление   | Ni                                 |
| 8. Реакции между грунтовыми водами и карбонатами после погребения   | Mn                                 |

Таблица 11

## Отношения элементов в погребенном торфе и бурых углях

Порода	Ti/Zr	Mn/Ni	Co/Ni	Cu/Ni	V/Ni	Cr/Ni	V/Cr	Ba/Sr
<i>В золе</i>								
Торф	8,44	4,3	0,53	0,63	1,45	0,60	2,45	2,24
Уголь	3,4	43,2	0,03	1,95	8,57	3,15	2,7	2,09
<i>В породе</i>								
Торф	5,46	8,02	1,26	0,64	1,45	1,05	0,52	2,16
Уголь	3,6	24,9	0,03	2,13	6,83	3,33	2,05	1,85

Таблица 12

Средние содержания малых элементов в углях ( $n \cdot 10^{-3}$ , %)

Группы углепроявлений	V	Ti	Zr	Cr	Ni	Ga	Sr	Ba	Be
Углепроявления южной части впадины ( $n=109$ )	13,0	450	12,0	15,0	7,5	0,4	16,0	25,0	0,8
Углепроявления северной части впадины ( $n=33$ )	11,7	366	11,8	3,8	1,7	0,2	24,3	20	0,3

На примере углей ГДР Реслер (1955) выделяет две геохимические группы элементов: типа ванадия (V, Ga, Co и др.) и типа германия (Ge, Pb, Zn, Ag и др.).

Если германий больше связан с гумусовыми углями, то такие элементы, как Co, Ni, Mo и V, более типичны для сапропелевых углей. Внутри типа гумусового угля многие элементы (Ge, Sn, Sb, а также Ag, Be, Ni, Mo и V) больше связаны с витреном, чем фюзеном. С фюзеном, согласно Летвейну и Реслеру (1956), отчетливо связаны Co, Mn, Sr, Ba и частично Cu. Содержание Pb и Zn не дает четкой зависимости.

Как мы уже указывали, современные реки несут с Украинского кристаллического щита более высокие концентрации Mn, Ni, Cr и Co. Та же закономерность обнаружена В. Бордон и Л. Матрунчиком в углепроявлениях неогенового возраста. Они были разбиты на две группы: 1) углепроявления южной части Брестской впадины (ближе к Украинскому щиту) и 2) углепроявления северной части впадины, где большую роль

в сносимом материале играли продукты выветривания меломергельной толщи.

Как видно из табл. 12, в углепроявлениях южной части впадины (ближе к Украинскому кристаллическому щиту) выше содержание Sr, Ni, а также Ti, Ga, V.

Проведенные нами исследования содержаний малых элементов в углепроявлениях центральной части Полесской низменности показали, что уголь в них характеризуется еще более низким средним содержанием большинства малых элементов (Ti, Sr, Ni, V, Zr, Ba). Исключение составило только среднее содержание Sr, которое оказалось близким к содержанию его в северной части Брестской впадины и даже несколько выше.

Подводя итог проведенным исследованиям корреляционных связей между элементами в торфе и углях, можно отметить следующие аспекты их применения:

а) выявлены связи отдельных элементов с зольностью. Они оказались сильными у таких элементов, как титан, цирконий, ванадий, более слабыми (хотя и достоверными) у Sr, Sr, Ba. В некоторых выборках были обнаружены такие связи также у Ni и Co;

б) поскольку зольность является сложной составляющей породы (растительная, приносная, инфильтрационная зольность) и в ее состав входит ряд главных породообразующих элементов (Al, Ca, Fe и др.), была сделана попытка найти связи между ними и отдельными элементами. В частности, по этим показателям к Al тяготеют Ti, Co, V, Ni, к Fe—Mn, Cu и Ti, к Ca—Mn и V. Между прочим, в отличие от Al и Fe Ca в изучаемой выборке не имел корреляционной связи с зольностью;

в) определение связи элемента с органическим веществом производилось двумя способами. Первый заключался в том, что определялись элементы, у которых имеется сильная отрицательная связь с зольностью. Например, в углях такими элементами оказались Mn и V. Второй способ заключался в том, что сравнивались корреляционные связи между отдельными элементами как в самих органитах, так и во вмещающей породе. На примере четвертичных отложений обнаружено, что во вмещающих породах существуют связи Mn—Ni и Co—Ni. Вместе с тем в органитах эти связи нарушены, т. е. элементы (особенно Mn и Co) каким-то образом оказались связанными с геохимией органического вещества. Корреляционные связи между Ti, Sr и V остались без изменения в обоих случаях;

г) выше мы указывали, что в сильноразложившемся торфе в погребенном торфянике уменьшается количество Mn, Sr, Co. При анализе корреляционных связей между этими эле-

ментами и другими выяснилось следующее. В слаборазложившемся торфе между ними не было сильных корреляционных связей. В сильноразложившемся торфе появились связи между Mn и Sr, т. е., вероятно, они выносятся с помощью одного механизма. Вместе с тем Co разрывает свою связь с V (содержание последнего несколько увеличивается), а у той части Co, которая остается в породе, появляется связь с Ni, что, как указывалось, характерно для минеральной составляющей. Таким образом, Co оказался вынесенным прежде всего из органического вещества и корреляционные связи показали это;

д) при сопоставлении корреляционных связей торфов и углей выявилось, что в последних появляется больше достоверных связей (возможно, за счет увеличения количества наложенных процессов или распада органического вещества на отдельные фракции). Прежде всего увеличивается количество связей у кобальта, никеля, меди. Вместе с тем в торфах у Ba и V больше связей с другими элементами. В отношении ванадия можно высказать предположение, что в торфяник он попадает в нескольких формах, а в процессе образования угля он геохимически обособляется от других элементов. Геохимия бария требует более детальных исследований, так как не совсем выявлены различия в терригенной составляющей сравниваемых объектов. Ранее автором была установлена корреляционная связь между содержанием бария и полевыми шпатами, которых во много раз больше в четвертичных отложениях;

е) наличие корреляционных связей у германия с ванадием, марганцем и хромом ставит вопрос о более детальных исследованиях его форм нахождения в породе. Связь с хромом указывает на вероятность совместной сорбции их бурыми окислами. Изучение поглощенного Sr и Ni в четвертичных отложениях БССР показывает, что содержание их в последних определяется главным образом окислами и гидроокислами железа в поглощающем комплексе. В отличие от них V и Mn связаны с поглощающей способностью органического вещества (И. А. Добровольская, К. И. Лукашев, Л. П. Шкодина, 1971). Нужно обратить внимание еще на такой факт.

Б. А. Колотов и другие (1971) подметили, что у ряда элементов (Al, Ti, V, Sr, Zr, Ga, Be), для которых характерна склонность к комплексообразованию, наблюдается отсутствие корреляционных связей в пределах месторождений, если они образуют рудные концентрации, и появление корреляционных связей с другими элементами за пределами рудных месторождений. Это зависит от особых условий водной миграции и возникновения специфических форм переноса. Более детальное изучение этого вопроса может показать, что наличие корреля-

ционных связей у германия с Mn, V и Cr является индикатором «нерудного» обогащения.

Одним из интересных геохимических вопросов является накопление германия в углях. Этому вопросу посвящена обширная литература (И. П. Ломашов и Б. И. Лосев, 1962; «Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на редкие элементы» под редакцией Ф. Я. Сапрыкина и В. В. Богданова, 1967 и др.).

В настоящее время установлены многие закономерности накопления германия в углях. В частности, выяснено следующее: Ge является подвижным элементом в зоне гипергенеза и переносится преимущественно растворами. Его накопление в породе может происходить несколькими путями: 1) в результате жизнедеятельности растений; 2) привноса поверхностными растворами в период торфообразования; 3) извлечения сформировавшимся углем из циркулирующих подземных вод; 4) вторичного обогащения в зоне цементации; 5) в связи с образованием в углях сульфидных минералов.

Основная доля германия в угле связана с его органической частью и незначительная часть ( $\approx 8-10\%$ ) — с минеральной примесью. Наиболее обогащена Ge гелифицированная (витрен) часть органической массы угля. Как известно, образование витрена связывается с окислительной деструкцией древесной растительности, в целом богатой лигнином.

С. М. Манская и другие (1971) указывают, что в процессе природного разрушения лигнина происходит его деметоксилирование, при этом образуются ортохинонные группировки, характерные для соединений пирокатехинового ряда. Именно эти соединения образуют устойчивые комплексы с германием. Опытным путем Манская с соавторами доказала, что основная часть германия связана с конденсированными структурами ископаемой древесины, лигнитов, углей. Часть германия в углях связана с функциональными группами и находится в относительно подвижной форме. Угли высокой степени метаморфизации характеризуются низкими концентрациями германия. Ранее исследователи предполагали, что это — результат высокой температуры при метаморфизме, которая приводит к потере большей части германия и других летучих соединений.

Однако последние исследования показывают, что метаморфизм углей протекает при температуре  $200-300^\circ$ , которая недостаточна для того, чтобы германий улетучился из угля.

Как считают Ф. Я. Сапрыкин и другие (1968), более реальной причиной потери германия при метаморфизме углей является отщепление боковых молекул, содержащих кислотные радикалы, с которыми связан германий (карбоксил, фенольный гидроксил).

Переход от буроугольной стадии к каменноугольной характеризуется процессами разрушения органического вещества. В первую очередь происходит отщепление гидроксильных групп. На более высоких стадиях метаморфизма разрушаются другие группы, в частности фенольный гидроксил, который может войти в состав новообразованных аутигенных минералов или выноситься из пластов угля с подземными водами. При прочих равных условиях наиболее перспективны для нахождения Ge тонкие угольные пласты и небольшие по площади залежи. В угольном пласте Ge распределен неравномерно как по мощности, так и по простиранию. Содержание Ge в других редких элементах, образующих металлоорганические соединения, имеют прямую связь с зольностью углей. Наблюдается более высокое содержание Ge в углях средней зольности (7—30%).

Германий осаждается из растворов при значении рН от 4,7 до 6,4. Такая среда возникает в пластах торфа при наличии достаточного количества гуминовых кислот.

Наше изучение особенностей распределения германия в погребенном торфе и бурых углях показывает, что его следы можно обнаружить примерно в 10—15% образцов.

Содержание его в погребенном торфянике в образцах сильноразложившегося торфа колеблется в пределах 0,0002—0,0007%. В углях его почти в 3 раза больше (0,0007—0,002%).

Автором изучались также корреляционные связи между германием и другими элементами в тех образцах, где он был обнаружен. Выявились сильные корреляционные связи между содержаниями германия и ванадия, марганца, хрома, а также зольностью пород.

Анализ месторасположения образцов с германием показал, что они приурочены в погребенном торфянике к его кровле в местах усиленной циркуляции подземных вод. Как видно из рис. 26, такой участок приурочен к борту «палеорусла». Кроме того, он залегает на небольшой глубине от дневной поверхности (по-видимому, это важно для окислительной деструкции торфяного материала), отсутствует глинистая вскрыша, которая имеется в других местах. В современной поверхности здесь наблюдается небольшая лощинка, вдоль которой осуществляется более усиленная циркуляция вод. Следует отметить, что в осадочной толще Полесья эти «палеорусла» имеют большое геологическое значение и наблюдается унаследованность форм рельефа с более глубокими структурами. В настоящее время автор проводит исследования совместно с В. И. Гридиным по выявлению геохимических аномалий в местах, зафиксированных аэрометодами разломов.

В частности, уже первые исследования подтвердили связь выявленных аномалий (акцессорных) с системами разрывных

нарушений (продольных и поперечных по отношению к склону неглубоко залегающего в изученном районе кристаллического массива). Выявленная аномалия содержания Ge оказалась приуроченной к наиболее погруженному блоку фундамента (размером примерно  $600 \times 1000 \text{ м}^2$ ), который отчетливо прослеживается на всех геоморфологических уровнях (в частности, голоценовых).

В настоящее время эффективность комплексных исследований очевидна. Следует отметить, что нами обнаружены очень невысокие (акцессорные) количества германия в погребенном торфянике и буроугольном месторождении, которые расположены на значительном удалении от выхода коренных пород и заключены в почти мономинеральных кварцевых песках, очень бедных темноцветными минералами и микроэлементами.

Тем не менее даже в этих условиях в результате усиленной циркуляции подземных вод через вскрышу на благоприятных участках произошло медленное вторичное обогащение торфа и угля германием. За 125 тыс. лет в образцах погребенного торфа его содержания достигли 0,0007%. За период 7—11 млн. лет его максимальное содержание в углях стало 0,002%, т. е. увеличилось примерно в 3 раза. Остается открытым вопрос, происходит ли накопление германия и сейчас в углях, т. е. этот процесс шел непрерывно 6—11 млн. лет, или это имело место только в тех условиях, когда залежь находилась ближе к дневной поверхности (как, например, изученный нами погребенный торфяник).

Проведенные исследования по геохимии Ge на данном этапе представили определенный интерес. По нашему мнению, более высокие содержания Ge в углепроявлениях следует искать в следующих обстановках в Полесье: 1) на участках с более богатым Ge выветривающимся материалом ближе к выходам кристаллических пород; 2) с более восстановленным угольным материалом (возможно, древнее миоцена); 3) в зонах с благоприятными гидрогеологическими и гидрохимическими условиями.

### ПРОДУКТЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ БИОЛИТОВ

Процессы выветривания биолитов — большая геохимическая проблема, которая, к сожалению, остается мало изученной и нераскрытой во всех деталях и проявлениях. Внимание исследователей всегда сосредоточивалось главным образом на выветривании пород и совсем мало на выветривании биогенных продуктов, которые, по-видимому, играют исключительную роль не только в осадочном литогенезе, но и в круговоро-

те химических элементов через стадии гниение — разложение органического детрита — окисление — образование различных подвижных (жидких и газообразных) продуктов. Мало изучены вопросы органического минералообразования и стадии преобразования органического вещества в ходе выветривания на уровне синтеза и новообразований.

Мы считаем, что выветривание органического вещества играет решающую роль в следующих основных проявлениях.

Выветривание является очень важным начальным моментом в образовании подвижных биогенных продуктов, участвующих в биосферном круговороте химических элементов и их соединений. Через стадии гниения, разложения и минерализации органического детрита формируются различные органические кислоты и дисперсное органическое вещество, которое поступает в осадочную оболочку и принимает участие в самых разнообразных процессах взаимодействия между неорганическим и органическим веществом. С выветриванием и миграцией подвижных органических соединений во многом связано участие последних в составе природных вод, образование биогенных газов, рассеяние органического вещества в биосфере и стратисфере.

Выветривание определяет существенные изменения в составе биолитов, оказавшихся в зоне гипергенеза вследствие тектонического развития земной коры. Выветривание углей сопровождается потерей углерода, серы, водорода и значительным увеличением содержания кислорода; образуются вторичные, окисленные бурые угли. При этом возникают свободные органические кислоты; гуминовые, щавелевая, уксусная, меллитовая (бензолгексакарбоновая) и др. Вступая в реакции с минералами, содержащимися в угле или во вмещающих породах, указанные органические кислоты образуют соответствующие соли, гуматы, оксалаты, меллаты и др. Известны многочисленные представители оксалатов железа, кальция и магния — солей окислительного выветривания углей; гуматов, меллатов и др. Сапропелиты при выветривании приобретают свойства вторичных бурых углей, а при полном окислении графита образуется графитовая окись (графитовая кислота). В биосфере она не является устойчивой и не накапливается в ней. Пока мало изучено выветривание липтитов и гумолиптитов.

Как известно, в зоне окисления существенно изменяется состав нефти, она теряет легкие фракции (метановые или парафиновые углеводороды) и затвердевает, образуя асфальт и озокеритовые отложения. В более глубоких частях земной коры за пределами зоны окисления (в зоне катагенеза) протекают процессы, ведущие к увеличению содержания легких компонентов (метановых и парафиновых фракций). В ходе

этих процессов происходит перестройка молекул органических соединений за счет перераспределения водорода и потери аксессуарных компонентов в виде углекислоты, сероводорода, азота и других газов.

Процессы изменения нефтей в ходе выветривания и катагенеза обстоятельно рассмотрены в работах видного советского ученого Н. Б. Вассоевича (1953, 1968, 1971). Им выделяются продукты выветривания нефтей внешней подзоны (субаэральной) — идеогипергенеза, где господствует аэробное окисление, и продукты выветривания нефтей внутренней подзоны — криптогипергенеза, где свободный кислород отсутствует и протекают процессы аэробного окисления (за счет бактериальной деятельности).

Во внешней подзоне выветривание нефтей, сопровождающееся дегазацией, испарением легких фракций, окислением углеводов в смолистые вещества и асфальтены приводит к существенному изменению нафтидов, превращению легкой малосмолистой парафинистой нефти в тяжелую, смолистую, обогащенную циклическим углеводородом. В подзоне криптогипергенеза широко образуются продукты выветривания семейства киров, гуминокеритов, окискеритов и элькеритов. Выветривание нафтидов при участии микробов сопровождается образованием альгаритов (смесь углеводнобелковых веществ) и элатеритов (вязких, тягучих веществ) высокомолекулярного, углеводородного характера.

### **БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОВИНЦИИ И ОРЕОЛЫ РАССЕЯНИЯ**

Сказанное о биосфере и продуктах биогенеза позволяет выделить основные типы биогеохимических провинций и охарактеризовать их геохимические особенности.

Мы предлагаем следующее деление биогеохимических провинций (аномалий) и связанных с ними ореолов рассеяния.

1. Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния каустобиолитового типа: а) угольного ряда; б) нефтяного ряда.

2. Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния акаустобиолитового типа.

3. Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния, связанные с геохимической деятельностью микроорганизмов — железистых, сульфатредуцирующих и др.

4. Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния, отражающие почвенно-ландшафтные процессы миграции и аккумуляции химических элементов и их соединений: а) избыточное или недостаточное содержание в почве отдельных макро- и микроэлементов; б) повышенное содержание в почве биогенных газов.

В осадочной толще известны крупнейшие провинции (бассейны) угленакопления, нефте- и газообразования. В настоящее время уже много сведений об условиях их размещения в земной коре (залегании и структурах), составе и других геологических и геохимических особенностях. В зоне гипергенеза широко представлены торфяные и сапропелевые образования.

Все угольные, нефтяные и газовые провинции связаны с образованием палеобиосфер; они захоронены часто в очень глубоких недрах, и поиски их представляют большие трудности. Основные данные для индикации продуктов биогенеза и палеогеографических условий их образования перечислены ниже. Земная кора еще более богата образованиями акаустобиолитов, т. е. смешанных пород органико-минерального состава. Широко представлены отложения известняков, меловых пород, диатомитов и других карбонатных и кремнистых пород, а также глинистых минералов и органоглин. С ними связаны ценные химические элементы, в числе которых содержится кремний, фосфор, кальций, магний, марганец, медь, свинец и многие другие редкие элементы. Накопление их ведет к образованию биохимических провинций осадочной толщи.

В зоне выветривания вследствие разложения животных и растительных остатков и активной деятельности азотных бактерий образуются нитраты, главными представителями которых являются натриевая и калиевая селитра.

В битуминозных и глинистых отложениях с господством восстановительной среды образуются широко распространенные сульфидные минералы пирит, марказит, гидротроилит, играющие важную роль в составе многочисленных месторождений полезных ископаемых.

Во многих случаях образование руд и ореолов рассеяния происходит в результате деятельности микроорганизмов, в частности бактерий (железистых, сульфатредуцирующих и др.). С ними связано накопление железа, марганца, серы, фосфора. В связи с указанным выясняется значение микроорганизмов как микробиологических индикаторов. Установлено, что такие микроорганизмы, как азотобактерии, гептаноокисляющие бактерии, грибок-аспергия, явно реагируют на введение в питательную среду молибдена, вольфрама, цинка, марганца, свинца, меди и других элементов.

Почвенные биогеохимические провинции, возникающие в результате процессов почвообразования, отражают зональные и азональные типы почвенного покрова, а также состав типоморфных макро- и микроэлементов, характерных для разных генетических типов и разновидностей почв (рис. 29).

На химическом составе почв, почвенном воздухе и влаге сказываются также и наложенные процессы, связанные с по-

ступлением углеводородных газов из угольных, нефтяных и газовых месторождений.

В большинстве случаев почвенные биогеохимические провинции заслуживают изучения с целью установления в них микроэлементов, что очень важно для решения вопросов почвенного плодородия и геохимической экологии.

Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния изучаются биогеохимическими и газогеохимическими методами.

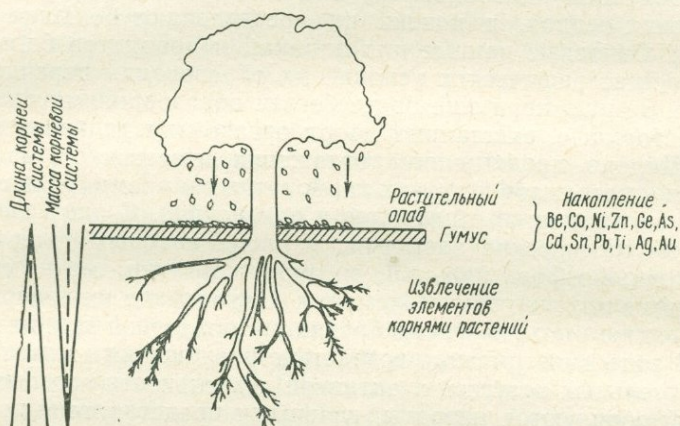


Рис. 29. Схема биогенной аккумуляции элементов в живом веществе и верхних горизонтах почв (по Вильямсу и Гольдшмидту)

Биогеохимические методы (почвенные, ботанические, бактериальные) позволяют выявлять специфику концентраций химических элементов в почвах, растениях, микроорганизмах и выделять аномальные участки с повышенной концентрацией тех или иных элементов для проведения более детальных поисковых работ. В настоящее время биогеохимические методы используются при поисках никеля, кобальта, меди, молибдена, цинка, серы и других элементов. Газогеохимические методы применяются главным образом при поисках нефтяных и газовых месторождений. Образовавшиеся на разных глубинах нефтяные, газовые и угольные месторождения выделяют углеводородные газы, которые мигрируют к поверхности и образуют газовые ореолы рассеяния. Они устанавливаются в результате анализа почвенного и атмосферного воздуха, образцов почв и пород и поверхностных вод. Изучение состава различных природных газов — нефтяных, болотных, почвенных показывает, что тяжелые углеводороды встречаются в значительных концентрациях только в газах нефтяных месторождений. Поэтому этан, пропан, бутан и изобутан могут уверенно

использоваться как показатели нефтеносности при изучении глубинных вод и пород. К газогеохимическим показателям нефтеносности В. А. Соколов (1956) относит  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др.

Разработке геохимических поисковых критериев на нефть и газ в настоящее время уделяется большое внимание. Изложение этих вопросов можно найти в работах ряда авторов. В качестве важнейших прямых и косвенных критериев поисков месторождений нефти и газа используются газовые (определение газообразных углеводородов); битуминологические (определение битуминоидных компонентов в почвах, выходы битумного вещества на поверхность); микробиологические (изучение бактерий, окисляющих газо- и паробразные углеводороды, метанпродуцирующих и др.); гидрохимические (состав нефтяных вод и др.). Изучаются геохимические фации осадочных пород, их pH и Eh среды, восстановительная емкость, формы серы (сульфатная, сульфидная), формы железа (окисное, закисное, сидеритное, сульфидное); определяется степень битуминозности органического вещества и др. Разрабатываются числовые параметры, характеризующие содержание основных компонентов в нефтях и газах различных термодинамических и геотектонических зон и бассейнов и др. В Белоруссии этим вопросам уделяется большое внимание в Институте геохимии и геофизики АН БССР (К. И. Лукашев) и в Белорусском научно-исследовательском геологоразведочном институте (В. А. Лапуть, Л. Г. Каретников и др.).

### ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ИНДИКАЦИИ ПРОДУКТОВ БИОГЕНЕЗА

Основные вопросы геохимической индикации процессов и продуктов биогенеза можно рассматривать в разных аспектах, в частности: а) в изучении вещественного состава органического вещества и роли отдельных факторов, определяющих состав; б) в восстановлении палеогеохимических и палеогеографических условий развития древних биосфер.

К комплексу наиболее важных критериев индикации вещественного состава продуктов биогенеза можно отнести следующие: 1) кларковая характеристика геохимического состава биолитов; содержание в них макро- и микроэлементов в зависимости от условий образования, состава органических и минеральных компонентов, степени преобразования и др. Особого внимания заслуживают изучение в биолитах концентрации таких элементов, как железо, фосфор, марганец, кобальт, медь, германий, титан, ванадий, стронций, накапливающихся

как в живых организмах в процессе их развития, так и в органическом детрите и продуктах его разложения; 2) характеристика биохимических и геохимических типов органических компонентов биолитов и рассеянного органического вещества в осадочных породах; количественное содержание их в разных и однотипных биогеохимических фациях; 3) установление роли терригенного материала сноса в геохимическом составе биолитов, в концентрации в последних различных химических элементов и их распределении в разных и однотипных биогеохимических фациях; 4) изучение минералов новообразований органо-минерального синтеза и хемобиосадки, особенно железа, серы, фосфора, кальция, кремнезема, а также новообразований липтобиолитов (смола, балзамов, восков и др.) для реконструкции условий среды биогенеза, ее солёности, кислотно-щелочных условий и окислительно-восстановительных параметров; 5) изучение и сопоставление геохимических различий между составом биолитов и рассеянным органическим веществом современных и древних отложений морских и континентальных условий с целью биогеохимической корреляции их и установление истории развития осадочных процессов; 6) характеристика состава дисперсного органического вещества — сапропелевого и гумусового типов для выводов о фациальных условиях среды биогенеза и участия их в образовании биолитов; 7) характеристика взаимосвязи в образовании и территориальном распределении между биолитами угольного и нефтяного ряда, перехода одних в другие, участие газов угольного и нефтяного ряда в образовании газовых месторождений и т. п.; 8) выделение и характеристика биогеохимических провинций биолитных и почвенно-ландшафтных типов по характерным для них макро- и микроэлементам.

Наиболее важными критериями восстановления хода развития палеобиосфер и характерных биогеохимических процессов, связанных с развитием органического мира, являются следующие: 1) флористические и фаунистические остатки в осадочных породах (окаменелости, обугленная древесина, остатки и отпечатки листьев, плоды, споры и пыльца). Они изучаются палеонтологическими методами, среди которых широкое развитие получили спорово-пыльцевой, диатомовый и др. Палеонтологическое изучение позволяет устанавливать палеовиды растений и животных и сопоставлять их с ранее существующими; 2) залежи и распространение в осадочной толще каустобиолитов и акаустобиолитов, их стратиграфическое положение, время образования, мощность, состав и другие особенности. Они являются наиболее убедительными признаками характера развития биосферы в тот или иной геологический период, интенсивности процессов накопления органического вещества и биогеохимической деятельности живых организ-

мов; 3) биофациальные данные, характеризующие среду развития осадочных процессов в условиях суши и моря и роли в них органического вещества; 4) характерные биохимические группы органических компонентов (аминокислоты, липиды и др.), указывающие на стадии разложения органического вещества и его преобразование в ходе литогенеза; 5) изотопные данные, характеризующие палеогеографические и биогеохимические условия развития биосферы и эволюции ее химического состава в течение геологической истории. Изучение изотопных отношений кислорода  $O^{18}/O^{16}$  позволяет восстанавливать температурные условия среды по составу карбонатов; радиоуглеродный метод (по  $C^{14}$ ) полезен для датировки плейстоценовой геохронологии; 6) биогенные минералы — кальцит, арагонит, апатит, диатомовый кремнезем и другие, характерные для скелетных образований океанических илов разных глубин и географических зон.

#### НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЗЕМНОЙ КОРЫ

Выделенные до настоящего времени из осадочных пород органические компоненты, вероятно, не исчерпывают все биохимические и биогеохимические соединения органического вещества, захороненного в земной коре. Работы в этой области будут, несомненно, сопровождаться дальнейшим расширением наших знаний об органическом веществе земной коры и его роли в осадочных процессах. В частности, заслуживает большого внимания изучение следующих вопросов:

1. Разработка геохимической классификации органического и органо-минерального вещества на основе изучения его распространения в биолитах угольного и нефтяного ряда, а также в рассеянном состоянии в осадочных породах. Необходимо дальнейшее, отвечающее требованиям современной науки изучение минеральных образований органического и минерального органического синтеза и взаимодействия органических и неорганических компонентов. Наряду с органической геохимией назревает необходимость развития органической минералогии.

2. Изучение количественного содержания разных органических продуктов в современных и древних осадках в отложениях озер и морского дна с тем, чтобы на основании полученных данных делать выводы об эволюции и преобразовании органического вещества в процессе седиментогенеза, диагенеза и катагенеза.

3. Изучение каталитического взаимодействия органического и минерального вещества в земной коре, сопровождающе-

гося образованием разнообразных органических и минеральных соединений с различной степенью устойчивости в биосфере и стратосфере; его влияния на минералообразование, скорость разрушения минералов и горных пород и другие реакции.

4. Изучение геохимического механизма нефтеобразования в земной коре, который еще далеко не ясен, особенно в отношении образования легких и тяжелых фракций углеводородов, происхождения углеводородов газовой и бензиновой фракции, формирования низкомолекулярных ароматических соединений и др. Важнейшей проблемой геохимии является вопрос о степени влияния исходного материала на образование всех указанных и других продуктов органического синтеза и о роли каталитических и диагенетических процессов.

5. Более глубокое изучение биогеохимической специфики палеобиосфер и разработка индикаторных критериев для восстановления и корреляции палеогеографических событий.



## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ГИДРОГЕНЕЗА И ИХ ИНДИКАЦИЯ

### ГИДРОГЕНЕЗ — ВАЖНЕЙШИЙ ОСАДОЧНЫЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

Под гидрогенезом понимаются гидрогеохимические процессы, связанные с геологической деятельностью природных вод в земной коре. К процессам гидрогенеза мы относим: гидролиз, растворение, выщелачивание, гидратацию, дегидратацию минералов, перенос минерального и химического вещества в механической, коллоидной и ионной форме, образование первичных и вторичных продуктов в жидкой и твердой фазах. К этим продуктам относятся минеральные химические и органические соединения пресных и минерализованных вод, рассолов, коллоидных систем, гидрогенные минералы и т. д. (рис. 30).

Геохимическим изучением природных вод занимается гидрогеохимия — научная отрасль, принципиальные направления которой впервые разработаны В. И. Вернадским (1929, 1933—1936). Развивая гидрогеохимические концепции В. И. Вернадского, К. И. Лукашев (1963) сформулировал основные задачи гидрогеохимии: изучение гидрогеохимических типов природных вод, закономерностей сочетания и распределения в них химических элементов, гидрогеохимических провинций в земной коре, условий их формирования; эволюция химического состава воды в океанических и морских бассейнах в связи с общим развитием материков и океанов; разработка гидрогеохимических методов поисков полезных ископаемых. В настоящее время геохимическому изучению природных вод уделяется большое внимание.

Природные воды можно классифицировать по-разному в зависимости от их происхождения и залегания: на поверхностные (метеорные), почвенные, грунтовые, глубинные, морские (океанические). Морскую воду, захороненную в осадках во время их отложения, называют талоссогенной.

По преобладающим анионам природные воды подразделяются на гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные, хлоридно-сульфатные и др. (рис. 31).

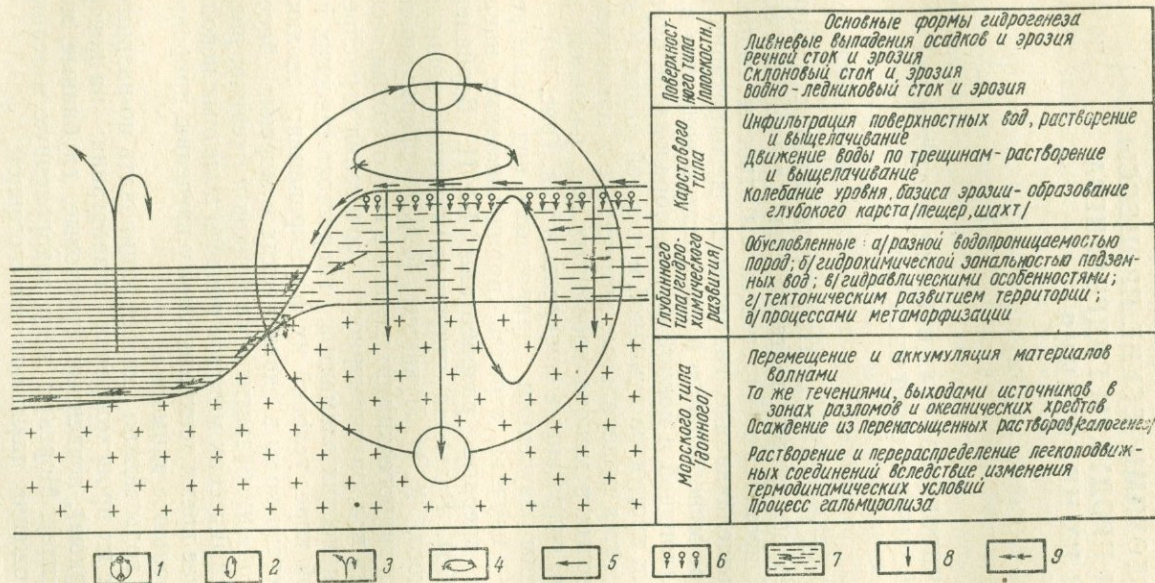


Рис. 30. Вода в земной коре и основные формы гидрогенеза (по К. И. Лукашеву и В. К. Лукашеву):  
 1—планетарный круговорот воды; 2—внутриземной круговорот воды; 3—круговорот воды над океаном; 4—круговорот воды над сушей; 5—поверхностный сток и гидрогенез; 6—почвенный сток и гидрогенез; 7—подземный сток и гидрогенез в осадочной толще; 8—подземный сток и гидрогенез в кристаллических породах; 9—донный сток и гидрогенез

По общей солености различают пресные (с содержанием солей до 1%; человек потребляет воду с концентрацией солей до 0,5—0,8%); соленые — от 1 до 3,5% и рассолы — с более высокой концентрацией солей.

Важной составной частью природных вод являются также растворенные в них и свободно выделяющиеся газы: углекислота, кислород, азот, сероводород, аммиак, метан, гелий, радон и во многих случаях органическое вещество, с которым вступают в реакции многие металлы, образуя металлургические комплексы. В табл. 13 приведено содержание отдельных химических элементов и компонентов в питьевой воде.

В составе природных вод присутствуют, вероятно, все известные химические элементы. Наиболее распространены из них O, H, Cl, Mg, Ca, K, в малых количествах представлены V, Fe, еще в меньших количествах остальные элементы таблицы Д. И. Менделеева. Более 99% атомов воды состоят из изотопов H<sup>1</sup> и O<sup>16</sup>. Кроме того, существуют изотопы H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>, O<sup>14</sup>, O<sup>15</sup>, O<sup>17</sup>, O<sup>18</sup>, O<sup>19</sup>. Изотопы H<sup>3</sup>, O<sup>14</sup>, O<sup>15</sup>, O<sup>19</sup> являются радиоактивными. Наиболее распространен из них H<sup>3</sup>, образующийся в атмосфере под воздействием космических лучей. В настоящее время изотопы H<sub>2</sub>O используются для изучения истории

Таблица 13

Со содержание растворенных компонентов в питьевой воде  
(по С. Девис и Р. де Уист, 1970)\*

Главнейшие компоненты (концентрация 1,0—1000 ч. на 1 млн.)	Второстепенные компоненты (концентрация 0,01—10 ч. на 1 млн.)	Микрокомпоненты (концентрация 0,0001—0,1 ч. на 1 млн.)		Рассеянные компоненты (концентрация в основном менее 0,001 ч. на 1 млн.)	
Бикарбонаты	Бор	Алюминий	Ванадий	Бериллий	Иттербий
Кальций	Железо	Барий	Литий	Висмут	Иттрий*
Кремний	Калий	Бромиды	Марганец	Галлий	Молибден*
Магний	Карбонаты	Германий*	Молибден	Золото	Олово
Натрий	Нитраты	Йод	Никель	Индий	Рутений*
Сульфаты	Стронций	Кадмий*	Рубидий*	Лантан	Серебро
Хлориды	Фтор	Кобальт	Свинец	Ниобий*	Скандий*
		Медь	Селен	Платина	Таллий*
		Мышьяк	Титан*	Радий	Торий*
		Сурьма*	Уран	Цезий	Цирконий*
		Хром*	Фосфаты	Церий*	
			Цинк		

\* Таблица составлена по данным, взятым из многих работ. О концентрациях компонентов, отмеченных звездочкой, нет достаточных данных.

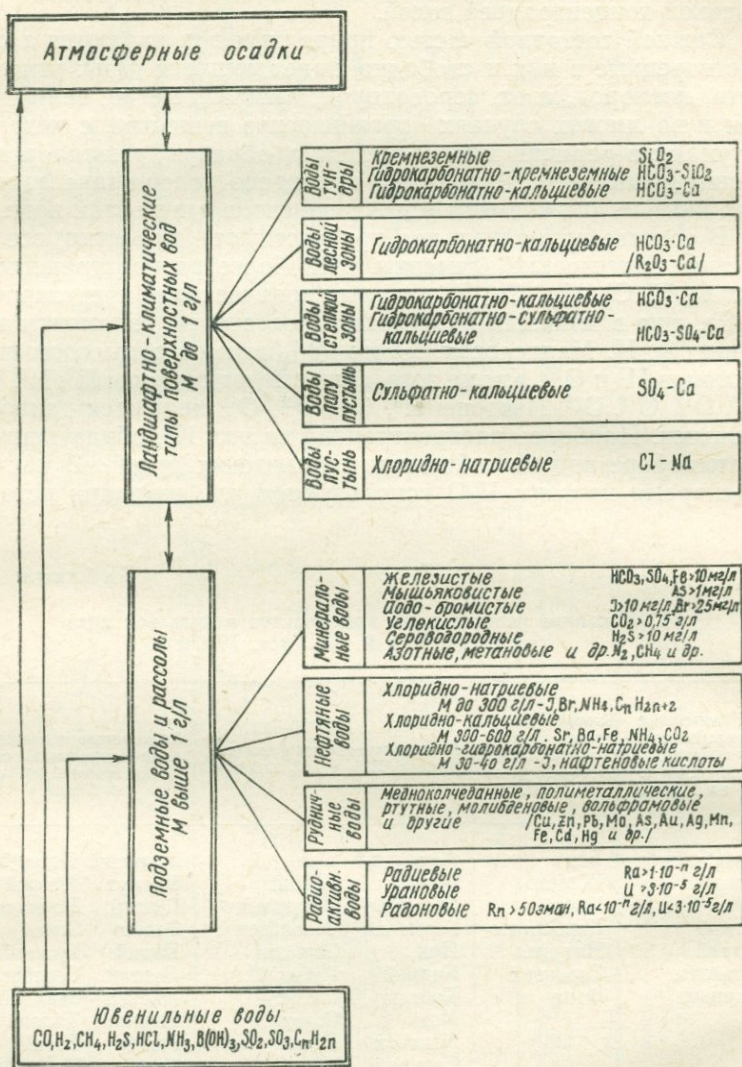


Рис. 31. Важнейшие геохимические типы природных вод (по К. И. Лукашеву, В. К. Лукашеву)

образования природных вод, скорости их циркуляции, процессов испарения и других вопросов.

Специфическими по составу являются нефтяные воды, сопровождающие нефть в нефтеносных и газоносных пластах. Они чаще всего представляют собой метановые солевые воды с повышенным содержанием йода, брома, аммония, борной кислоты. Широким распространением в земной коре пользуются минеральные воды, обогащенные различными металлами. В зонах распространения радиоактивных элементов образуются радиоактивные воды — урановые, радоновые, радиевые. Глубинные воды во многих случаях представлены минерализованными водами, железистыми, мышьяковистыми, йодо-бромными, углекислыми, сероводородными, азотными и др.

В зоне гипергенеза наиболее активную роль в гидрогеохимических процессах играют поверхностные, почвенные и грунтовые воды (первого от поверхности горизонта); в осадочной толще — межпластовые и поровые воды; в магматической и метаморфической зоне — магматические, метаморфические воды; на поверхность они выходят в виде минеральных источников, горячих гейзеров, водных погонсов современного вулканизма.

В нашу задачу не входит рассмотрение генетических и других особенностей природных вод как таковых. Это задача гидрогеологов. Для нас природные воды представляют интерес в гидропроцессах и продуктах гидрогенеза, т. е. деятельности воды как разрушителя, переносчика и аккумулятора основной массы осадочного материала в растворенном или взвешенном состоянии.

Дальнейшее изложение вопросов, относящихся к осадочным процессам гидрогенеза, будет вестись в предлагаемой нами следующей классификации.

I. Процессы и продукты поверхностного (плоскостного) гидрогенеза.

II. Процессы и продукты карстового гидрогенеза.

III. Процессы и продукты глубинного гидрогенеза.

IV. Рудные гидрогеохимические ореолы рассеяния континентального гидрогенеза.

V. Процессы и продукты океанического гидрогенеза.

Каждая выделенная группа процессов и продуктов характеризуется своей гидрогеохимической спецификой и соответственно играет определенную роль в осадочном литогенезе.

I. Процессы и продукты поверхностного гидрогенеза являются наиболее разнообразными по своей специфике в зависимости от природных условий суши, ее рельефа, элементарных ландшафтов, увлажненности и т. п.

Поверхностные воды — склоновые и русловые потоки — совершают грандиозную эрозионную и транспортную работу.

Они переносят миллиарды тонн вещества в растворенном и взвешенном состоянии. В зависимости от рельефа местности, источников питания и формирования стока здесь можно выделить гидрогеохимические типы процессов и продуктов: супераквальных и субаквальных геохимических ландшафтов; влажных, засушливых, внутригорных и равнинных областей и др. В зоне гипергенеза формируется гидрогеохимическая зональность поверхностных и грунтовых вод, обусловленная географическим положением отдельных территорий. Свою специфическую геохимическую роль в процессах гидрогенеза играют почвенные и грунтовые воды, вместе представляющие зону vadозных вод (гравитационной и капиллярной воды) (С. Девис, Р. Д. Уист, 1970).

В аспекте процессов поверхностного гидрогенеза наибольший интерес представляют следующие вопросы: геохимический состав продуктов эрозии и денудации суши; формирование ландшафтной гидрогеохимической зональности; главные закономерности, определяющие гидрогеохимическую миграцию важнейших элементов. По всем этим вопросам опубликовано большое количество работ (Clark, 1924; О. А. Алекин, 1953; К. И. Лукашев, 1948, 1963; Н. М. Страхов, 1960; Ф. А. Макаренко и др., 1970).

Ф. Кларк (Clark, 1924) в числе первых оценил суммарное количество химического вещества, переносимого реками в растворенном и коллоидном состоянии в объеме  $27,35 \cdot 10^{14}$ . В табл. 14 он сопоставил химический состав речных вод отдельных континентов. Эта таблица приводится нами с дополнениями по Ливингстону (Livingstone, 1963).

Из таблицы видно, что в составе речных вод преобладают гидрокарбонаты, в меньших количествах содержатся сульфаты и хлориды. Из катионов на первом месте стоит кальций, за ним следуют натрий и магний. В значительном количестве переносится водами  $\text{SiO}_2$ . В настоящее время установлено, что химический сток поверхностных вод существенно различается в зависимости от географических условий и состава пород. Наименьшая минерализация вод свойственна областям, сложенным массивно-кристаллическими породами, трудноподдающимися выветриванию и выщелачиванию. Она особенно характерна для районов с большим количеством осадков, малым испарением и высоким поверхностным стоком. Наибольшая минерализация поверхностных вод характерна для засушливых районов. Эти особенности речного стока для Советского Союза хорошо описаны О. А. Алекиным (1951 и др.). По преобладающему аниону воды большей части рек СССР (80%), протекающие в лесной и тундровой зонах, принадлежат к гидрокарбонатному классу, т. е. с преобладающим ионом  $\text{HCO}_3$ . В большинстве случаев они слабо минерализова-

## Химический состав внутренних вод рек мира, %

Элементы	Северная Америка	Южная Америка	Европа	Азия	Африка	Средний состав вод мира	Новейшие данные по Левингстону	
							мг/л	%
HCO <sub>3</sub>	33,40	32,48	39,98	36,61	32,75	35,15	58,5	48,6
SO <sub>4</sub>	15,31	8,04	11,97	13,03	8,67	12,14	11,2	9,3
Cl	7,44	5,75	3,44	5,30	5,66	5,68	7,8	6,6
NO <sub>3</sub>	1,15	0,62	0,90	0,98	0,58	0,90	1,0	0,8
Ca	19,36	18,92	23,19	21,23	19,00	20,39	15,0	12,5
Mg	4,87	2,59	2,35	3,42	2,68	3,41	4,1	3,4
Na	7,46	5,03	4,32	5,98	4,90	5,79	6,5	5,3
K	1,77	1,95	2,75	1,98	2,35	2,12	2,3	2,0
(Fe, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,64	5,74	2,40	1,96	5,52	2,75	0,7 (Fe)	0,6
SiO <sub>2</sub>	8,60	18,88	8,70	9,51	17,89	11,67	13,1	11,0

ны: от 20—50 мг/л на севере до 500 мг/л и более на юго-западе \*).

Для степных и полупустынно-пустынных областей характерны сульфатные, хлоридные и хлоридно-сульфатные воды. Минерализация сульфатных вод колеблется в широких пределах — 1000—2000 мг/л, а иногда и выше; хлоридные и хлоридно-сульфатные имеют высокую минерализацию (4000—5000 мг/л и выше). Бассейны рек сульфатного и хлоридного классов (О. А. Алекин, 1951) составляют около 9% территории СССР. К ним относятся Прикаспийская низменность, южная часть Причерноморской низменности, северная часть Крымского полуострова, пустыни и полупустыни Средней Азии, Казахстана и др. Таким образом, в химическом стоке рек Советского Союза ярко отражается гидрогеохимическая зональность гипергенных процессов, что в свою очередь демонстрирует геохимическую специфику процессов выветривания и седиментогенеза.

Общая интенсивность денудации на территории СССР в 3,2 раза меньше интенсивности денудации всей суши, так как 70,2% площади занято равнинами, из них 9,8% составляют пустыни и полупустыни, где сток почти отсутствует или происходит в короткие периоды весеннего половодья.

Весьма сложно пока дать количественную оценку участия отдельных элементов в химическом стоке поверхностных вод и сформулировать основные закономерности их миграционных

\*) По степени минерализации речные воды подразделяются на 4 группы: со слабой минерализацией — до 200 мг/л, средней — 200—500, повышенной — 500—1000 и высокой — более 1000 мг/л.

свойств. Дело в том, что выведенные ряды подвижности химических элементов Б. Б. Полынова (1934) распространяются главным образом на основные элементы и не во всех случаях отражают ход процессов выветривания и выноса продуктов растворения в сложных природных условиях. Нуждается также в существенных коррективах схема В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), характеризующая подвижность химических элементов и дифференциацию в осадочном цикле, на основе ионных потенциалов. В весьма гетерогенных природных растворах подвижность химических соединений и их дифференциация в значительной мере определяются коллоидным состоянием вещества, присутствием органического вещества, биогенными процессами и различной способностью к окислению и восстановлению. Эти особенности схемы учитываются не полностью. Поэтому о миграции химических элементов в поверхностных водах можно говорить с большой условностью.

В таком аспекте следует рассматривать группы компонентов разной степени растворимости и подвижности, выделяемые Н. М. Страховым (1960). Первую из них составляют легко растворимые соли хлористых и сернокислых соединений Na, K, Ca и Mg ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ). Они находятся только в виде истинных ионных растворов и мигрируют на большие расстояния. В растворенном и частью во взвешенном состоянии мигрируют карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , также алюминий и кремнезем), относимые Н. М. Страховым ко второй группе компонентов речных вод.

Соединения железа, марганца, фосфора и некоторых малых компонентов (V, Cr, Ni, Co, Cu и др.) составляют третью группу. Вследствие слабой растворимости они представлены небольшим количеством в растворах и мигрируют в них в форме коллоидов и в виде механически взвешенного материала. Некоторые из них практически (Cr, Ni, Be, Ge, Zn) переносятся в составе взвесей и лишь редко в форме растворов. Важной формой переноса указанных элементов является адсорбированное состояние, а также состояние примеси в составе решетки минералов. Кварцсиликатные и алюмосиликатные минералы (четвертая группа), растворимость которых в воде ничтожна, переносятся главным образом в виде взвеси и грубозернистого материала.

На основании работ многих авторов (Б. Б. Полынов, 1934; W. H. Twenhofel, 1936; Л. В. Пустовалов, 1940; Л. Б. Рухин, 1953; Н. М. Страхов, 1960; В. А. Ковда, 1946, 1947; К. И. Лукашев, 1963; Е. В. Шанцер, 1956; V. M. Goldschmidt, 1954; W. C. Krumbein and R. M. Garrels, 1952; К. В. Krauskopf, 1955 и др.) мы следующим образом сформулируем некоторые поло-

жения, характеризующие особенности супераквального и субаквального гидрогенеза и седиментогенеза, обусловленные комплексом геологических и физико-географических факторов.

1. Перенос и седиментация продуктов гидрогенеза обуславливаются главным образом характером разрушения пород, положением местности в рельефе, гидротермическими условиями, интенсивностью механической и химической денудации. Механический перенос господствует в горных условиях, в областях с активной эрозией почв, в областях господства механического разрушения над химическим выветриванием. Химический перенос господствует в областях интенсивного геохимического выветривания и разрушения пород и поступления в природные воды легкоподвижных химических соединений различных элементов (о миграционной способности химических элементов говорилось в главах I и II).

Число основных компонентов, растворенных в природных водах, играющих заметную роль в процессах гидрогенного седиментогенеза, в основном ограничено, и их природное многообразие невелико. Наибольшее участие в этих процессах принимают карбонаты, хлориды, сульфаты. Кремний в растворах природных вод наиболее заметно представлен в щелочных водах из минеральных источников и в очень незначительных количествах в метеорных водах (Г. В. Богомолов и др., 1967). Большая часть железа перемещается в природных водах в виде твердого стока, включая коллоиды и органическое вещество, в небольших количествах переносится в растворах. Алюминий — один из наиболее распространенных элементов в земной коре — является наименее подвижным в природных водах. Лишь кислые воды содержат иногда до 100 ч. на 1 млн. алюминия, но обычно меньше этой величины, концентрация марганца в природных водах составляет менее половины концентрации железа (С. Девис, Р. де Уист, 1970).

Повышенная концентрация таких элементов, как медь, цинк, свинец, никель, кобальт, мышьяк, уран и др., наблюдается в рудничных водах.

2. Ареалы распределения аквальных продуктов гидрогенеза определяются закономерностями, связанными с аллювиальной, делювиальной и пролювиальной деятельностью вод на суше; субаквальными условиями водоемов; гидроморфными условиями заболоченных территорий; ландшафтной подвижностью химических соединений.

3. Распределение подвижных в растворах химических продуктов в ландшафтах подчиняется следующим основным закономерностям (К. И. Лукашев, 1963).

Географический ареал миграции подвижных химических элементов тем более широк, чем они подвижнее и чем благо-

приятнее географические, физико-химические и биологические условия для их перемещения. Наиболее широким ареалом аккумуляции в зоне гипергенеза суши характеризуются продукты выветривания типа кремнезема и полуторных окислов железа, алюминия, наиболее узким — нитраты, хлориды и сульфаты, приуроченные главным образом к засушливым областям. Промежуточное положение между ними занимают соединения углекислого кальция, магния и натрия. Аккумуляция подвижных соединений кремния, алюминия и железа в окисной форме в коре выветривания характерна преимущественно для влажных областей суши земного шара. Ареалы накопления соединений углекислого кальция, магния и натрия охватывают преимущественно зону лесостепи, степи и полупустынь, а у хлоридов, нитратов и сульфатов приурочены в основном к полупустыням и пустыням.

4. Почва является специфической сферой гидрогеохимической деятельности природных вод. Последняя различна в зависимости от видов почвенных вод: парообразной, гигроскопичной, пленочной, капиллярной, гравитационной. Все виды почвенных вод содержат те или иные химические соединения и принимают участие в питании химическими элементами растений и животных организмов; в минералообразовании — путем гидратации, дегидратации, вхождения в кристаллическую решетку, присоединения к молекулам минералов и др.; в процессах выноса химических элементов и соединений и накопления их в иллювиальных горизонтах почв; в капиллярных процессах миграции глубинных минерализованных растворов к поверхности.

5. Гидрогеохимические особенности грунтовых вод в каждом конкретном случае определяются количеством атмосферных осадков, вертикальной миграцией (вниз или вверх), выщелачиванием, испарением, засолением (в засушливых областях), обогащением органическим веществом. С грунтовыми водами связаны многие гидрогеохимические ореолы рассеяния химических элементов в осадочной толще.

Основные геохимические типы продуктов поверхностного гипергенеза очень разнообразны.

В *субаквальных условиях*, т. е. в озерных водоемах, образуются аквальные аккумуляции механогенеза и химической садки растворенных в воде химических элементов и их соединений. На поверхности суши озера занимают 2,7 млн. кв. км, или 1,8% ее площади. Наибольшее количество озер сосредоточено в областях четвертичного оледенения и в бессточных внутриконтинентальных впадинах. В первом случае озера преобладают во влажных, во втором — в засушливых областях. Многие озера имеют временный сток. Уровни озер зависят от колебаний климата, базиса эрозии и других факторов.

Изучение озерных отложений представляет большой палеогеографический интерес для восстановления физико-географических условий развития земной коры и литогенеза в разные эпохи геологического развития земной коры. В последние годы детальное изучение озерных отложений осуществлено в Белоруссии сотрудниками Института геохимии и геофизики АН БССР (К. И. Лукашев, А. А. Хомич, А. Л. Жуховицкая) и Белорусского государственного университета (О. Ф. Якушко). Материалы изучения опубликованы во многих статьях, а также в монографиях «Геохимические провинции покровных отложений Белоруссии» (1969) и «Геохимия озерно-болотного литогенеза» (1971).

Как правило, озера, получающие обильное увлажнение, имеют слабоминерализованную воду. Воды озер с минерализацией от 1 до 35 г/л являются солоноватыми и свыше 35 г/л солеными. Соленые и солоноватые озера образуются в бессточных засушливых областях суши, испарение в них превышает поступление атмосферной воды. Составную часть солевого режима формируют ионы  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и  $\text{K}$ , в ряде случаев присутствуют небольшие количества  $\text{Br}$ ,  $\text{VO}_3$ . Известны озера, в которых донные отложения представлены гипсами, галитом, сульфатом кальция и магния, а также содой. Галит — наиболее распространенный минерал в отложениях соленых озер.

Большинство пресных озер богато растительными и животными организмами, за счет которых происходит образование осадков органического вещества, солей, углекислоты, сероводорода и других соединений. Различают олиготрофные озера — бедные питательными веществами (фитопланктоном), эвтрофные — богатые солями и планктоном и дистрофные — бедные солями (особенно углекислым кальцием), но богатые гуминовыми веществами.

В озерах, питаемых водой ручьев и рек, богатой органическими кислотами и соединениями железа, на дне, в местах, где нет течения, отлагаются железистые осадки, образующие железные руды. Часто в озерах происходит выделение кремнезема, в результате образуются опоки, реже кремнистые сланцы и роговики. Иногда на дне озера идет накопление больших количеств раковин моллюсков, образующих толщи известняков и мергелей. В тех случаях, когда в планктоне развивается большое количество диатомей, скелеты которых скопляются на дне озера, формируются диатомиты, иногда называемые инфузурной землей.

На дне мелких озер образуется органический сапропель. При обилии диатомей сапропель становится кремнистым, а при преобладании глинистых или известковистых частиц переходит в глинистый и известковый. С течением времени сапро-

пели подвергаются битуминизации и дают начало битумным сланцам. Для озер, питаемых ледниковыми водами, характерна ленточная слоистость или преобладание песчано-глинистых обломочных осадков.

Минеральный материал, поступающий с суши в озера, как правило, распределяется следующим образом: грубые осадки отлагаются в устье притоков, образуя дельты; мелкие — уносятся водой дальше и осаждаются постепенно по всему озеру в виде слоев иловатой глины. Вдоль крутых и скалистых берегов, где действует прибой, отлагаются и более грубые осадки — валуны, галька, гравий и песок. В пресных озерах в составе иловатой глины встречаются мергель, озерный мел и органические остатки. Песчаные и галечниковые отложения отмелей и осыпей содержат часто остатки животных и растений (кости, стволы, ветви, стебли и т. д.). Наиболее благоприятными условиями для соленакопления характеризуются соляные озера аридных и полуаридных областей.

Материалы по изучению соляных озер указанных областей показывают, что в химическом и минералогическом составе их обнаруживается зональность. По мере перехода от степей к собственно пустыням увеличивается минерализация озерных вод, седиментация изменяется от карбонатной к сульфатной и хлоридной. В условиях карбонатной седиментации сухих степей и в осадках накапливаются главным образом минералы — кальцит, доломит, силикаты магния; в условиях полупустынь, где минерализация рапы соляных озер возрастает за счет увеличения содержания сульфатов кальция и натрия, в осадках накапливаются преимущественно сульфаты кальция и натрия: гипс, мирабилит, тенардит, глауберит, астраханит. Наконец, в собственно пустынных областях с наиболее минерализованными водами преимущественно хлоридного и сульфатного типов в осадках аккумулируется главным образом галит с большей или меньшей примесью астраханита, эпсомита и др.

На седиментацию соляных отложений большое влияние оказывает периодическое изменение климата, петрографо-минералогический состав водосборных площадей, колебательный режим суши и морских побережий. Сочетание этих факторов определяет солевой состав рапы донных и иловых отложений озерных котловин, пестроту в распределении галогенных минералов и фациальные особенности солевых аккумуляций.

С колебаниями климата теснейшим образом связан переход соляных озер от одних гидрохимических типов к другим:

Усыхание

Карбонатный тип — сульфатный тип — хлоридный тип

Увлажнение

Наиболее детально эти вопросы рассмотрены в работах М. Г. Валяшко (1952), А. И. Дзенс-Литовского (1960) и др.

В зависимости от источников питания соляные озера генетически подразделяются на озера морского и континентально-происхождения.

Отличительной чертой континентальных озер является их гидрохимическое разнообразие. Рассолы морского происхождения наследуют тип питающих морских сульфатных вод. Экспериментальные исследования Я. Г. Вант-Гоффа (1936) позволили установить основные сочетания солей, которые образуются при испарении морской воды. Наблюдается следующая последовательность кристаллизации: гипс, галит, ангидрит, полигалит, астраханит, эпсомит, гексагидрит, каинит, карналлит, бишофит, причем после образования гипса кристаллизация всех солей идет в сопровождении галита.

В природных условиях часто происходит отклонение от экспериментальных схем Вант-Гоффа, Брайча и других авторов, так как в водной системе часто осаждаются неустойчивые минеральные формы. Это вызвано тем, что кинетические факторы препятствуют осаждению устойчивых фаз в пределах их устойчивости.

Играют роль также фактор времени, необходимого для превращения неустойчивой минералогической формы в устойчивую, концентрации электролитов, химическая природа неустойчивого продукта, температура и давление перекрывающих пластов.

Индикаторами галогенеза являются: состав минералов и их цикличность в разрезе; химический состав включений (жидких, газовых и твердых); типоморфные особенности аутигенных минералов; состав и соотношение солевых макро- и микрокомпонентов. Из последних исследователи уделяют большое внимание щелочным металлам (Li, Rb, Cs) и галофильной группе (F, Br, J, Sr, B).

Как установили В. И. Седлецкий и Е. М. Мельникова (1970), в процессе галогенеза наряду со сменой минеральных видов карбонатов в сторону более магнезиальных (кальций—доломит—магнезит) происходит эволюция их габитуса от изометрического к пластинчатому. С повышением концентраций рапы остороромбоэдрический кальцит сменяется доломитом, который затем уступает место псевдооктаэдрическому и далее пинакоидальному и призматическому магнезиту.

Интересные данные об изменении физико-химических условий формирования галогенных образований Украины получены О. И. Петриченко и Е. П. Сливко (1971). Эти авторы изучали жидкие, газовые и твердые включения в галите и определили химический состав (K, Mg, Ca,  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) и pH—Еh растворов отдельных включений, температуру

гомогенизации многофазовых включений, состав газов ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) и их внутреннее давление.

Проведенные исследования позволили установить, что образование солевых осадков в древних эвапоратах на территории Украины происходило вследствие испарения растворов хлоридного (в девоне) и сульфатного (в перми и неогене) типов.

Согласно указанным авторам, присутствие только однофазовых жидких включений в галите из неогеновых отложений показывает, что минерал не подвергался воздействию повышенных температур и давления в период становления штока. Состав растворов жидких включений в перекристаллизованном галите близок к составу исходной рапы эвапоратов.

В то же время образцы из девонских отложений (седиментационный и перекристаллизованный галит) показывают, что во время формирования соленых штоков каменная соль подвергалась процессам метаморфизма при повышенной температуре ( $90-120^\circ C$ ) и давлении ( $150-300$  атм).

Особенностью соляных озер является их свойство накапливать некоторые металлы и редкие элементы.

Изучение физико-химической сущности этого процесса показывает, что здесь играют роль ряд факторов. В частности, некоторые элементы (Br, J, As, B, W и Mo) характеризуются повышенной растворимостью соединений с натрием. Поэтому они могут накапливаться в растворе при минерализации щелочных вод. Накопление катионов таких элементов, как Li и Rb, связано со значительной растворимостью их соединений с анионами вод ( $Li_2CO_3$ , LiCl, RbCl и др.).

Накопление катионогенных элементов в водах озер сдерживается их сорбцией мелкодисперсными (глинистыми) частицами. Сорбция редких щелочных элементов интенсифицируется в щелочных средах. Концентрация металлов распределяется в порядке, обратном их способности сорбироваться. Сила воздействия глинистых частиц и степень метаморфизации рассолов соляных озер зависит от соотношения твердой и жидкой фаз. В условиях повышенной концентрации рапы глины поглощают катионы калия, натрия и в меньшей степени магния с вытеснением в раствор кальция. При низких концентрациях процесс катионного обмена идет в обратную сторону — поглощается кальций и вытесняется натрий и калий (Е. П. Сливко, О. П. Петриченко, 1967).

Ряд элементов (Th, Ti, Nb) может присутствовать в щелочных водах благодаря комплексным соединениям с адендами этих вод — карбонат-ионами, фтором, органическим веществом.

Эти комплексные соединения обладают достаточной растворимостью, поэтому возрастание минерализации вод вслед-

ствие испарительной концентрации способствует и накоплению в них элементов-комплексообразователей.

Некоторые соляные озера, например озера Крыма, характеризуются высоким содержанием органического вещества. В иловых отложениях этих озер широко развиты биохимические реакции десульфатизации сульфат-иона с последовательным образованием сульфидов, бикарбонатных и карбонатных соединений. Процесс восстановления сульфат-иона ведет к уменьшению коэффициента  $MgSO_4/MgCl_2$  и к переходу рапы в хлоридный тип (Е. П. Сливко, О. И. Петриченко, 1967). Согласно данным Крамбейна и Гаррелса (Krumbein and Gargels, 1952), М. С. Баас Беккинга и др. (1963), а также ряда других авторов, галогенные толщи обычно накапливаются в слабощелочных условиях (рН 6,5—8,0) с окислительным потенциалом ( $E_h$  равно примерно 350 мв) над осадком и восстановительным в донных илистых отложениях.

В ряде случаев соляные озера характеризуются сильнощелочными условиями среды. Например, в соляных озерах Восточного Памира рН вод достигает 10 (С. Р. Крайнов и др., 1971). Согласно указанным авторам, район озер расположен на высоте 3,8—4,2 км. Воды озер представляют собой рассолы  $Cl-CO_3(HCO_3)-SO_4-Na$  типа с минерализацией до 100 г/л и более. По классификации М. Г. Валяшко эти озера относятся к карбонатному типу. Формирование их химического состава связано с испарительной концентрацией вод гранитоидных пород, происходящей в условиях резко аридного климата. Воды обогащены многими редкими элементами (W, Li, Rb, V, Th, Ti, As, Mo, Vg, J). Ориентировочные формы нахождения элементов, по данным С. Р. Крайнова и др. (1971), и коэффициенты их концентрации ( $K$ ) приведены в табл. 15. Источником редких элементов для вод озер являются метаморфические породы докембрия и граниты мезозойского возраста с околочларковыми концентрациями большинства этих элементов.

Агенты привноса смешанные и различны для отдельных элементов. Привнос элементов в озера надо связывать не только с поверхностными и грунтовыми водами, роль которых в питании озер очевидна, но и с глубинными трещинно-жильными водами.

Район озер расположен в области интенсивного вулканизма, характеризующейся разгрузкой глубинных вод (углекислых и азотно-термальных), многие из которых обогащены W, Mo, Nb и другими элементами.

Яркими примерами гидроморфного седиментогенеза в засушливых зонах являются аккумуляции солей на поверхности почвы в результате испарительных процессов. Эти вопросы наиболее подробно изучены В. А. Ковдой (1947). Глубина, с ко-

Ориентировочные формы нахождения элементов и коэффициенты их концентрации ( $K$ ) в водах озер Восточного Памира

Элементы		Формы нахождения в водах	$K$
Катионогенные	Li	Li <sup>+</sup>	1—2
	Rb	Rb <sup>+</sup>	$8 \cdot 10^{-3}$
Комплексообразователи	TR	Карбонатные и фтор-карбонатные комплексы	$n \cdot 10^{-3}$
	Ti	Фтор-карбонатные комплексы, соединения с органическим веществом	$2 \cdot 10^{-3}$
	Nb	Карбонатные, фтор-карбонатные комплексы, соединения с органическим веществом, ниобат-ионы	$2 \cdot 10^{-3}$
Анионогенные	B	Анионы борных кислот	2—5
	As	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	5—6
	Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5
	W	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1—2
	Br	Br <sup>-</sup>	18—25
	J	J <sup>-</sup>	5

торой может идти интенсивное испарение, определяется климатическими условиями. Испарение практически прекращается при глубине 140 см в Западной Сибири и при глубине 270—300 см в Средней Азии. С ним в тесной связи находится минерализация грунтовых вод. Она увеличивается по мере возрастания интенсивности расхода грунтовых вод на испарение, т. е. по мере приближения уровня их к поверхности. В Сибири максимум минерализации достигает 40—50 г/л, в Нижнем Поволжье и Приаралье — 100—150, в Узбекистане, Таджикистане и Азербайджане — 200—220 г/л. Процесс соле-накопления в грунтовых водах распространяется на глубину до 3,5, а иногда и до 20 м в толщу водоносного горизонта. Испарение сопровождается стадийной сменой качественного состава солей.

В. А. Ковда различает следующие четыре стадии формирования минерализации грунтовых вод по мере увеличения концентрации солей.

1. Силикатно-щелочные воды с малой минерализацией (1—3 г/л) и заметным преобладанием в составе ионов HCO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, Mg, Na и силикатов. При насыщении воды некоторыми из этих ионов происходит выпадение из раствора в осадок соединений карбонатов и силикатов.

2. Карбонатно-кальциевые малосульфатные воды с минерализацией 3—5 г/л. При насыщении воды происходит выпадение в осадок карбонатов и сульфатов кальция совместно с соединениями кремния.

3. Хлоридно-сульфатные воды с минерализацией 5—10—20 г/л, а в отдельных случаях 70—100 г/л. Для этой стадии характерно непрерывное совместное выпадение в осадок соединений кремния,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$  и частично  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

4. Сульфатно-хлоридные, наиболее концентрированные воды с минерализацией выше 35—50 г/л, в отдельных случаях 100—150—200 г/л. Эта стадия характеризуется насыщенностью раствора силикатами, карбонатами Ca и Mg, сульфатами Ca и Na, которые выпадают в осадок. При сильно возрастающей минерализации растворов большое значение для этих вод имеют процессы катионного обмена Na, Ca и Mg в породах, в результате чего в воде часто накапливаются повышенные количества Ca и особенно Mg.

Как отмечает В. А. Ковда (1946, 1947), существенным отличием соленакпления в почвенных растворах, по сравнению с соленакплением в грунтовых водах, является большая растворимость сульфатов вследствие более высокой температуры почвенных горизонтов; поэтому при одинаковых концентрациях почвенные растворы являются более сульфатными, чем исходные грунтовые воды. Максимальные концентрации солей в почвенных растворах достигают 300—400 г/л; при этом абсолютная и относительная концентрация солей обычно значительно ниже, чем в грунтовых водах. Степень засоленности почв при одинаковой глубине залегания грунтовых вод возрастает с увеличением их минерализации. Наряду с накоплением легкорастворимых солей идет еще более интенсивное накопление гипса, что ведет к нейтрализации карбонатов щелочей и сульфатному засолению с высоким содержанием гипса и углекислого кальция.

Установлено, что в засушливых районах засолению способствует растительность. В погоне за влагой растения простирают свою корневую систему на большие глубины (5—7 м), впитывают там влагу и испаряют ее через листву. Происходит повышение минерализации почвенных растворов и в то же время дифференциация в ионном составе, вызываемая потреблением только определенных ионов K, Ca,  $\text{HPO}_4$ ,  $\text{CO}_3$  и др. В результате такого избирательного действия растений извлекается из глубины на поверхность большое количество ионов, которые после отмирания растений и минерализации их остатков способствуют засолению почво-грунтов. Рис. 32, 33 иллюстрируют накопление солей в почве в зависимости от концентрации, глубины грунтовых вод, испарения и других факторов.

Главнейшими представителями почвенного засоления являются солончаки, содержащие в поверхностном или более глубоких горизонтах растворимые в воде минеральные соли. Солончаки содержат в своем составе легкорастворимые натриевые соли, в основном хлориды, сульфаты, карбонаты, вместе с которыми присутствуют также соли кальция. Среди них по морфологическому строению выделяются корковые, пухлые, такыровидные, луговые, а по химическому составу хлоридные, сульфатно-хлоридные, хлоридно-сульфатные, сульфатные, натриевые или натриево-кальциевые и др.

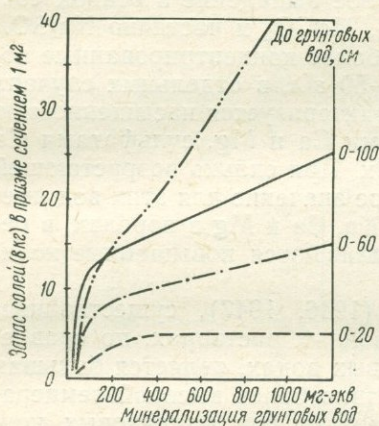


Рис. 32. Зависимость между минерализацией грунтовых вод и соле-накоплением в почве (по В. А. Ковде)

Среди продуктов *супераквального седиментогенеза* широким распространением пользуются торфяно-болотные отложения.

Генетическую и химическую характеристику их можно найти во многих учебниках и других работах. Большой вклад в изучение торфа внесли В. Н. Сукачев (1929), В. С. Доктуровский (1935), Н. Я. Кац (1941), С. Н. Тюремнов (1949), В. Е. Раковский (1949) и др. В 1969 г. при участии и под редакцией М. И. Нейштадта издан «Атлас торфяных месторождений СССР», в котором исследуется генезис торфа, его запасы и распространение в биосфере. Геохимическое изучение торфяно-болотных отложений началось лишь недавно. Ряд работ в этой области опубликован сотрудниками Института геохимии и геофизики АН БССР (К. И. Лукашев, В. А. Ковалев, В. А. Генералова и др.).

Здесь мы приведем лишь наиболее важные сведения о геохимических особенностях торфообразования. Накопление торфа происходит двумя путями: в болотах и при зарастании водоемов. Геохимические условия торфообразования в них различны. Геохимические особенности торфа зависят также от того, где он образуется, т. е. в условиях верховых, низинных или переходных болот.

Верховые болота развиваются на более приподнятых элементах рельефа (на водоразделах, террасах рек), поверхность

их обычно выпуклая. Главный торфообразователь таких болот — сфагнум — развивается преимущественно на субстратах, бедных основаниями, и питается водой, бедной минеральными солями. Поэтому торфы этих болот имеют небольшую зольность (от 1,5 до 5%), состоящую преимущественно из двуокси кремния. Кроме того, в них содержится 0,8—1,5%

<i>Соединения</i>	<i>Грунтовые воды</i>	<i>Почвенные растворы</i>	<i>Грунты</i>	<i>Солончаковые коры</i>
$SiO_2$				
$R_2O_3$				
$CaMg(CO_3)_2$				
$CaCO_3$				
$CaSO_4$				
$Na_2SO_4$				
$Na_2CO_3$				
$MgSO_4$				
$NaCl$				
$MgCl_2$				
$CaCl_2$				
$NaNO_3$				

Рис. 33. Схема дифференциации соединений при испарении почвенно-грунтовых вод (по В. А. Ковде)

азота, 0,1—0,2% серы. В тех случаях, когда в составе торфообразователей верхового торфа содержатся кустарники, они богаты битумами — до 4% восков, 4—5% парафинов, до 10% смол. Воски верхового торфа по составу ближе к монтан-воску землистых углей. Малоразложившиеся верховые торфы содержат много углеводов.

Главные торфообразователи низинных болот, т. е. болот, образующихся в большинстве случаев в котловинах, — осоки,

камьши, тростники, мхи и т. д. Рассматриваемые болота питаются грунтовыми водами, часто содержащими разнообразные минеральные соли, поэтому и торфы отличаются гораздо большей зольностью (5—20, иногда 50%). В низинном торфе содержится 2—3,8% азота, 0,3—0,5, реже до 1% серы; в золе преобладают окиси кальция и магния. Встречаются разности торфа, богатые фосфором (вивианиты).

Переходные (или мезотрофные) болота — это промежуточный тип между верховыми и низинными болотами. Они характеризуются умеренным минеральным питанием и смешанным древесным, древесно-осоковым, древесно-сфагновым, осоково-сфагновым и другим переходным составом торфов. Зольность этих торфов колеблется в пределах 3—8%, содержание азота — 1—2,6%.

Лигнин, воски и природные производные фенатриенового ряда — наиболее устойчивая часть торфообразователей. Интенсивнее разрушаются белки растений и целлюлозы. Азотные вещества в торфе представлены смесью легкогидролизуемых соединений и вовсе негидролизуемых. В малоразложившихся торфах и мхах содержатся фенолы, с которыми связана высокая стойкость углеводов и антисептические свойства мхов и отдельных видов торфов. Зольность особенно высока у низинных торфов, они богаты также азотом, кальцием и фосфором. Для них характерна меньшая кислотность. В верховом торфе азота почти в два раза меньше, чем в низинном, кальция и фосфора в несколько раз меньше, кислотность их почти в два раза больше.

В настоящее время уже выяснено, что степень разложения торфа возрастает в пределах каждого вида торфа в зависимости от роста содержания золы; увеличение содержания целлюлозы приводит к увеличению степени разложения. Вместе с тем наличие в растениях фенолов (во мхах, сосне и др.) тормозит разложение их органического вещества.

Заметим, что типы болот и торфяников изменяются не только в пространстве, но и во времени. Нередко можно наблюдать, как толщи торфа сохраняют следы последовательной смены одного типа другим, т. е. низинные сменяются верховыми или переходными и наоборот.

Наиболее крупные залежи торфа связаны с лесной и лесотундровой зонами, в меньшей мере с тундровой и в небольшой степени со степной и полупустынной зонами.

В Советском Союзе изучению торфяных болот уделяется большое внимание. Согласно данным М. И. Нейштадта (1969), разными видами разведки исследовано более 60 000 отдельных болот общей площадью около 60 млн. га. В СССР общая площадь торфяных залежей составляет 71,5 млн. га с общегеологическими запасами 158 млн. т воздушно-сухого торфа, или

около 60% мировых запасов. Суммарные мировые ресурсы торфа составляют 277 000 млн. т.

В результате поверхностного гидрогенеза образуется большое разнообразие аллювиальных, делювиальных и пролювиальных отложений, обязанных деятельности речных и склоновых вод. С гляциальным гидрогенезом связано образование ледниковых и водноледниковых отложений, весьма характерных для четвертичной толщи северного полушария. Эти вопросы детально характеризуются в работах Е. В. Шанцера (1966), К. И. Лукашева (1960а, 1971) и др. В аспекте геохимических поисков элементов в зоне гипергенеза эти отложения рассмотрены также в работе «Геохимические поиски элементов в зоне гипергенеза» (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1967). Ценные материалы геохимического изучения аллювиальных, флювиогляциальных и моренных отложений четвертичной толщи Белоруссии содержатся в монографии «Геохимические провинции покровных отложений БССР» (1967), в работе «Геохимия четвертичного литогенеза» (В. К. Лукашев, 1970) и в монографии «Геохимия моренного литогенеза» (К. И. Лукашев, С. Д. Астапова, 1971).

II. Процессы и продукты карстового гидрогенеза. Изучению карстовых процессов уделяется большое внимание, однако в геохимическом отношении они еще исследованы мало. Карстовый гидрогенез — это совокупность геохимических и механических процессов, обусловленных воздействием подземных и поверхностных вод на горные породы. Проникая в литосферу по трещинам и жилам, они вызывают растворение горных пород, изменение их состава и новообразования. Наиболее ярко карстовый гидрогенез проявляется там, где состав горных пород, условия их залегания и гидрогеологические условия благоприятствуют развитию этих процессов. В результате образуется комплекс специфических поверхностных и глубинных форм (подземные пустоты, пещеры, воронки, заполненные водой и другие формы микрорельефа), получивших название карста.

По подсчетам Г. А. Максимовича (1963), площадь, занятая на земном шаре растворимыми породами, исчисляется: для карбонатных пород около 40 млн. кв. км, для гипсов и ангидритов — около 7 млн. кв. км, для каменной соли и других галитов — до 4 млн. кв. км. Карстовые процессы активно протекают в лессовых породах, богатых карбонатами с образованием просадочных воронок. В ряде случаев карстовые явления получают развитие в песчаниках, конгломератах с известковым и гипсовым цементом, который при благоприятных условиях растворяется и выносится; известен также карст в глинистых породах, образующийся в условиях аридного климата. В районах вечной мерзлоты широко развит термокарст, обуслов-

ленный таянием льда в почво-грунтах (К. И. Лукашев, 1938). Изучение карстовых областей позволяет считать, что в зависимости от условий залегания легкорастворимых пород карстовый гидрогенез развивается как на поверхности Земли (поверхностный карст), так и в ее глубоких горизонтах (покрытый карст).

Общепризнанная классификация карстов пока отсутствует. Г. А. Максимович (1963) выделяет их по разным признакам: внешним — обнаженность рельефа и др.; внутренним — литология, химический состав пород, условия залегания и др.; времени и активности карста — современные, древние, унаследованные, омоложенные, активные, пассивные; морфометрии — размеры карстовых форм; по комплексу признаков — геотектоническим условиям, относительной мощности карстующего массива, положению карстующего массива относительно базиса эрозии, степени закрытости карстующего массива, литологическому характеру карстующейся породы, по химическому характеру агрессивного фактора, степени однородности карстующего массива, степени развития подземной гидрографии и др.

В Советском Союзе карстообразование активно протекает в Крыму, на Кавказе, в Поволжье, на Урале, в предгорьях Копет-Дага и в других районах. В большинстве случаев эти процессы связаны с широким распространением гипсов, известняков, доломитов и меловых пород.

Некоторые рудные, минералогические и геохимические вопросы, связанные с карстообразованием, освещаются в работах А. Е. Ферсмана (1940), И. И. Гинзбурга (1952), К. И. Лукашева (1958), а процессы формирования соляного карста — в работах А. И. Дзенс-Литовского (1940—1960), А. Е. Ходькова (1959), И. К. Зайцева (1940).

*Основные геохимические продукты карстового гидрогенеза.* С карстовым гидрогенезом связано образование самых разнообразных геохимических продуктов, в частности остаточных и аккумулятивных, в результате выщелачивания пород и химической садки из водных растворов. Попадающий в пустоты, трещины и жилы в растворенной или коллоидной форме материал может осадаться в результате взаимодействия химических соединений между собой, коагуляции коллоидов или в виде механических взвесей. Растворы, содержащие железо, встречаясь с карбонатными породами, образуют водную окись железа, переходящую затем в бурые железняки. Часто накапливаются кальцит, халцедон, опал, горный хрусталь, барит, флюорит и др.

Натечные образования характерны для пещер. Они чаще всего состоят из карбоната кальция и нередко образуют целые системы сталактитов и сталагмитов.

В верхней части рудных месторождений растворение и выщелачивание сульфидов тяжелых металлов, карбонатов и ряда других минералов ведут к образованию и обогащению первичной руды остающимися на месте труднорастворимыми ценными металлами: золотом, медью и др.

Известны месторождения карстового происхождения каолинов, скопления барита, свинцово-цинковых руд, сернокислого стронция, флюорита (А. Е. Ферсман, 1940).

В сухих районах, например в пустыне Атакама, отмечаются пещеры со скоплением чистой селитры, образование которой связано с азотной кислотой (Bateman, 1940).

У нас в Крыму, в пещерах меловых известняков, встречаются скопления волокнистых масс калиевой и натриевой селитры (К. И. Лукашев, 1958).

С карстами Урала связаны железные, никелевые и марганцевые руды, каолины, бокситы, фосфориты, россыпи благородных металлов и другие полезные ископаемые (И. И. Гинзбург, 1952а, б).

Развитие соляного карста сопровождается разрушением месторождений солей, выносом в больших количествах солей натрия, калия, магния, соединений брома, бора и прочих элементов. Длительное карстование и выщелачивание солей вызывает изменение соляных залежей вплоть до полного их исчезновения (А. И. Дзенс-Литовский, 1947).

Развитию соляного карстового процесса способствуют раскрытые и хорошо проточные соляные структуры; постоянный приток пресных вод и отток рассолов (в насыщенных рассолах не происходит растворение солей); соляная полосчатость, обусловленная присутствием в солях прослоев гипса, ангидрита, доломита, глины; изменения температурных условий (повышение температуры увеличивает растворимость солей, понижение — способствует кристаллизации солей).

Знание закономерностей развития карстового процесса можно использовать для его регулирования и получения рассолов для соляной и химической промышленности.

Большое практическое значение представляют, в частности, карстовые соляные озера. Наиболее изученными из них являются озера Илецкого соляного купола, Бахтумской котловины (группа Славянских озер) и др.

Карстовые воды характеризуются различной минерализацией, зависящей от состава и концентрации растворенных химических соединений, состава карстующихся пород и других факторов. Наименее минерализованными являются воды известнякового карста, большую минерализацию имеют воды гипсового карста и наибольшую — соляного карста (Г. А. Максимович, 1963). Для известнякового карста характерна преимущественно гидрокарбонатно-кальциевая (магниева)

минерализация, для гипсового — сульфатно-гидрокарбонатно-хлоридная; для соляного карста — хлоридно-натриево-сульфатная и хлоридно-натриево-калиевая минерализация.

Разнообразие гидрохимических фаций карстовых вод в общем определяется соотношением главных катионов (Ca, Mg, K, Na) и анионов ( $\text{HCO}_3$  и  $\text{SO}_4$ ), участвующих в карстовой минерализации.

Из сказанного видно, что геологическое, гидрогеологическое и геохимическое изучение карстового гидрогенеза представляет не только научный, но и большой практический интерес. В геохимическом отношении особого внимания заслуживает изучение минеральных образований карстового гидрогенеза, поверхностной и подземной карстовой денудации, гидрохимических фаций карстовых вод и рассолов и др.

Автором совместно с сотрудниками проводятся исследования карстовых явлений на мергельно-меловых отложениях турона Восточной Белоруссии с целью выявления геохимических различий между карстовыми процессами третичного (олигоцен-миоцен) и четвертичного периодов. Установлено, что гипергенные процессы наложили отпечаток как на морфологические черты карста отдельных эпох, так и на продукты выветривания, которыми выполнены карстовые воронки и полости. На рис. 34, б приведен пример карстовой воронки, заполненной материалом четвертичного возраста, которая расположена в карьере № 2 цементного завода около Кричева (Могилевская область, БССР).

Горизонт  $A_1$  представляет собой плотный серый мел. Горизонт  $A_2$  является переходным и состоит из мергеля серого и темно-серого с черными точечными Mn—Fe новообразованиями, с трещинами, заполненными песком из вышележащего горизонта. Трещины расширяются книзу. Нижняя часть воронки заполнена буровато-коричневым разнородным песком с окатышами мергеля и крупной галькой изверженных пород (Б). Встречаются небольшие линзочки — включения органического вещества (до 10 см). Горизонт В представляет собой чередование серых песчанистых и глинистых прослоев. Выше залегают желтые, среднезернистые флювиогляциальные пески с хорошо выраженной косой слоистостью (Г).

Моренный горизонт внизу темно-коричневый с кусками захваченного ледником мергельно-мелового материала (Д). Верхняя часть (Е) морены красно-бурая. Габитус моренный.

На рис. 35 приведены примеры более мелких по размеру карстовых проявлений. Изображена мелкая карстовая полость и валун, принесенный ледником (рис. 35, а). В процессе волочения в донной части морены валун оказывал механическое воздействие на ложе. Кроме того, выветриваясь под действием грунтовых вод, он, вероятно, оказывает действие как «ката-

лизатор» на развитие карстовых процессов. Так как реакции на его поверхности, по всей видимости, вызывают также растворение мергельно-меловых пород, снизу он окружен оболочкой из выветрелого материала.

Наряду с небольшими полостями (до 1 м) четвертичного возраста (в ПНР делались попытки датировать их методом

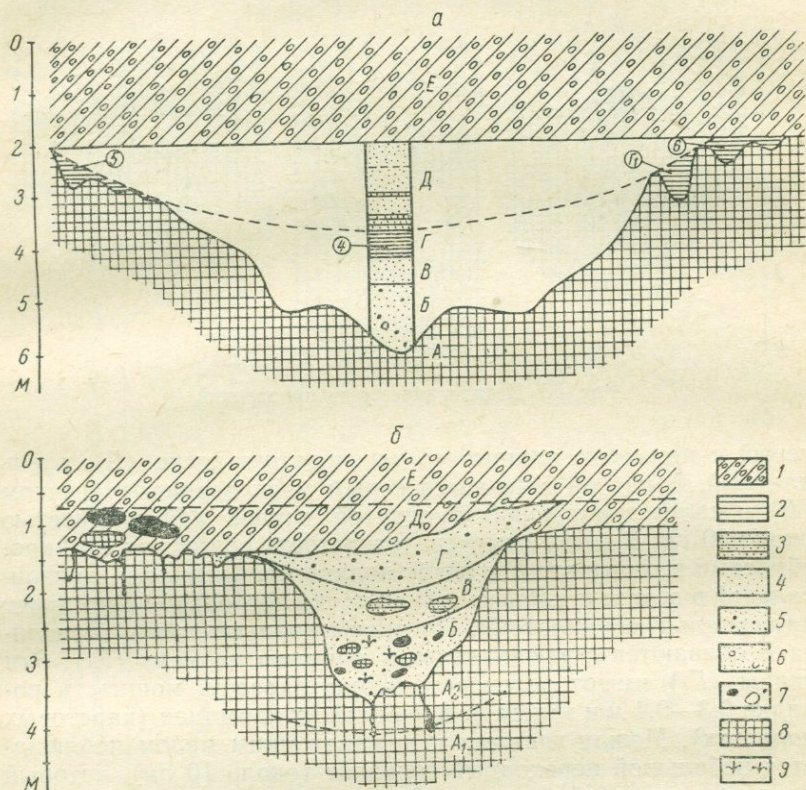


Рис. 34. Карстовые воронки и заполняющий их материал:

*а*—в районе Кричева, *б*—в районе Климовичей: 1—морена; 2—глина; 3—алезрит; 4—песок мелкозернистый; 5—песок разнозернистый; 6—песок с гравием и галькой; 7—обломки изверженных и осадочных пород; 8—мел; 9—растительные остатки. Цифры в кружках на рис. 34, 35 соответствуют номерам образцов в табл. 17

пыльцевого анализа) встречаются и более крупные — до 3 м. Возможно, что это обновленные в четвертичный период более древние полости (рис. 35, б).

Воздействие ледника не было одинаковым на всех участках меловой поверхности (рис. 35, в). В некоторых впадинах сохранились маломощные элювиальные глины. Карстовые полости третичного возраста достигают более крупного размера.

На карьере цементного завода в районе Климовичей (Могилевская область, БССР) эти образования под местным названием «свечи» достигают глубины до 20 м и более при ширине порядка 30—50 м. На рис. 34, а приведен пример такой воронки. Согласно нашему описанию, материал, заполняющий ее, представляет собой в нижней части песок крупнозернистый

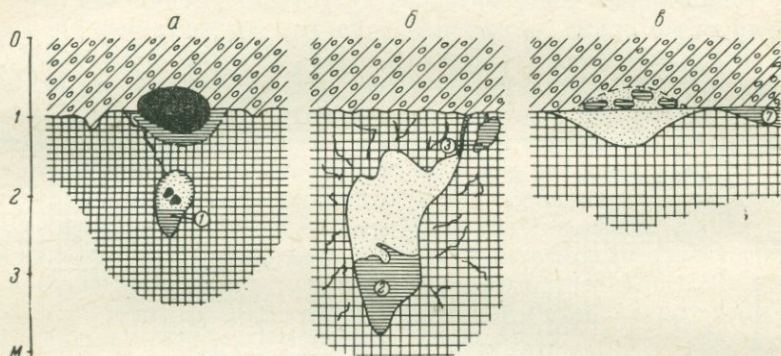


Рис. 35. Детали карстовых проявлений

серый с примесью глинистого зеленоватого песка (Б), очень плотный. Выше он сменяется серым мелкозернистым песком (В) и далее темно-серой буроватой глиной (Г) мощностью около 30 см. В песке отмечена слоистость волнистая с микросбросами в горизонте Б и слабо волнистая, близкая к горизонтальной в горизонте В. Указанная пачка несколько напоминает аллювиальную циклотему. По краям воронки глины горизонта Г сливаются с элювиальными глинами на мелу (Г<sub>1</sub>). Эти глины (Г<sub>1</sub>) имеют зеленовато-бурю окраску, мощность порядка 0,3—0,4 м и залегают в небольших карманах (карстовых полостях). Между глинами и нижележащим мелом наблюдается небольшой переходный горизонт (около 10 см), который представляет собой выветрелый палево-бурый мел.

Горизонт Д является ритмичным чередованием песчаных и глинистых прослоев. Выше (горизонт Е) залегает толща (7—10 м) сильно ожелезненных грубозернистых и гравийных флювиогляциальных песков и сильно опесчаненная морена. В табл. 16 приведены данные по величинам рН, содержанию Fe в солянокислой вытяжке и аморфного SiO<sub>2</sub> в щелочной вытяжке, а также содержание малых элементов. Величина рН изменяется в глинистых породах в пределах 7,5—8,6, а в подстилающих меловых породах достигает 9,34. В песчаных прослоях в карстовых полостях его значение опускается до 6,6.

Содержание аморфного SiO<sub>2</sub> в глинистых породах изменяется в пределах 0,06—0,13%. Наибольшее количество обиа-

Таблица 16

## Химический состав глин карстового гидрогенеза

№ образцов	Образец глины	Возраст	рН	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Ni	Co	Cr	V	Mn	Ti	Zr
				аморфн.	HCl	%							
1*	Коричневато-серая	Q	7,6	0,13	0,58	0,11	4,0	1,3	8,1	18	42	440	12,0
2	Зеленовато-серая с буроватыми пятнами	Q	7,9	0,08	0,61	0,61	4,8	нет	9,0	23	62	340	13,0
3	Коричневая	Q	8,6	0,06	0,07	нет	7,5	1,7	8,0	19	38	230	11,0
4	Темно-серая	Pg—N	7,66	0,07	0,12	0,11	6,0	1,0	11,0	21	8,0	520	13,0
5	Зеленовато-темно-бурая	Pg—N	8,22	0,07	0,29	0,12	6,7	2,4	9,5	16	10,5	225	11,0
6	Черная	Pg—N	7,9	0,09	0,20	3,7	13,0	2,9	9,5	23	11,0	240	11,5
7	Оливковая	Pg—N	7,7	0,10	0,49	0,04	6,7	1,2	9,0	18,5	74	240	10,0
8	Коричневато-бурая с лиловым оттенком	Pg—N	7,5	0,08	0,78	0,05	6,5	1,1	11,0	15	24,5	345	13,5

\* Номера образцов соответствуют их расположению на рис. 34, 35.

ружено в глине четвертичного возраста. Более значительно изменяются концентрации  $Fe_2O_3$  в солянокислых вытяжках: от 0,07 до 0,78%. Отношение  $FeO/Fe_2O_3$ , которое позволяет в некоторой степени судить об окислительно-восстановительных условиях, также указывает на довольно разнообразную фаціальную обстановку.

Выполнен также спектральный анализ содержаний некоторых малых элементов во фракции меньше 0,001 мм. Судя по ним, в четвертичных глинах, вероятно, несколько больше Mn. Колебания в содержаниях других малых элементов указывают на существование фаціальных различий, но ввиду небольшого количества данных пока трудно дать заключение о возрастных особенностях.

Дальнейшее изучение карстовых явлений разных геологических периодов на одном исходном карбонатном материале позволит лучше понять гипергенные процессы этих периодов. При этом приходится учитывать следующие положения:

1. Материал, заполняющий карстовые полости и воронки, представляет собой сочетание местного элювиального и дальнепринесенного материала, который отличается по генезису, форме и дальности переноса, способу осаждения, составу исходных пород.

2. Роль карста сводится к созданию специфической геохимической обстановки: а) резкий рН барьер; б) физико-химический барьер, на котором происходит коагуляция взвеси глинистых минералов из фильтрующихся вод; в) обстановка, благоприятная для циркуляции вод и промывного режима с выносом растворимых продуктов, причем в условиях усиленного дренажа наблюдаются высокие Eh и относительно низкие рН. В то же время в более глубоких частях ниже уровня грунтовых вод отмечаются низкие Eh и относительно высокие значения рН.

3. Очевидно, также необходимо обращать больше внимания на органическое вещество, попадающее в карстовые полости, как геохимический фактор.

В процессе выветривания материала в карстовых воронках происходит постепенный вынос Si и относительное накопление Al, Fe и Ti. Среди малых элементов более интенсивно выносятся Co, Ni, Cu и накапливаются V, Cr, Zr, Ga. Интенсивность развития этих процессов контролируется гипергенными факторами. В условиях теплого гумидного климата олигоцен-миоцена БССР (в конце миоцена он несколько напоминал современный климат Атлантического побережья США, судя по растительным остаткам) развитие глинистых продуктов в элювиальной коре мела и карстовых воронках достигло монтмориллонитовой стадии. В ряде случаев эти глины могут быть использованы как бентониты. В условиях тропиков и

субтропиков происходит развитие карстовых бокситов, глинистые продукты которых в зависимости от  $pH-Eh$  условий и других факторов представлены бёмитом, гиббситом, каолинитом, гётитом и гематитом.

В последние годы усилился интерес к изучению и использованию карстовых бокситов, особенно в средиземноморских странах (см. Материалы Международной конференции по геологии бокситов в Будапеште в 1969 г. и журнал «Литология и полезные ископаемые» № 3, 1970, стр. 127—133).

Кроме интенсивности процессов выветривания (в Венгрии доломиты превращены в доломитовую муку на глубине до 150—200 м ниже бокситов), большую роль в процессах образования карстовых бокситов играют геотектонические условия.

III. Процессы и продукты глубинного гидрогенеза связаны с гидрогеохимической деятельностью глубинных вод, миграцией их в осадочной толще, участием в минералообразовании, диагенезе и других геохимических реакциях.

Химический состав глубинных вод отражает палеогидрогеохимические условия области их образования и захоронения, а также источники их происхождения. Различают погребенные (седиментационные) воды, магматические, выделившиеся из магмы, метаморфические, выделившиеся в процессе метаморфизма, ювенильные, образующиеся в результате эндогенных процессов и др. За исключением погребенных седиментационных вод, другие типы подземных вод изучены мало.

Седиментационные воды залегают на разных глубинах в водоносных пластах между водонепроницаемыми горными породами. Находясь нередко под напором, при вскрытии они часто изливаются на поверхность или фонтанируют. Геологические условия их залегания — краевые части поднятий и более глубокие части полураскрытых структур или впадин. Для них характерна вертикальная гидрогеохимическая зональность, выражающаяся в увеличении с глубиной залегания их общей минерализации и изменении химического состава от пресных гидрокарбонатных вод до рассолов хлоридно-натриево-кальцевого состава. Эти вопросы в разных аспектах рассматриваются в работах К. И. Игнатовича (1959), Г. Н. Каменского (1954), Г. В. Богомолова (1954), О. К. Ланге (1958), Ф. А. Макаренко (1958), К. И. Лукашева и А. П. Марковой (1958—1961), П. А. Киселева (1964) и др.

Выделяются в основном три гидродинамические зоны — активного, замедленного и весьма замедленного водообмена с характерными для них гидрогеохимическими типами вод.

Пресные безнапорные подземные воды в основном гидрокарбонатного типа характерны для зоны активного водообмена; более минерализованные сульфатные и хлоридно-

натриевые воды — для зоны замедленного водообмена, высококонцентрируемые рассолы хлоридно-натриевого и хлоридно-натриево-кальциевого состава глубокой метаморфизации — для весьма замедленного водообмена с гидрогеологическими закрытыми структурами. В целом минерализация вод с глубиной увеличивается, хотя в ряде случаев отмечаются и исключения из этого правила. Формирование геохимических типов природных вод в значительной мере определяется составом пород, с которыми они взаимодействуют.

Глубинный гидрогенез, связанный с геохимической деятельностью подземных вод, формирует три основные группы продуктов. Одна из них представлена геохимическими типами пресных и минерализованных вод; другая — минералами и горными породами седиментогенеза — диагенеза; третья — газами самого разнообразного состава. В нашу задачу не входит подробное рассмотрение указанных групп продуктов глубинного гидрогенеза. Наиболее распространенными среди них являются пресные и минерализованные воды, формирующиеся в результате взаимодействия воды с горными породами, газами и биовеществом земной коры, с ее круговоротом в природе.

*Геохимия поровых растворов.* Под поровыми водами (растворами) понимаются воды, насыщающие поры горных пород, тонкие капилляры, микротрещины и межзерновое пространство. В породах они удерживаются силами межмолекулярного сцепления, а также системой замкнутых пустот. В отличие от прочносвязанных форм воды (кристаллизационная, гигроскопическая и др.) поровые растворы активно участвуют в геохимических процессах.

Поровым водам принадлежит большая роль при диагенезе осадков. Их объем может достигать 60% от объема осадка и более. Считают, что первоначальный их состав унаследован при седиментации. Их минерализация колеблется в значительных пределах, они могут быть как пресными, так и солеными.

В большинстве случаев минерализация поровых вод в глинах ниже, чем в подземных и трещинных водах водоносных горизонтов. Вместе с тем минерализация поровых рассолов, осадков бессточных озер Калифорнии и Орегона, по данным Дж. Блейра и др., в 5 раз превосходит минерализацию озерной воды (достигая 200 г/кг).

Ведущая роль, по мнению авторов, в формировании поровых рассолов указанных озер принадлежит  $\text{CO}_2$ . Поровые воды обогащаются  $\text{SiO}_2$  (до 790 мг/кг) и Na и обедняются K, который сорбируется глинистыми частицами.

Изучение проблемы связи состава водной вытяжки и поровых растворов (Г. В. Богомолов, 1968; Г. В. Богомолов, М. С. Яншина и др., 1962) показывает, что при сопоставлении

минерализации водных вытяжек с поровыми растворами из одних и тех же пород и пересчитанных на одну и ту же величину навески (например, 100 г породы) обнаруживаются более высокие значения минерализации водных вытяжек по сравнению с поровыми растворами. В частности, в проведенных опытах в водной вытяжке Na+K больше в 4 раза, хлора почти в 5, гидрокарбонатов в 2 раза, чем в поровом растворе. Эти данные показывают, что в процессе приготовления водных вытяжек происходит дополнительное растворение минеральных компонентов, содержащихся в породе. В связи с этим несомненно более правильное представление о солевом составе водной фазы породы могут дать поровые растворы.

В зоне замедленного водообмена и особенно в водах застойного режима (где скорость движения не превышает 1—3 м) наблюдается большая сходимость между химическим составом поровых вод, водных вытяжек и подземных вод, отмечается, что катионная часть поровых растворов водных вытяжек и вод из одних и тех же горизонтов более сходна между собой, чем анионная. Состав поровых вод в определенной степени связан с минералогическим составом пород.

Опыты У. Энгельгардта и К. Гейда (Engelhardt, Gaida, 1963) по изменению концентрации поровых растворов в процессе сжатия глинистых осадков показали, что на этот процесс влияет минералогический состав отложений. Отжимались чистые каолинитовые и монтмориллонитовые илы, насыщенные раствором NaCl и CaCl<sub>2</sub> в интервале от 30 до 3200 атм.

При опытах с монтмориллонитом было установлено, что с увеличением давления от 30 до 800 атм концентрация поровых растворов уменьшается. Это объясняется сорбцией ионов Na и K монтмориллонитом при сжатии ила. Однако при дальнейшем увеличении давления (до 3200 атм) в связи с полным использованием сорбционной емкости и одновременным уменьшением пористости ила вновь наблюдаются повышенные концентрации солей в поровых растворах. При сжатии каолинитовых глин не происходит заметного изменения концентраций солей в поровых растворах. Оказалось также, что темп сжатия и текстурные свойства илов зависят от концентрации поровых растворов. В насыщенных солями илах глинистые минералы образуют агрегатные сростки, препятствующие быстрому сжатию.

Э. Календер (Callender, 1969) изучал поровые воды донных осадков оз. Мичиган и Верхнего. Содержание Ca и Mg в этих водах (28—45 и 4—15 г/т соответственно) значительно превышает их содержание в озерных водах (12—33 и 2,8—11 г/т). Поровые воды оз. Мичиган находятся в равновесии с кальцитом и доломитом, поровые воды осадков оз. Верхнего — только с кальцитом. Все поровые воды находятся в равновесии

с каолинитом и приближаются к равновесию с монтмориллонитом, хлоритом и аморфным кремнеземом.

В поровых водах оз. Мичиган выше содержание таких элементов, как Mn, Cu, Ni и Zn, чем обычно в поровых водах морских осадков, хотя содержание этих элементов в морской воде и воде оз. Мичиган почти одинаковое. Большая часть Ca и Mg в осадках указанных озер входит в состав кальцита и доломита. Часть Mg, а также не менее 60% всего Fe осадков связана с глинистыми минералами, преимущественно хлоритом. Остальное железо и практически весь марганец присутствуют в виде аутигенных гидроокислов.

Существует зависимость между составом поровых вод и температурой, при которой они сжимаются. Согласно данным Дж. Бишофа и др. (Bischoff, 1970), повышение температуры (в интервале 5—22,5 °C) влечет за собой десорбцию K и Cl и их переход в поровые воды, тогда как тот же эффект способствует более прочному связыванию Mg и Ca в ионообменном комплексе. Опыты выполнялись на современных зеленых глинистых илах. В водах из нагретых образцов по сравнению с охлажденными содержание K увеличилось на 13,3%, Cl — 1,4%, тогда как содержание Mg и Ca уменьшается соответственно на 2,5 и 4,9%.

Одним из основных процессов формирования подземных вод является фильтрация атмосферных вод, в результате которой происходит вытеснение и замещение как подвижных вод более высокой минерализации, так и поровых растворов. Интенсивность этого процесса определяется геологическим строением отложений, литологическими особенностями пород и фактором времени. По-видимому, в благоприятных условиях в природе могут некоторое время сохраняться седиментационные поровые растворы. Анализы поровых вод океанических осадков (от плейстоцена до сеномана, 70—80 млн. лет) на типичном океаническом дне (в Атлантическом океане) показывают, что по общей солености и по содержанию Cl, Na, Ca, K, Mg и других основных компонентов они практически тождественны современной морской воде (Manheim, Bischoff, 1969, Н. М. Страхов, 1971 б). Отмечается ничтожное уменьшение содержания  $SO_4^{2-}$  (и то не всегда, как указывает Н. М. Страхов) и соответственно прирост  $HCO_3^-$ , что объясняется очень слабо протекающими процессами редукции в илах.

Эти данные показывают, что на протяжении последних 70—80 млн. лет солевой состав океана оставался постоянным. Н. М. Страхов допускает постоянство основного солевого состава океанической воды с конца рифея.

В отличие от типичного океанического дна, поровые растворы отложений Мексиканского залива характеризуются тем, что в районе развития соляных куполов наблюдается рост

общей солености с глубиной. Кроме того, в одной из скважин на глубине 140 м была встречена резкоопресненная вода. Эта скважина расположена примерно в 70 км от Миссисипской дельты.

По мнению Ф. Т. Мангейма, опреснение поровых вод (с содержанием всего 60 мг/л) вызвано возможной связью с грунтовыми водами континента в прошлом или даже в настоящий момент.

Особенности распределения  $\text{Cl}^-$  в интерстициальных водах в илистых отложениях палеогена на острове Хоккайдо изучали Кома Такэси и Сагава Акира (1970). Содержание  $\text{Cl}^-$  колеблется в широких пределах (от 188 до 8840 мг/л). Это указывает на различный генезис отложений. По мнению авторов, все образцы с нормальной или повышенной концентрацией  $\text{Cl}^-$  относятся к несомненно морским образованиям. Низкие отношения  $\text{Cl}^-$  связаны с отложениями, которые накапливались либо в пресноводных водоемах, либо испытали разбавление метеорными водами. Можно привести и другие примеры захоронения древних высокоминерализованных хлоридно-натриевых вод морского происхождения. На такой факт указывают Л. И. Номикос и П. А. Крюков (1968), которые изучали меловые глины в районе Кавказских минеральных вод. Однако в этом районе ниже указанного возраста глин залегают песчаные породы нижнего мела (альб, апт) и известняки валанжина, в которых соленые воды морского происхождения вытеснены инфильтрационными атмосферными водами. При этом поровые растворы также опреснились.

Состав поровых растворов может значительно изменяться в зоне тектонических нарушений в результате смешения различных вод.

На стадии диагенеза происходит изменение химизма поровых растворов. Прежде всего идет развитие восстановительных процессов. Расходуется сначала свободный кислород, затем связанный с железом, марганцем, серой, в результате уменьшается Eh и pH. Создаются условия для растворения и переотложения вещества, возникновения конкреционных образований, сокращения порового пространства.

Наиболее интенсивные диагенетические изменения происходят в илах в пределах десятка сантиметров и первых метров песчаных пород. Под влиянием процессов диагенеза поровые морские воды чаще всего метаморфизуются в бикарбонатно-натриевые и хлоридно-кальциевые воды.

Шарма Гхансьям (Sharma Ghanshyam, 1970) изучал взаимоотношение осадка и морской воды в ледниково-морских отложениях юго-восточной Аляски. Сравнивался химический состав поровых вод осадков и придонных вод. По сравнению с придонными водами суммарная минерализация поро-

вых вод меньше, чем придонных. В поровых водах уменьшается концентрация Са, но возрастает концентрация Na, К и Mg. Содержание Mn в поровых водах уменьшается с глубиной. Значения рН поровых вод 7,1—7,5; придонных — 7,1—8,4. В процессе исследований связь между составом поровых вод и содержаниями хлорита и иллита не обнаружена. Вместе с тем отмечается, что с увеличением алевритовой фракции в осадке возрастает содержание Na в поровых водах.

На процессы диагенеза и метаморфизацию поровых вод влияют состав седиментационных вод, степень дисперсности отложений, минералогический состав, емкость поглощения глинистой фракции, состав поглощенных катионов, гидратированность материала, содержание органического вещества и карбонатов.

При увеличении давления и уплотнении пород отжимается большое количество поровой воды. При этом постепенно уменьшается минерализация выжимаемых поровых вод, в первую очередь за счет труднорастворимых соединений. Первые порции отжимов воды при лабораторных исследованиях обогащены легкоподвижными компонентами ( $\text{Na}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , J). В последующих порциях относительно увеличивается содержание  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также ряда микрокомпонентов — брома, фтора и др. Последующие порции поровых растворов более кислые (по значениям рН).

Следует указать также, что часть органического вещества попадает в состав поровых вод. При давлении часть битумов отжимается и они становятся доступными для экстракции.

В последние годы поровые растворы изучаются в Институте геохимии и геофизики АН БССР. Опубликован ряд сообщений по этому вопросу (см. сб. «Поровые растворы и методы их изучения», 1968, а также работы Г. В. Богомолова, М. Ф. Козлова, А. В. Кудельского, Л. И. Матвеевой, 1969—1971). Автор изучал особенности поровых растворов четвертичных и третичных отложений (табл. 17) с целью выявления отдельных фациальных особенностей. Установлено, что химический состав поровых растворов отражает существующую гидрогеохимическую и гидродинамическую зональность. Так, в зоне интенсивного водообмена (она простирается в БССР до глубины около 300 м и частично включает отложения юры) господствуют пресные воды и в химическом составе поровых растворов преобладают гидрокарбонаты, второе место в анионной части принадлежит хлору. Катионы (в порядке преобладания) представлены кальцием, магнием и натрием. Поровые растворы гидрокарбонатно-хлоридные, кальциево-магниевого. Вниз по разрезу (примерно с глубины 300 м) начинают преобладать сульфаты и натрий. В таблице приведены данные Л. И. Матвеевой по Давыдовской площади в БССР.

## Состав поровых вод различных отложений, г/л

Порода	Возраст	Глубина, м	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$
<i>Белорусское Полесье</i>									
Среднее содержание в речной воде БССР	Q		0,2079	0,0066	0,0101	0,0438	0,0112	0,0010	0,0053
Глина черная (7432—9)*	Q	4,25—4,65	0,0561	0,0472	2,3602	0,5584	0,2001	0,1005	0,0720
Глина черная (5040—12)	Q	9,0—10,0	0,3283	0,2258	0,9779	0,2273	0,0936	0,0129	0,2934
То же (7916—1)	N	20,0—21,0	н. о.	0,1673	2,3602	0,5984	0,2027	0,0129	0,1608
Глина черная (7607—2)	N	19,0—20,0	0,1830	0,1532	1,3938	0,3898	0,1190	0,1005	0,1042
Глина серая (7608—1)	N	10,0—11,0	0,2593	0,1634	0,4870	0,0794	0,0039	0,1005	0,2811
Глина пестроцветная (7914—5)	Pg	8,0—9,0	0,1525	0,0829	0,0165	0,0707	0,0123	0,0133	0,0779
То же (7914—3)	Pg	12,0—13,0	—	—	—	0,0234	0,0074	0,0301	0,0370
Глина черная (7914—1)	Pg	19,0—20,0	0,9946	0,3297	0,0225	0,0134	0,0163	0,0129	0,6426
<i>Давыдовская площадь БССР</i>									
Глина	N	28,4	0,6405	0,1006	—	0,1515	0,0532	0,0322	
Известняк	Cr	171	0,4456	1,7801	3,4720	0,2475	0,1674	0,1273	2,3116
Алевролит	J	204	7,8483	3,3784	12,4456	0,2440	0,2969	0,7145	9,8476
Глина	J <sub>3</sub>	221	0,3804	0,1193	5,6626	0,2672	—	0,2698	2,0525
Глинистый мергель	J <sub>2</sub>	326,4	2,1281	1,4915	0,3794	0,0814	0,8895	0,7083	1,2112
Глина	T	379,5	0,6309	4,0836	0,4864	0,0488	—	0,1963	2,9113
Алевролит	P <sub>2</sub>	386,5	0,3941	13,0116	0,7835	0,3832	0,1509	1,4897	7,3616
Алевролит	D	403,8	0,5460	17,5651	1,2276	0,9543	0,8108	0,1857	9,4486
Глина	D	502,6	0,2548	22,2408	1,1933	0,5913	0,7140	0,4231	12,8147
Глина	D	529,8	0,5083	32,6609	5,9665	0,6511	0,7296	0,4425	20,9752
Глина	D	555,7	0,3282	43,8882	3,3474	0,8216	1,3265	1,2741	25,7361
Глинистый мергель	D	662,2	0,1777	63,5883	3,4539	2,1445	2,2417	1,2175	35,5444
Стандартная морская вода, г/кг			0,14	19,4	2,7	0,41	1,29	0,39	10,8

\* В скобках номера образцов и скважин.

В составе анионов возрастает роль  $\text{Cl}$ , с глубиной преобладание гидрокарбонатов над сульфатами постепенно сменяется обратным соотношением. В катионной части поровых растворов возрастает относительное содержание  $\text{Mg}$  по отношению к  $\text{Ca}$ . С одной стороны, в этой зоне начинает сказываться влияние остаточного морского комплекса элементов, с другой, это зона замедленного движения подземных вод.

В процессе исследований было установлено, что породы глубже 3000 м оказались практически неотжимаемыми.

Проведенные нами исследования кайнозойских отложений Полесья показали, что в пределах зоны активного водообмена отдельные геохимические фации также характеризуются специфическими особенностями. Образец черной глины (7914-1) из нижней части разреза Стародубка в Гомельской области характеризуется более высокими содержаниями по сравнению с другими образцами  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}$ . Он взят из отложений верхнего олигоцена. Черные глины залегают на морских глауконитовых песках. Однако до последнего времени считалось, что эти глины пресноводные и собственно с них начинается континентальная история развития Полесья в кайнозое. Повышенные содержания  $\text{Cl}$  и  $\text{Na}$ , более высокие значения коэффициента

эпта  $\frac{\text{Na} + \text{K}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$  дают основание считать, что в них остались

следы влияния морской воды и эти глины скорее прибрежно-морские. Они также отличаются более высокими содержаниями  $\text{V}$  и  $\text{Ni}$ , что, по данным Кейта и Дегенса (Keit and Degens, 1959), является характерной чертой органической фракции морских отложений. Образцы 7914-3 и 7914-5 взяты в том же разрезе Стародубка выше и представляют собой пестроцветные глины. В глинистой фракции этих глин резко преобладает каолинит. Они характеризуются пониженными содержаниями большинства катионов и анионов. Особенностью их является более высокое содержание железа в поровых растворах. рН поровых растворов из них значительно отличается от рН водных вытяжек.

Образцы 7608-1 (д. Славинск) и 7607-2 (д. Белановичи, Петриковский район Гомельской области) взяты из двух близкорасположенных обнажений и, как мы предполагаем, из одного и того же горизонта верхнемиоценовых глин. Характерная черта состава глинистой фракции — высокое содержание монтмориллонита. Образец 7607-2 представляет собой черную глину с содержанием органического вещества около 0.5%, образец 7608-1 — серую глину с очень низким содержанием органического вещества. Образцы обращают на себя внимание несколько более высоким содержанием  $\text{K}$ .

Ранее (В. К. Лукашев, 1970) нами было установлено, что вверх по стратиграфическому разрезу растет количество рас-

сеянного органического вещества и изменяется отношение битумов и гуминовых кислот в пользу последних. Как видно из нашей таблицы, верхнемиоценовые и особенно четвертичные отложения резко отличаются по содержанию  $SO_4$ , что, вероятно, связано с присутствием рассеянного органического вещества в породах и его преобразованием (табл. 17).

Характерной чертой поровых растворов из четвертичных отложений является также высокое содержание  $Ca^{2+}$ .

Приведенные выше особенности поровых растворов находят отражение и при изучении поглощенного комплекса глинистых отложений. При изучении познанских глин в ПНР

нами было обнаружено, что отношение  $\frac{K^+ + Na^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$  изменяется

с 0,71 на глубине 97,0 м до 0,20 на глубине 60,0—62,4 м, т. е. в самой верхней части этого горизонта. Возможно, это связано с переходом от аридного климата и морских условий литогенеза к гумидным и пресноводным условиям среды. В существенно монтмориллонитовых познанских глинах были обнаружены образцы, где в поглощенном комплексе преобладал К, что согласуется с нашими данными, полученными на основании изучения поровых растворов. Выше мы указывали, что в верхнемиоценовых глинах Полесья несколько больше К по сравнению с другими образцами, особенно верхнеолигоценными. Вверх по стратиграфическому разрезу коэффициент щелочности в поглощенном комплексе еще больше уменьшается, и в четвертичных отложениях он может иметь значения 0,1 и меньше (по данным И. А. Добровольской).

IV. Гидрогеохимические ореолы рассеяния континентального гидрогенеза. Континентальный гидрогенез часто сопровождается образованием рудных гидрогеохимических аномалий и ореолов рассеяния многих химических элементов. Наиболее активную роль в их образовании играют речные и грунтовые воды, глубинные воды источников, промывающих месторождения, нефтяные воды в районах нефтяных структур, горячие источники, выходящие на поверхность в районах современного вулканизма, процессы испарения, инфильтрации и вторичного замещения и др. (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1967).

Труднорастворимые минералы и химические соединения переносятся механическим путем, а легкоподвижные соединения — в водных растворах, образуя различные генетические и геоморфологические типы водных ореолов рассеяния. В рудных районах гидрогеохимические аномалии и ореолы рассеяния богаты медью, никелем, цинком, свинцом и др. Глубинные воды, особенно минерализованные, дренирующие осадочную толщу, нередко образуют ореолы рассеяния и провинции, обо-

гащенные редкими и радиоактивными элементами (литием, ураном, радием, фтором, йодом). С термальными водами в ряде случаев связано образование аномальных концентраций ртути, сурьмы, марганца, вольфрама, бора, золото-серебряных и флюоритовых и др. Нефтяные воды обогащают породы повышенным количеством йода, брома, бария, железа, стронция, радия. Как отмечалось выше, содержание брома в этих водах иногда достигает 500 мг/л, йода — 5—50 мг/л и выше. Ценные материалы, характеризующие теоретические основы учения о гидрогеохимических ореолах рассеяния, использование гидрогеохимических методов поисков и другие вопросы, содержатся в работах Х. Е. Хокса, Дж. С. Уэбба (1963), А. А. Саукова (1963), В. И. Смирнова (1955, 1957), Г. А. Голевой (1968), К. И. Лукашева и В. К. Лукашева (1967) и др.

Все гидрогеохимические ореолы можно разделить на рудные и безрудные. Различают также простые и комплексные ореолы рассеяния (аномалии). Интенсивность проявления гидрогеохимических ореолов определяется степенью контрастности (отношение аномальных величин поисковых признаков к фоновым) и условиями формирования и распространения рудных и ореольных вод. Влияют на характер и формы ореолов рассеяния структура, морфология рудных тел, их минералогический состав, степень окисления, условия миграции вод. Все эти условия приводят к огромному разнообразию гидрохимических ореолов рассеяния и трудности их интерпретации.

Х. Е. Хокс и Дж. С. Уэбб (1963) выделяют три главных фактора, определяющих выдержанность гидрогеохимических ореолов: 1) контрастность у источника аномалии, 2) разбавление водой из неминерализованных областей и 3) осадительные бактерии, извлекающие элементы из растворов. Контрастность гидрогеохимических ореолов может колебаться в широких пределах в зависимости от характера минералогических парагенезисов и их изменения процессами выветривания и окисления, высвобождения растворимых металлов, скорости движения воды и влияния на нее эндогенных и экзогенных факторов (тектонических, климатических). Увеличение объемов воды способствует разбавлению гидрогеохимических ореолов. Выпадение в осадок солей и металлов также сопровождается ее затуханием. Осаждение могут вызвать изменение окислительно-восстановительной среды, смещение вод с различными кислотными и щелочными свойствами, поступление в раствор большого количества органического вещества и т. д.

В общем, наиболее контрастные гидрогеохимические ореолы образуются в условиях интенсивного окисления сульфидных минералов и наличия легко растворимых пород, продолжительного однообразного гидрогеохимического режима; сла-

бо контрастные — в условиях трудно окисляемых и трудно растворимых минералов рудных тел и коренных пород, резких и частых колебаний гидрогеохимического режима. Гидрогеохимическими показателями контрастности являются колебания в пороговом и фоновом содержании рудных элементов, характерных для ореолов (рис. 36), связанные с ними примесипутники, изменения в минерализации растворов и др. Формы

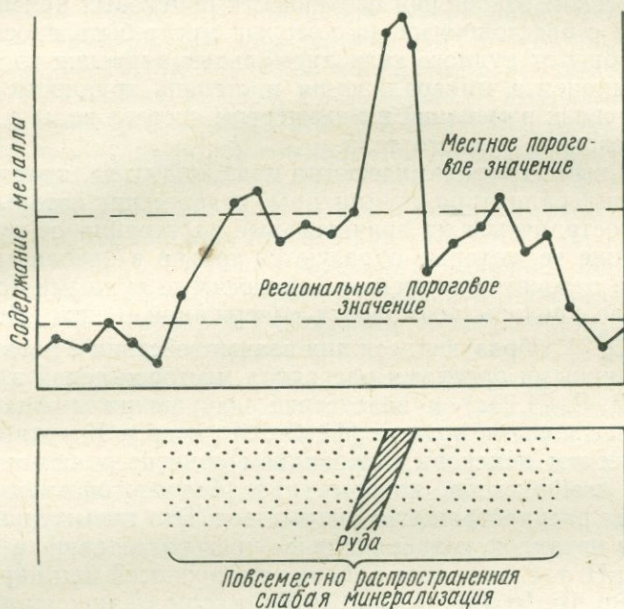


Рис. 36. Средние и аномальные значения содержания элементов (пороговые, фоновые)

гидрогеохимических ореолов отражают геологические и геохимические условия их образования.

Все компоненты вод, содержание которых может изменяться под влиянием рудных тел и первичных и вторичных ореолов рассеяния, представляют собой гидрохимические поисковые признаки. Выбор их должен диктоваться конкретными условиями каждого исследуемого района.

В качестве гидрохимических поисковых признаков используются аномальные содержания в водах Cu, Zn, Mo, As, Ni, Nb, Be, Zr,  $SO_4^{2-}$ , аномальные значения pH и Eh, аномальные величины общей минерализации и коэффициентов  $SO_4/Cl$ ,  $SO_4/HCO_3$ ,  $Cl/HCO_3$ , аномально повышенная распространенность микрокомпонентов, аномальная металлоносность и типы вод. На этом основании гидрохимические поисковые признаки подразделяют на рудные (присутствующие только в рудных

водах) и ореольные (в ореольных и рудных водах). По отношению к типам месторождений гидрогеохимические поисковые признаки делятся на прямые (аномальное содержание в воде рудного металла) и косвенные (аномальное содержание в воде металлов-спутников или компонентов, образующихся при разрушении минералов).

В основу такой классификации положены весьма важные в практическом отношении особенности поисковых признаков, связанные с расстояниями, на которых могут быть прослежены в стороны от рудного тела аномальные значения того или иного компонента минерализации и степень трудности установления связи изменений в химическом составе воды с влиянием поискового рудного тела.

Ореольными гидрохимическими признаками являются компоненты минерализации, повышенные содержания которых могут распространяться на значительные расстояния от рудных тел, а также те, которые образуются только в ореольных водах. Сюда относятся элементы, переносимые рудными водами и имеющие пределы возможных содержаний в них (Mo, Zn, Ni, Ag,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), образующиеся при взаимодействии с первичными и вторичными ореолами рассеяния месторождений в породах (Li, B, F, Cl, Ba) и вследствие разрушения вмещающих пород агрессивными водами (Ti, Cr, Mn и др.). К рудным гидрохимическим поисковым признакам относятся аномальные значения компонентов, которые прослеживаются в основном в пределах распространения рудных вод. Это повышенные содержания металлов, сохраняющиеся преимущественно в водах с низкой рН, т. е. металлов в форме гидроокисей или карбонатов (Sb, Sn, Bi, In, Fe, Al, Co, Cd, Pb и др.). Такие аномалии возникают обычно в местах непосредственного контакта воды с окисляющимися сульфидными минералами.

Закономерности распределения аномальных значений компонентов — поисковых признаков — весьма сложны, и их интерпретация должна проводиться с учетом возможного влияния не только сульфидных рудных тел (легко интерпретируемые поисковые признаки — Mo, Cu, Co, Cd, Sb и др.), но и других причин (трудно интерпретируемые признаки —  $\text{SO}_4^{2-}$ , Zn, рН, общая минерализация, Fe, Al и др.): наличия высоких содержаний элементов не только в гидротермальных жилах, но и в других породах; повышения содержания элемента при увеличении пути движения вод (особенно для компонентов с высоким кларком —  $\text{SO}_4^{2-}$ , Cl); преобладания испарения над фильтрацией (выпадения соединений Zn, U из раствора); интенсивного выветривания пород, когда в воду переходят элементы, присутствующие в породах в виде изоморфной примеси, и в других случаях.

При общих поисковых работах наибольшее значение имеют ореольные поисковые признаки, при детальных — рудные. Один признак можно использовать лишь в хорошо изученных районах при детальных исследованиях. Применение данных спектрального анализа (на большое число компонентов) позволяет использовать в качестве поискового признака характер ассоциации элементов в водах и их распространение.

Для районов с интенсивным водообменом величины гидрохимических поисковых признаков могут значительно колебаться во времени. Для определения этих колебаний проводят режимные гидрогеохимические наблюдения. Они должны охватывать весь период поисков, а еще лучше — весь календарный год. На основании данных этих наблюдений строят графики изменения концентраций компонентов во времени. При выделении участков гидрогеохимических ореолов учитывается направление движения подземных и поверхностных вод, возможность неодинакового проявления аномалий в разных типах вод (оконтуривание лучше производить отдельно для каждого типа вод), зональность гидрогеохимической аномалии. После оконтуривания разделяют аномалии по ассоциациям поисковых признаков и контрастности.

Гидрогеохимический метод поисков полезных ископаемых позволяет оценивать перспективность глубоко залегающих горизонтов земной коры (глубинность метода), водные ореолы имеют значительную протяженность и устойчивость в широком диапазоне условий. Данные гидрогеохимических поисков могут широко привлекаться к решению вопросов литологии, стратиграфии, магматизма, металлогении изучаемых территорий.

К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения в районах с малым количеством водопроявлений, трудность интерпретации гидрогеохимических аномалий и невозможность количественной оценки масштаба оруденения, изменение во времени компонентов минерализации вод и необходимость в связи с этим проведения режимных наблюдений.

V. Процессы и продукты океанического гидrogenеза. В настоящее время океаническая и морская гидросферы охватывают более 2/3 поверхности планеты. В изучение океанической гидросферы, ее осадков, биологической жизни, геохимических процессов и других вопросов большой вклад внесли многие ученые. В числе трудов этих ученых особенно выделяются работы, связанные с океаническими экспедициями советских и зарубежных ученых в последние годы. Из авторов, посвятивших свои работы изучению вод и отложений океанического и морского дна, необходимо отметить К. Муррея и А. Ф. Ренарда (Murray, Renard, 1891), X. У. Свердрупа, М. У. Джонсона и Р. Х. Флеминга (Sverdrup,

Johnson, Fleming, 1942), Ю. М. Шокальского (1935), Ж. Буркара (1953), Н. М. Страхова (1960 и др.), У. У. Руби (1951), А. П. Виноградова (1967), Г. У. Менарда (1966), Ф. П. Шепарда (1969), П. Л. Безрукова (1961, 1962), А. П. Лисицына (1958), О. К. Леонтьева (1968), Дж. Мери (1969) и др.

Характерной особенностью морской воды является ее соленость. Средняя соленость морской воды принимается за 35‰ (при хлорности 19‰, принимаемой за стандартную концентрацию морской воды). Хлорность — это количество хлора в г/кг, эквивалентное всей сумме галогенов. В создании солености главную роль играют основные катионы Na, Mg, Ca и K и анионы (Cl, Br, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>).

Представление о геохимическом балансе важнейших элементов в морской воде дает табл. 18. Некоторые из элементов (B, Cl, S, Br, J) присутствуют в морской воде в значительно большем количестве, чем их поступило в результате выветривания. Предполагают, что «избыток» их связан с вулканической деятельностью и ювенильными водами, поступающими из магматических пород на земную поверхность.

Отмечается большой дефицит в морской воде (по сравнению с пресными) многовалентных элементов, что, очевидно, связано с геохимическими свойствами элементов, в частности с их ионными потенциалами и большой способностью к поглощению и гидролизу. Обращает на себя внимание небольшое содержание в морской воде ядовитых элементов (Se, As), которые образуют растворимый комплекс анионов и поэтому могли бы накапливаться в растворах. Воды океана находятся в равновесии с газами атмосферы, проникающими до самого дна, с осадками дна и иловой водой, играющей большую роль в гальмиролизе и диагенезе осадков. Придонные иловые воды океанов и морей значительно обеднены кислородом и часто обогащены углекислотой, а иногда сероводородом и метаном (рис. 37). Географическое положение бассейна, характер и глубина дна, гумидность или аридность климата, концентрация солей оказывают большое влияние на солевой и газовый режим океанической гидросферы.

Литологическое и геохимическое разнообразие отложений океанической гидросферы определяется многими факторами и процессами: характером бассейнов, их географическим положением, взаимоотношением с сушей, тектоническими движениями, биологической жизнью и т. д. Важнейшее значение имеют соленость, pH и Eh воды, содержание кислорода и углекислоты, поступление газов из ювенильных источников, процессы механической и химической дифференциации осадочного материала, поступающего на морское дно.

Наибольшим разнообразием геохимических условий характеризуется мелководная (шельфовая) зона и прибрежная

Таблица 18

Геохимический баланс главнейших элементов в морской воде (по Ранкама и Сахама)

Элементы	Количество, поступившее в морскую воду, г/м	Количество, присутствующее в морской воде, г/м	Процентное содержание в растворе
Li	39,00	0,1	0,30
B	1,80	4,6	256,00
C	192,00	28,0	14,60
N	27,78	0,7	2,50
F	54,00	1,4	0,30
Na	16,98	10,561	62,00
Mg	12,54	1,272	10,00
Al	48,78	1,9	0,004
Si	166,32	4,0	0,002
P	708,00	0,1	0,010
S	312,00	884,0	283,00
Cl	188,40	18,98	10,074
K	15,54	380,0	2,40
Ca	21,78	400,0	1,80
Sc	3,00	0,00004	0,0010
V	90,00	0,0003	0,0003
Mn	600,00	0,0100	0,0020
Fe	30,00	0,0200	0,00007
Co	13,80	0,0001	0,0007
Ni	48,00	0,0005	0,0010
Cu	42,0	0,011	0,030
Zn	79,2	0,014	0,020
Ga	9,0	0,0005	0,006
As	3,0	0,024	0,800
Se	0,054	0,004	7,400
Br	0,972	65,000	6,687
Rb	186,00	0,200	0,100
Sr	180,00	13,000	7,200
Y	16,860	0,0003	0,002
Mo	9,00	0,0007	0,008
Ag	0,06	0,0003	0,500
Sn	34,00	0,0300	0,010
J	0,18	0,0500	28,000
Cs	4,20	0,0020	0,050
Ba	150,00	0,0500	0,030
La	10,98	0,0003	0,003
Ge	27,66	0,0004	0,001
Au	0,003	0,000008	0,300
Hg	0,30	0,00003	0,010
Pb	9,60	0,0050	0,050
Bi	0,12	0,0002	0,200
Ra	0,00000078	$3 \cdot 10^{-10}$	0,040
Hg	6,90	< 0,0005	0,007
U	0,60	0,0016	0,300

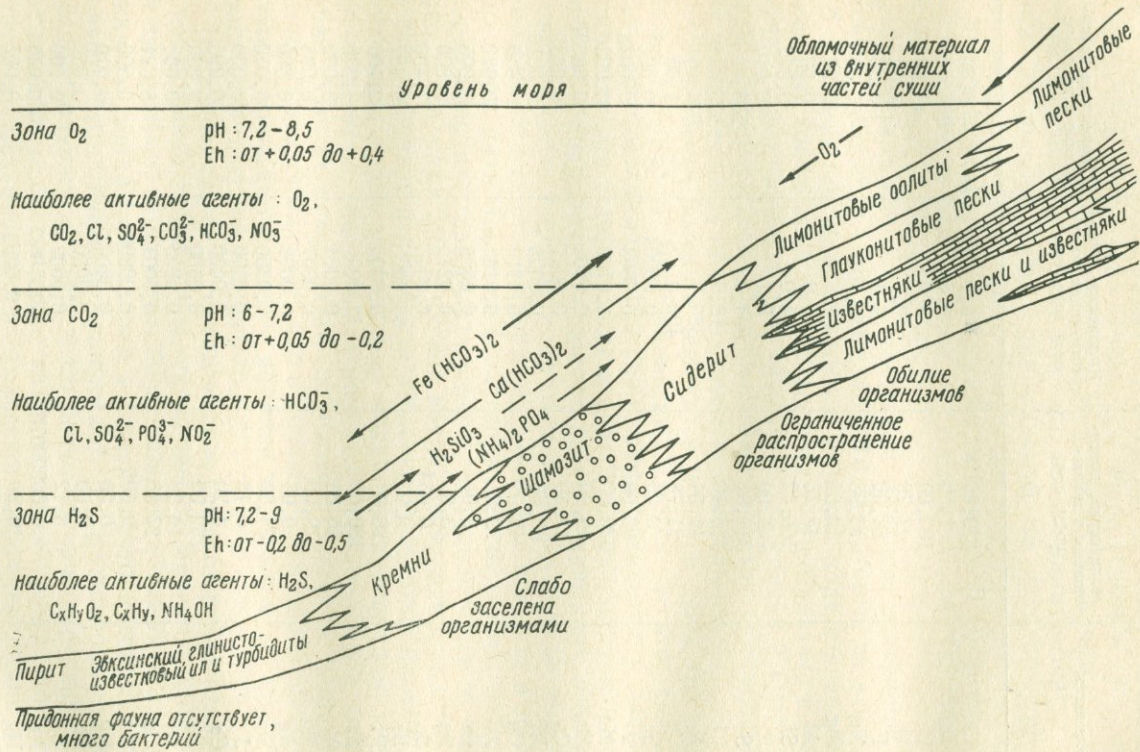


Рис. 37. Схема физико-химических зон различных участков моря (по Брауну, 1961)

лагунная зона моря, наименьшим — ложе Мирового океана. Мелководная зона (глубины 200—300 м) включает часть морского дна, известную под названием континентального шельфа, или материковой отмели.

Характерной особенностью шельфовой зоны морского дна является ее тесная связь с континентом и большая биологическая продуктивность организмов по сравнению с глубинными зонами океанического дна.

Специфическими геохимическими областями образования осадков являются лагуны, особенно в тропических и экваториальных зонах. Здесь наряду с терригенным материалом широко представлены химические осадки (гипс, ангидрит, мирабилит и каменная соль), а также глинистые илы, обогащенные органическим веществом. Отложения лагун в земной коре известны от начала архея до настоящего времени. Максимального распространения они достигают в периоды интенсивных горообразовательных движений, когда очертания морей и суши меняются.

При геохимическом изучении осадков морского дна очень важно выявить основные закономерности поведения и распределения главных химических элементов в сложных условиях гидросферы.

Изучая и сопоставляя закономерности и концентрации различных элементов в рудных фациях и кларковое содержание их, Н. М. Страхов (1960) выделил четыре группы концентрации элементов.

Первую группу составляют соединения, названные им кластофильными. К ним относятся железо, марганец, фосфор, алюминий. Название кластофильных они получили потому, что распределение их кларковых содержаний отвечает распределению глинистой фракции обломочного материала в условиях водоемов. Рудные фации железа, марганца и фосфора тяготеют к прибрежным зонам широких водоемов и сосредотачиваются в песках, крупных и мелких алевритах.

Вторую группу компонентов составляют органические вещества и кремнезем, осажденные в водоеме химическим или биологическим путем. Высокие концентрации их развиваются главным образом на удаленном от берега конце фациального профиля кларков.

Третью группу составляют накопления известняка и доломита, которые часто занимают большие площади. Доломиты тяготеют к мелководью, известняки часто образуются и в более глубоководных областях.

К четвертой группе относятся галогенные накопления (гипсы, каменная соль, калийные соли), а также угли. Образование их приурочены обычно к зоне лагун, обрамляющих моря.

Последние 25 лет характеризуются широким изучением глубоководных океанических отложений, которые занимают больше половины всей площади дна Мирового океана.

Главные продукты глубоководной фациальной обстановки — гидротроилитовый голубой ил, зеленый ил и песок, диатомовый (известковый) ил и песок, красный ил и глина, радиолариевый и птероподовый ил и др. В их распространении на океаническом дне также имеют место определенные географические закономерности. Охарактеризуем лишь некоторые вопросы морского и океанического гидрогенеза.

### **Рудные концентрации элементов океанических осадков**

Изучение морских и океанических отложений в последние годы выявило широкое распространение в них рудных концентраций многих химических элементов. Из континентального шельфа добываются олово, золото, платина, алмазы и другие подводные россыпные минералы. Особенно большим богатством шельфов является нефть, потенциальные запасы которой исчисляются многими миллиардами тонн. Среди минеральных рудных образований океанического дна огромны по запасам залежи марганцевых и железо-марганцевых конкреций и фосфоритов, карбонатных и диатомовых биогенных илов. Повышенное количество марганца и других элементов содержат красные глубоководные глины.

Исследования, проводимые в последние годы советскими и зарубежными учеными, показывают, что на огромном пространстве океанического ложа сосредоточены миллиарды тонн марганца, никеля, кобальта, меди, содержащихся в железо-марганцевых конкрециях. Так, например, советской экспедицией на судне «Витязь» в центральной части Индийского океана на глубине 4—5 км обнаружены большие скопления таких конкреций, закрывающих дно сплошным покровом. Железо-марганцевые конкреции распространены также в Атлантическом и Тихом океанах. В Тихом океане запасы этих конкреций оцениваются в 1656 млрд. т, в которых содержится млрд. т: 358 марганца, 207 железа, 43 алюминия, 25 магния, 14,7 никеля, 9,9 олова, 7,9 меди и т. д. Запасы марганца и никеля, содержащиеся в железо-марганцевых конкрециях морского дна, во много раз превышают разведанные запасы этих металлов на суше. Кроме того, в них много ценных рассеянных элементов. В частности, они содержат в 50—1000 раз больше таллия, чем осадочные породы. Разработка залежей этих конкреций на дне в будущем станет хотя и сложной, но вполне осуществимой инженерной задачей.

Геохимия железо-марганцевых образований. Существуют различные гипотезы возникновения железо-марганцевых и марганцевых конкреций (биогенные и абиогенные). В настоящее время большинство исследователей признает, что в формировании железо-марганцевых конкреций ведущим является процесс хемосорбционного автокаталитического взаимодействия активных поверхностей с компонентсодержащими растворами (И. М. Варенцов, 1971). Эту гипотезу как наиболее вероятную выдвигал также Гольдберг, который считал, что образование стяжений связано с каталитическим окислением марганца в морской воде на поверхности окислов железа, приводящим к образованию ферромарганцевых минералов, большая часть которых находится в структурном беспорядке.

Если количество Fe превышает то количество, которое может быть усвоено беспорядочными слоями, образуется гётит (Дегенс, 1967). Считается, что конкреции образуются только на участках, где скорость осаждения низкая и где присутствуют окислы железа с большой активной поверхностью, способной обеспечить притяжение растворенного в морской воде Mn. Помимо окислов и гидроокислов марганца (манганит —  $\gamma$ -Mn·ОН и  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) и железа, они содержат комплекс аутигенных минералов.

Железо-марганцевые конкреции и корковидные образования (которые являются генетически родственными, но получившими другое морфологическое оформление) обычно находятся на границе раздела придонная вода—грунт, реже в верхнем слое осадка, характеризующимся положительными величинами Eh.

Источником поступления железа и марганца являются придонные воды (часто обогащенные этими элементами по сравнению с более верхними горизонтами) либо иловые растворы.

Масштабы развития, интенсивности и химический состав Fe—Mn-конкреций контролируются рядом факторов.

Дж. Мери (1969) выделяет на территории Тихого океана несколько провинций с различным составом Mn-конкреций (рис. 38).

**Провинции А (высокожелезистые).** Отношение Mn/Fe меньше 1. Величина Fe/Co в среднем выше, чем в других районах, достигает 5/7. Провинции категории А располагаются вдоль континентов. Попав в морскую среду, поступающие с континента железо и марганец разделяются. Железо, как правило, выпадает раньше, а марганец выносится в глубь океана.

**Провинции В (высокомарганцевые).** В этих областях отношение Mn/Fe меняется в пределах 12—60, в среднем 30. Конкреции высокомарганцевых провинций в целом характеризуются низкими содержаниями кобальта, никеля и меди. Дж. Ме-

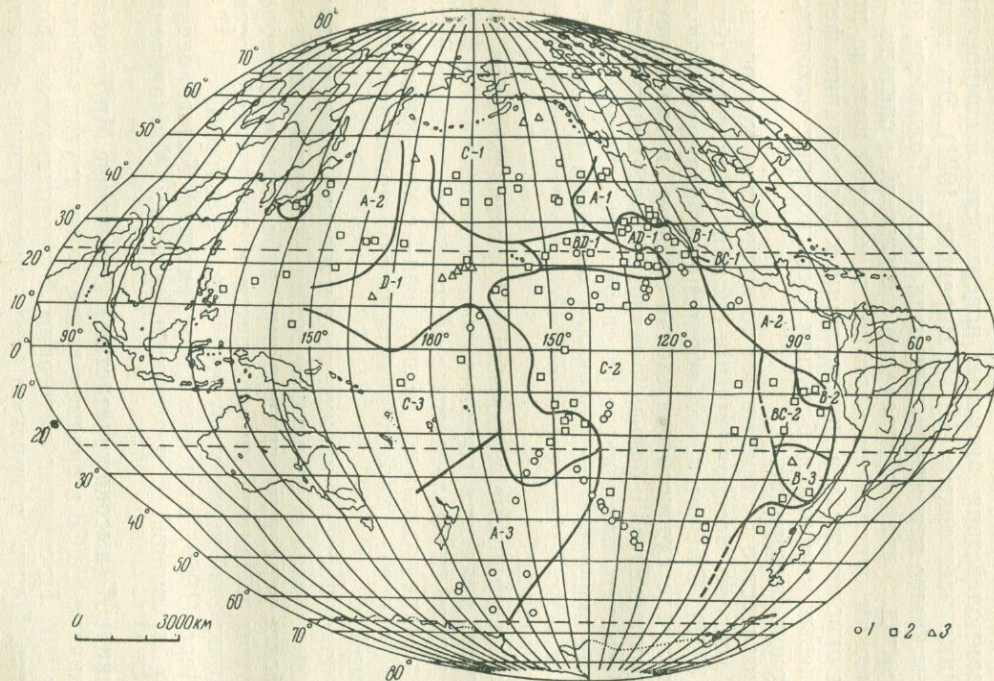


Рис. 38. Области распространения марганцевых конкреций различного состава в поверхностном слое осадков Тихого океана:

*A*—высокое содержание в конкрециях железа; *B*—высокое содержание марганца; *C*—повышенная концентрация никеля и меди; *D*—высокая концентрация кобальта. На карте указано также расположение станций, для которых выполнены химические анализы конкреций: 1—конкреции подняты в колонках донных осадков; 2—станция драгирования; 3—образцы с вершин подводных гор. Главный масштаб сохраняется вдоль осевых меридианов и параллелей в интервале  $\pm 40^\circ$

ро (1969) считает лучшим объяснением этого явления высокие скорости формирования конкреций, так как марганцевые коллоиды при кратковременном контакте с морской водой не смогут сорбировать большое количество элементов до того момента, когда они будут связаны в конкреции.

Многие авторы считают, что источником поступления марганца и железа в провинциях *B* являются эруптивные процессы и разложение вулканических пород. В относительно мелководной зоне иногда формируются конкреции с высоким содержанием карбоната кальция, например конкреции в вулканической зоне Фудзи около берегов Японии. (В конкрециях плато Блейк—мелководная область в Атлантическом океане—отмечено повышенное содержание фосфата кальция). Конкреции района Фудзи также характеризуются очень низкими содержаниями кремнезема и глинозема.

**Провинция С (с высоким содержанием никеля и меди)** расположена в наиболее удаленных от континентов и островной части участках. Отношение  $Mn/Fe$  колеблется в пределах 1—6 (в среднем 2,1). Отношение  $Fe/Co$  меняется в широких интервалах (19—260, в среднем 60). Среди малых элементов наиболее устойчиво отношение  $Mn/Ni$ . Провинции *C* характеризуются также небольшими отношениями  $Ni/Cu$ , причем содержание  $Cu$  варьирует значительно больше. По мнению многих авторов, накопление  $Cu$  в пелагических осадках в значительной степени связано с биологическими процессами и они могут играть роль в формировании конкреций в этой зоне. Отмечается увеличение содержания меди в конкрециях около экватора. В конкрециях экваториальной зоны отмечаются также более высокие содержания  $Va$ , осаждение которого также осуществляется в результате биологических факторов. В некоторых конкрециях провинции *C* отмечаются также низкие содержания свинца по отношению к общей величине  $Mn/Ni$ , что дает возможность, по мнению Дж. Мера, судить о различной скорости роста конкреций.

**Провинция D (с высоким содержанием кобальта).** Величина  $Mn/Fe$  варьирует незначительно и составляет в среднем 1,3 (пределы колебаний 0,9—1,8). Весьма устойчиво также отношение  $Mn/Ni$ . То же самое относится и к отношению  $Fe/Co$ , оно изменяется от 8 до 39, составляя в среднем 22.

Марганцевые конкреции и корки в провинции *D* характеризуются также относительно высоким содержанием  $Pb$  при низкой концентрации  $Cu$ . Провинция *D* в значительной степени связана с областью подводных возвышенностей в центральной части Тихого океана.

Дж. Мера отмечает две возможные причины обогащения кобальтом конкреций в этом районе: 1) обогащение пород, слагающих подводные горы, и 2) резко окислительная обста-

новка поднятий в связи с высокими скоростями течений над ними. Резко окислительная обстановка может благоприятствовать поглощению ионов кобальта как осаждающими золями, так и непосредственно сформировавшимися конкрециями.

Наряду с указанными четырьмя зонами возможно выделение различных переходных зон.

В связи с проблемой изучения поведения малых элементов в Mn-конкрециях на дне океана интересно привести некоторые данные о связи этих элементов в марганцевых рудах, а также в пресноводных конкрециях.

Исследование корреляционных связей математическими методами между малыми элементами с железом и друг с другом показывает, что в Mn-рудах (сингенетически-диагенетического осадочного происхождения) Ni, Mo, Cu в большей степени связаны с Mn, а Cr и V с Fe. Наблюдается корреляционная связь между Co и Cu, Co и Ni и др. (Н. М. Страхов и др., 1968).

Расчет парных коэффициентов корреляции в марганцевых конкрециях и их генетическую интерпретацию провел Кронан (Cronan, 1969). Согласно его данным, в них наблюдается сильная положительная связь в ассоциациях Mn—Ni—Cu—Mo (эти элементы концентрируются в Mn-минералах) и Fe—Ti (они связаны с железистыми минералами). Обнаружена также связь Co—Pb. По мнению Кронана, оба эти элемента чутко реагируют на глубину, на которой образуется конкреция, и их содержание уменьшается с ее возрастанием. Преимущественным влиянием глубины на геохимию кобальта объясняется также отсутствие в конкрециях характерной для зоны гипергенеза связи Fe—Co. Связь между содержанием хрома и количеством обломков возможно обосновать преимущественной миграцией хрома во взвеси и последующим его перераспределением при окислении.

Кронан провел аналогичные исследования также на пелагических глинах. Были выявлены ассоциации V—Cr—Ti, которые являются отражением их связи с обломочной фракцией, а также Mn—Ni—Mo. Эту связь в глинах можно объяснить наличием марганцевых микроконкреций. В целом ассоциации элементов в марганцевых конкрециях проявляются более четко, чем в пелагических глинах.

Г. Робер и Т. Артур отмечают, что содержание Zn в пресноводных конкрециях из Канады выше, чем в океанических конкрециях, а Co, Ni, Cu и Pb на один-два порядка ниже. С помощью электроннорентгенометрической техники было установлено, что в каждом микрослойке конкреции отмечается обратная зависимость между содержанием Mn и Fe. По мнению указанных авторов, это является следствием периодического сезонного осаждения гидроокислов этих металлов. Рассчитан-

ная скорость роста концентраций составляет от 0,1 до 1,5 мм в год. Вероятно, накопление Fe—Mn новообразований (в том числе руд) в пресноводных озерах является значительно более быстрым процессом, чем в морских условиях. Например, возраст оз. Пунус-Ярви около 5000 лет, а длительность рудообразования, которая захватывает верхнюю зону, измеряется сотнями лет (до 1000—1200 лет) (Н. М. Страхов и др., 1968).

Розман Роульд и Каллендер Эдвард (Rossmann, Callender, 1969) изучали марганцевые конкреции оз. Мичиган (США). По их данным, среднее содержание Fe в них 20%, Mn — 6%. Эти авторы установили, что Mn-конкреции оз. Мичиган содержат в 5—50 раз меньше Mn, Cu, Ni и Zn, чем Mn-конкреции морских отложений. Это явление имеет место, несмотря на то что содержание этих элементов в морской воде и в воде оз. Мичиган близкое. Богатым источником поступления многих элементов в оз. Мичиган являются выветривающиеся породы Канадского щита, где много железорудных месторождений. В то же время было обнаружено, что поровые воды озерных осадков характеризуются более высокими содержаниями этих элементов, чем поровые воды морских осадков. Сравнивая данные по канадским озерам и оз. Мичиган, мы видим, что имеются различия в поведении цинка. В отличие от оз. Мичиган в канадских озерах в марганцевых конкрециях больше Zn, чем в морских.

Н. М. Страхов и другие (1968) приводят следующие данные о содержании малых элементов в марганцевых рудах оз. Пунус-Ярви, расположенного в пределах Балтийского щита. Прежде всего отмечается очень высокое содержание Ba. Содержание V, Cr, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Pb удивительно низкое по сравнению с осадочными рудами Mn. По сравнению с илами наблюдается очень незначительное накопление Zn и W и довольно явная концентрация Mo. Другие обычные спутники марганца (Ni, Co, Cu) в этих условиях не концентрируются. Данное озеро, как и многие рудные озера Балтийского щита, характеризуется очень слабой общей минерализацией (причем вода мягкая, так как мало Ca) и незначительным количеством растворенного органического вещества. Режим в озере выражено окислительный (Eh в наддонной воде +550 до +440 мв), pH около дна летом 6,8—7,1, зимой 6,3—6,5.

Геохимия фосфатных образований. Фосфаты пользуются широким распространением на поверхности шельфа Мирового океана. В настоящее время они обнаружены вдоль западных берегов американского континента (в частности, в районе Калифорнии), близ берегов Японии, вдоль восточного побережья США, около Аргентины, Южной Африки, а также в Индийском океане. Известны они также в пермских отложениях в США (провинция Фосфория), Марокко, Кара-

Тау в СССР, в меловых отложениях Западной Африки и т. д. В отношении их образования существует много гипотез, которые отражены в многочисленной литературе по данному вопросу. Вероятно, это является следствием того, что в их образовании играют роль несколько факторов, которые могут варьировать в разных геологических обстановках. Пожалуй, наиболее широким распространением пользуется гипотеза, согласно которой в результате резкой смены температуры и солености (результат слияния полярных и экваториальных течений или впадения крупной реки в океан) происходит гибель большой массы организмов. В результате их разложения происходит высвобождение фосфатов и растворение их в морской воде. Благодаря течениям происходит их миграция в участки, где создаются благоприятные условия для осаждения в коллоидной форме, после чего происходит коагуляция коллоидов в фосфоритные желваки.

По данным Г. Н. Батурина (1971), который изучал фосфоритовые конкреции в районе шельфа Юго-Западной Африки, основным источником фосфора в осадках является диатомовый детрит. Осадки содержат до 10—25% органического вещества и 0,1—0,4% фосфора. Отношение  $P : C_{орг}$  колеблется в пределах 1 : 25—1 : 60 (это отношение в диатомовом планктоне 1 : 25).

Как отмечает Г. Н. Батурин (1971), в процессе распада органического вещества в осадках происходит их минерализация и растворение фосфора в иловых водах, где его содержание достигает 2—3 мг/л при колебаниях рН в пределах 7,2—7,8 и Eh около 200 мв. При пересыщении иловых растворов фосфатом кальция происходит осаждение фосфатного геля, после чего содержание минерального фосфора в растворе снижается до 1 мг/л и ниже.

В зоне шельфа Юго-Западной Африки встречаются три разновидности фосфоритовых конкреций: 1) гелевидные фосфатовые стяжения (содержащие 5—10%  $P_2O_5$ ); 2) рыхлые конкреции (15—23%  $P_2O_5$ ) и 3) плотные конкреции (25—33%  $P_2O_5$ ).

По мере литификации конкреций и частичной кристаллизации фосфата в них возрастает содержание  $P_2O_5$ , CaO,  $CO_2$ , F, Sg и уменьшается содержание  $SiO_2$ , Fe, Al,  $C_{орг}$ .

Мансфельд связывал широкое распространение фосфоритов в миоценовых отложениях Калифорнии с вулканической деятельностью. По его мнению, с ней было связано появление газов (в частности, фтора), которые приводили к фиксации фосфатов в форме нерастворимых соединений.

Важным источником поступления фосфора в гипергенный цикл миграции являются выветривающиеся магматические и метаморфические породы, которые могут определять, явля-

ется ли кора выветривания и провинция перспективной в отношении фосфатности. В частности, перспективными являются карбонаты, содержащие апатит, габбро, нефелиновые сиениты, пироксениты и др.

А. Н. Коваленко (1970), изучавший фосфоритные конкреции в глинистых сланцах верхнего протерозоя Украинского Приднестровья, указывает, что источником фосфора был апатит гранитов Украинского щита, подвергшийся выветриванию.

Как указывает Э. Т. Дегенс (1967), при изучении проблемы возникновения апатитов осадочного генезиса важно ответить на вопросы, являются ли они обычными химическими осадками, образующимися при пересыщении природных вод; представляют ли они собой биогеохимический продукт, например, жизнедеятельности организмов; являются ли продуктом простого замещения, получающимся в результате проникновения анионов  $PO_4$  в известковое вещество.

Большое значение для понимания условий возникновения фосфатов имели экспериментальные опыты Эймза (1959). Согласно им (мы цитируем по Дегенсу, 1967), основные условия среды, необходимые для отложения природных фосфатов, следующие: 1) значение  $pH > 7$ ; 2) наличие известкового материала и системы, насыщенной Са по отношению к концентрации в ней  $HCO_3^-$ ; 3) содержание  $PO_4^{3-}$  0,1 ч.н. млн. и 4) невыпадение осадков. Кристаллические решетки апатита могут включить до 10 вес. %  $CO_3^{2-}$ . Если содержание  $CO_3^{2-}$  превышает эту величину, избыток  $CO_3^{2-}$  образует настоящий карбонат, например кальцит. Таким образом, образование карбонатного апатита — результат неполного замещения ионов  $CO_3^{2-}$  ионами  $PO_4^{3-}$ . Превращение кальцита в карбонатный апатит может происходить при значительно более низких концентрациях  $PO_4^{3-}$  и  $Ca^{2+}$ , чем те, которые требуются для осаждения апатита. Нужно отметить также, что в противоположность остальным апатитам ( $F^-$ ,  $OH^-$  и  $Cl^-$ -апатиты) карбонатные фосфаты не осаждаются из водных растворов. В этом отношении, как указывает Э. Т. Дегенс (1967), они очень напоминают так называемые первичные доломиты, которые образуются только на стадии диагенеза. По-видимому, окислительно-восстановительный потенциал не оказывает значительного влияния на скорость обмена.

Дж. Мери (1969) отмечает, что недавно обнаруженные близ побережья Южной Калифорнии на дне океана фосфоритовые залежи находятся в резко окислительной среде.

В то же время Крумбейн и Гаррелс (Krumbein and Garels, 1952) указывают на образование фосфоритов в ограниченных анаэробных бассейнах, так как в фосфоритах, добытых в районе той же Калифорнии, уран присутствует преимущественно

в четырехвалентной форме, который весьма неустойчив в среде с положительными значениями Eh. В морской воде этот элемент находится в шестивалентной форме. По-видимому, фосфориты претерпевают изменение в процессе диагенеза и имеют тенденции постепенно изменяться в сторону собственно апатита, что означает постепенную потерю групп  $\text{CO}_3^{2-}$  и появление анионов  $\text{OH}^-$  или  $\text{F}^-$ . Фосфатные минералы в отложениях фосфатов обычно скрытокристаллические. Они тесно смешаны и фактически изотропны. Эта смесь фосфатных минералов часто называется коллофаном. В конкрециях также присутствует анизотропный минерал франколит, который замещает органические остатки и другие известковые обломки, захваченные во время формирования конкреций. В ее состав входит также ряд кластических минералов и обломки пород. Нерастворимые остатки в соляной кислоте (6—30%) многих фосфоритовых конкреций содержат аморфный кремнезем, углистый материал, кремнистые органические остатки. Если сами фосфориты еще не говорят об окислительно-восстановительной среде, в которой они образовались, то определенную информацию по этому поводу могут дать заключенные в них малые элементы. Фосфориты характеризуются повышенными содержаниями Sr, As, Cl, Zr, Pb. Особенно привлекают исследователей повышенные концентрации урана и редких земель в них. При изучении малых элементов в фосфоритах нужно учитывать, что многие элементы могут быть больше связаны с заключенными в них сульфидами и органическим веществом. Кроме того, фосфаты обладают способностью поглощать элементы из окружающей среды длительное время после своего захоронения. Химический состав фосфоритов чутко реагирует на изменение среды, в частности по площади бассейна и в разрезе. Согласно В. З. Блисковскому и Л. В. Романовой (1971), фосфориты отражают: а) региональную специфику отдельных геохимических провинций. Например, они обогащены Se в Скалистых горах США, Pb — в Каратауском бассейне; б) фациальные особенности. Например, различаются по содержанию малых элементов фосфориты, связанные с марганценосной фацией (Каратау, Приуралье и др.), кремнисто-углистыми и ванадиеносными сланцами (Скалистые горы США) и др.; в) гидротермальное воздействие (Zr — минерализация в фосфоритах Северного Казахстана); г) гидродинамическую обстановку. Сорбция в замедленном седиментационном процессе создает лишь кларковые и близкие к ним содержания. В той же обстановке, где подземные воды имеют динамичный характер (например, в коре выветривания), сорбция редких примесей (например, урана) может быть значительной. При перекристаллизации фосфата кальция его удельная поверхность резко возрастает, что также сказывается на сорбционном эффекте.

Постоянное присутствие бора в морских фосфоритах может служить генетическим показателем, так как в континентальных фосфоритах он часто отсутствует (Ю. Н. Занин и др., 1971). Согласно указанным авторам, бор в фосфоритах главным образом связан с глинистыми минералами, хотя частично он ассоциирует и с самим фосфатным материалом. Вместе с тем пользоваться фосфоритами как индикаторами морского литогенеза нужно осторожно, так как и в сильновыветрелых глинистых континентальных образцах могут быть повышенные содержания бора.

Содержания малых элементов могут значительно варьировать в пределах одного месторождения, отражая особенности фациальной обстановки литогенеза.

Т. И. Степанова изучала распределение малых элементов в двух горизонтах фосфоритов на одном из месторождений. Они разделены толщей кварц-глауконитовых песков. Наряду с различиями в содержании P, Sr, As, Y, TR выявлены также различия в содержании таких элементов, как Mn, Cr, Co, Ni и V.

Благоприятными условиями для образования фосфоритов в морских условиях являются участки с ослабленной седиментацией, с донными течениями, с наличием обильного планктона и большим содержанием карбонатов. Кроме образования фосфоритных конкреций, в море происходит фосфатизация раковин, зубов, костных остатков, древесины, экскрементов и т. д. В целом в континентальных условиях процесс накопления фосфоритов, вероятно, менее распространен. Фосфаты в большом количестве встречаются в озерно-болотных отложениях и угольных пластах. Поскольку пресноводные условия не очень благоприятны для их осаждения частично из-за низкой щелочности, то их накопление больше связано с процессами диагенеза. Фосфаты встречаются в конкрециях железняка, широко распространены в красноцветных отложениях, где отмечается также тесная связь между фосфором и железом. В континентальных условиях также наблюдается высокое содержание фосфора в биогенных остатках.

**Геохимия глауконита.** В зоне шельфа пользуется широким распространением еще один аутигенный минерал — глауконит, который представляет собой гидросиликат калия, железа и алюминия (содержание  $K_2O$  от 2 до 9%). Этот минерал является ценным для палеогеографических реконструкций, так как образуется в довольно ограниченных физико-химических условиях. Наиболее широко распространен он на внешнем шельфе и в верхних частях континентального склона (Дж. Меро, 1969). Многие считают, что он образуется в морской воде при нормальной солености. Для его возникновения необходимо наличие глинистого материала («обломочного

предшественника») со структурой 2 : 1. Это могут быть иллит, монтмориллонит, хлорит.

Глауконит образуется в восстановительных условиях, и этому процессу благоприятствует присутствие органического вещества. В этих условиях высвобождаются из осадков и становятся более миграционно способными ионы железа. Они получают доступ в «протоглауконитовую структуру». Другие катионы могут поступать из морской воды. Собственно в этом захвате и обмене ионов заключается процесс глауконитизации. Причем этот процесс не изменяет полностью структуру обломочного предшественника. Размер глауконитовых зерен порядка 20—40 мк. Скопления образуют гранулы размером до 1 мм, иногда больше.

Как отмечает И. В. Николаева (1971), по химическому составу глаукониты отличаются от других слюд низким содержанием тетраэдрического алюминия, число которого находится в пределах 0,2—0,5. По преобладающему катиону в октаэдрической координации, составляющему обычно половину общего числа октаэдрических катионов, различаются железистые (глауконит), глиноземистые (сколит) и магниезальные (селадонит) разновидности. И. В. Николаева отмечает также, что сколиты встречаются в допалеозойских (вендских, рифейских) отложениях. В начале палеозоя отмечается резкое изменение химического состава минералов группы глауконита. Эволюция состава от нижнепалеозойского до настоящего времени выражается в том, что чем древнее глауконит, тем выше в нем содержание алюминия (содержание которого, однако, не превышает 8—10%). Содержание трехвалентного железа уменьшается с возрастом глауконита.

А. Цимбальникова (Cimbálnikova Alena, 1971) установила, что присутствие и доля монтмориллонитовых слоев (14 Å) в структуре глауконита в образцах верхнемеловых отложений контролирует все его физико-химические свойства. Например, величина емкости катионного обмена зависит прямо пропорционально от содержания слоев 14 Å в структуре; при 5—25% монтмориллонитовой составляющей емкость катионного обмена 14,7—33,7 мг·экв/100 г, а в случае гомогенного глауконита (10 Å) эта величина не более 14,7 мг·экв/100 г, что находится в пределах, характерных для слюдястых минералов.

**Сульфатбария.** Среди новообразований в морских условиях встречаются также конкреции сульфата бария. Сравнительно многочисленные находки их приходились на глубины 300—1200 м. Эмери полагает, что они образовались в результате поступления барийсодержащих растворов вдоль разломов из магмы, залегающей на глубине. На контакте с сульфатсодержащими поровыми водами вышезалегающих осадков происходило образование баритовых конкреций.

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ МОРСКИХ И ПРЭСНОВОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Изучение вопросов разделения морских и пресноводных отложений на основании геохимических критериев началось лишь недавно. Данные по этой теме изложены в работах В. М. Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), М. Л. Кейта и Э. Дегенса (Keith, Degens, 1959), Р. Е. Грима (Grim, 1958), Ж. Мильта (1952), К. Е. Вивера (1958), Х. Хардера (Harder, 1961), Р. Е. Поттера и др. (Potter et al., 1963).

В качестве химических элементов-индикаторов изучались бор, литий, рубидий, галлий; из глинистых минералов глауконит, монтмориллонит, иллит, аутигенные полевые шпаты, цеолиты и др. Из химических элементов бор как геохимический индикатор условий образования осадков является наиболее изученным. Впервые на более высокое содержание бора в морских отложениях обратил внимание В. М. Гольдшмидт (1934). В настоящее время по этому вопросу имеется ряд работ (Stubican and Roy, 1962; Walker and Price, 1963; Nicholls, 1963, 1968; Reynolds, 1965; Keit and Degens, 1959 и др.).

Считается, что только диоктаэдрические слюды включают бор в структуру в значительных количествах. Экспериментально это подтвердили Стубикан и Рой. Если исходить из того, что бор замещает алюминий в тетраэдрах (четверная координация), то теоретически его общее содержание в слюдах может достигнуть 2,9%. В действительности его содержание в глинах достигает только 0,2%. Из этого, вероятно, следует, что только внешние позиции алюминия могут быть заняты бором, и этот процесс захвата прекращается как только они будут замещены.

Для определения палеосолености наиболее подходят чистые иллитовые фракции, размер фракции должен быть 0,002 мм, и даже лучше, как указывают многие авторы, брать фракцию <0,5 мк.

Уолкер и Прайс ввели термин «эквивалентный бор» и предлагают пересчитывать содержание бора по отношению к  $K_2O$ , который можно использовать как показатель содержания иллита. Рейнольдс разработал методику определения содержания аутигенных слюд и обратил внимание на то, что при расчетах нужно исключить  $K_2O$ , связанный с микроклином и слюдами разновидности 2М.

Серьезные помехи в интерпретацию данных могут внести большие содержания турмалина в породе.

При использовании бора для палеогеохимических данных нужно учитывать еще ряд факторов: прежде всего нужно учитывать, что в глинистой породе имеется бор еще до ее сноса

в бассейне седиментации. В породах имеются гидрослюды нескольких генераций, преимущественно модификации 2М, которые представляют собой высокотемпературные разновидности. Аутигенный иллит 1М и 1МЛ низкотемпературного происхождения менее распространен. На содержание бора в породе и его способности к сорбции накладывает отпечаток также присутствие органического вещества. По-видимому, определение участия в сорбции самого органического вещества и его формы взаимодействия с глинистым веществом является самой трудной аналитической задачей. Процесс фиксации бора в глинистой фракции, по-видимому, имеет две стадии (Nicholls, 1968). Первая заключается в том, что бор сорбируется на поверхности иллита. Однако его содержание будет меняться в зависимости от смены условий и процессов диагенеза. Во вторую стадию бор переходит с поверхности в более глубокие слои, и происходит процесс замещения алюминия бором. Выше мы уже указывали, что эти процессы, по всей вероятности, захватывают только внешние участки решетки. Эксперименты пока не дали ответа о скорости их прохождения, но во всяком случае вторая стадия протекает значительно медленнее.

Содержание бора в глинистой фракции зависит также от условий седиментации, особенно скорости. Накопление материала в условиях медленной седиментации создает условия для длительной сорбции, что может привести к большому насыщению глинистых частиц бором. В то же время, при той же величине палеосолености бассейна, накопление материала в мелководной части бассейна с быстрой скоростью осадконакопления приведет к тому, что породы окажутся недонасыщенными бором. Некоторые исследователи считают, что для определения палеосолености можно использовать также отношение  $K/Rb$  в иллите (Gafford Edward, 1968).

Весьма полезными работами по рассматриваемому вопросу являются исследования Кейта и Дегенса (Keith, Degens, 1959). На примере пенсильванских морских и пресноводных отложений (в 80% проб осуществлялся фаунистический контроль) эти авторы установили, что в морских отложениях выше содержание В и Li, а также F и Sr.

Пресноводные отложения характеризуются более высокими содержаниями Ga и Sr. Хорошо разделяются отложения также при нанесении В и Li на график (рис. 39). Эти же авторы установили, что в выделенных из илов фракциях органического вещества в морских отложениях было больше Ni и V, а в пресноводных Pb, Zn, Cu и Sn.

Поттер и другие (Potter, 1963) обнаружили, что в морских глинистых отложениях больше В, Sr, Cu, Ga, Ni и V. Эти авторы установили также, что дискриминантная функция В и V

позволила точно отделить морские отложения от пресноводных.

Тартело (Tourtelot, 1964) разделил позднемерловые отложения на 4 группы: 1) пресноводные с низким содержанием  $C_{орг}$ ; 2) пресноводные органические сланцы (1—17%  $C_{орг}$ ); 3) морские отложения около берега; 4) морские глубоководные.

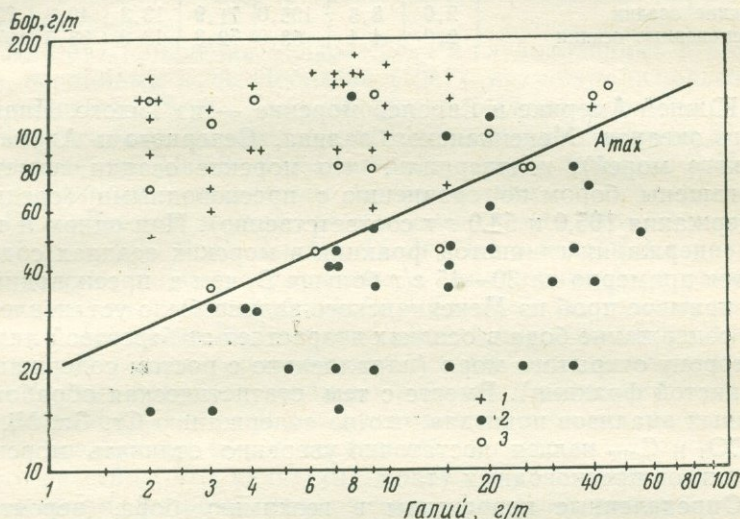


Рис. 39. Диаграмма сравнительного содержания бора и галлия в группе пенсильванских сланцев морского, солоноватоводного и пресноводного происхождения (по Дегенсу),  $A_{max}$  — линия наилучшего разделения пресноводных и морских пород:

1—морские; 2—пресноводные; 3—солоноватоводные

Между 1 и 2-й группами нет большой разницы, кроме  $C_{орг}$ . В глубоководных отложениях Cr, Cu, Mo, Se, V и Zn более сконцентрированы в образцах с высоким содержанием органического вещества. В морских отложениях около берега содержится B, Cr, Cu, Ni, V и Zn больше, чем в пресноводных, а в глубоководных еще более. Мышьяк больше в морских отложениях, но одинаково в обеих группах.

Со и Se содержится одинаково в морских отложениях около берега и в пресноводных, но больше в глубоководных, Ga одинаково в морских около берега и пресноводных, но меньше, чем в глубоководных.

Последние исследования Шимп и других (Schimp, 1969), во время которых проводился анализ глинистой фракции  $< 2 \mu\text{к}$  в 43 пресноводных и 39 морских современных осадках, отобранных из районов мира (пресноводные — в Северной Амери-

Содержание микроэлементов ( $г/т$ ),  $CaCO_3$  и  $C_{орг}$  (%) в глинистой фракции современных осадков

Среда	$C_{орг}$	$CaCO_3$	B	Cr	Ga	Ni	V
Морские осадки	2,0	8,5	105,0	71,9	13,3	40,3	72,4
Пресноводные осадки	2,0	4,4	58,0	72,3	13,3	33,5	107,2

ке, Южной Америке и Европе; морские — из Тихого, Индийского океанов, Мексиканского залива, Северного и Адриатического морей), подтвердили, что морские осадки заметно обогащены бором по сравнению с пресноводными (средние содержания 105,0 и 58,0  $г/т$  соответственно). При одном и том же содержании глинистой фракции в морских осадках содержится примерно на 30—45  $г/т$  больше В, чем в пресноводных. На примере проб из Мексиканского залива было установлено, что содержание бора в осадках возрастает от береговой линии в сторону открытого моря (параллельно с ростом содержания глинистой фракции). Вместе с тем статистическая обработка данных анализов показала, что по содержанию Cr, Ga, Ni, V,  $CaCO_3$  и  $C_{орг}$  нельзя достаточно уверенно отличать морские осадки от пресноводных (табл. 19).

Определенные коррективы в геохимию бора, вероятно, нужно вносить при изучении эффузивно морских отложений. Особенности изменения В и Сl в разрезе миоценовых отложений в районе Токио в Японии изучали Шизука Тошио и др. (1970). Охарактеризованы осадки глубиной до 260 м, представленные снизу вверх сменой фаций от пресноводных до морских. По составу эта смена соответствует переходу от глин через глинистые туфы до песчаников. Целью работы было установить, как зависит содержание В от минерального состава отложений (вулканического стекла или глины). В результате можно сделать следующие выводы: 1) чем больше содержание вулканического стекла, тем больше В; 2) содержание В увеличивается, а содержание Сl уменьшается, когда стекло при выветривании превращается в глину.

Б. А. Лебедев (1969) на основании изучения распределения малых элементов в юрских и нижнемеловых отложениях северо-запада Западно-Сибирской низменности установил следующие особенности: отношение Cr/Ni падает от прибрежных фаций к глубоководным в 2 раза, а отношение Cr/Si в 4—5 раз. По данным Б. А. Лебедева (1967), отношение Cr/Si уменьшается по мере удаления осадочных пород от питающей провинции. Лебедев считает, что элементы, обладающие боль-

шей миграционной способностью, выносятся в удаленные от берега участки моря, тогда как слабоподвижные элементы накапливаются вблизи источника сноса. В мелководных отложениях по сравнению с глубоководными в 4—8 раз больше Са и Sr и в 2—3 раза меньше Ва. В континентальных отложениях по сравнению с нормальными морскими отмечаются повышенные содержания Ti и Zr. В то же время подвижные элементы в значительной степени концентрируются морскими отложениями.

Для разграничения мелководных и глубоководных отложений, по данным Б. А. Лебедева (1967), возможно использование отношения Sr/Ca (это отношение было предложено ранее В. Чилингаром). В верхнеюрских отложениях отношение Sr/Ca возрастает от 0,0068—0,023 в мелководных глинах до 0,060—0,074 в глинах сравнительно глубоководных.

Б. А. Лебедев изучил средние содержания ряда элементов (В, Sr, Ва, Mn, V, Cr, Ni, Cu, Ti, Zr, Na) в водоемах с разной соленостью. Наряду с различием в содержании бора отмечаются различия в содержании Sr и Na. Лебедев отмечает также, что отношение Ва/Sr всегда выше в пресноводных глинах. Он изучал также корреляционные связи между элементами в глинистых породах указанных районов и указал на наличие корреляционных связей между медью, барием и стронцием и на их совместный вынос в удаленные от берега участки морского бассейна, что, видимо, объясняется их сорбцией монтмориллонитом, который исключительно широко распространен в верхнеюрских отложениях указанных районов.

Корреляционная связь Ва и Sr в осадках рассмотрена Ю. К. Бурковым (1968). Он отмечает, что в прибрежно-морских отложениях быстро распадается характерная для континентальных условий ассоциация стронций—барий, и связь между этими элементами становится отрицательной за счет резкого снижения подвижности бария, который здесь иногда даже образует положительные связи со слабоподвижными хромом и ванадием (что объясняется, очевидно, переходом бария в морских условиях в труднорастворимую форму сульфата; Пустовалов, 1940). В удаленных от берега зонах морских бассейнов связь между Sr и Ва практически исчезает и одновременно с этим часто возникают положительные корреляционные связи между Sr и Mn, отсутствующие в континентальных условиях.

Для разделения пресноводных и морских отложений возможно также использование изотопных отношений.

В последние годы широко изучаются изотопы кислорода и водорода различных природных вод (метеорных, морских, магматических, метаморфических) и сравниваются величины их отношений. Сопоставляя колебания отношений D/H, O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup>

для пресных, соляных подземных вод и морских вод с помощью изотопных данных, можно определить условия формирования вод. Изучение изменений в соотношении изотопов  $C^{12}$  и  $C^{13}$  в карбонатных породах позволяет судить о фациальных условиях осадкообразования. Пресноводные карбонаты обычно значительно отличаются от морских большим участием в их образовании углекислого газа, обогащенного  $C^{12}$  (рис. 40).

Даш Е. Джулиус (Dasch E. Julius, 1969) исследовал изотопные отношения  $Rb^{87}/Sr^{87}$  и  $Sr^{87}/Sr^{86}$  и установил, что изотопный состав Sr в детритовых отложениях позволяет различать континентальные и аутигенные морские осадки. Даже при дли-

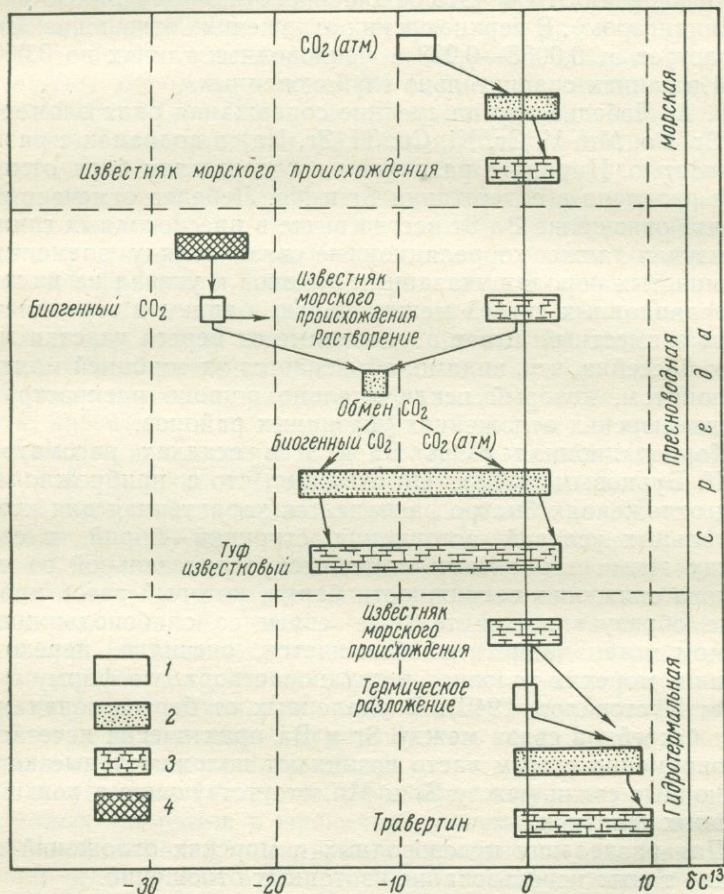


Рис. 40. Изменение в соотношении изотопов  $C^{12}$  и  $C^{13}$  в карбонатных циклах в различных фациальных условиях (по Мюних, Фогель, Кейт, Дегенс и др.):

1—CO<sub>2</sub>; 2—бикарбонат; 3—карбонаты; 4—наземные растения

тельном контакте Sr в алюмосиликатных детритовых образованиях не находится в изотопном равновесии с Sr морской воды. Отношение Rb/Sr, которое претерпевает изменения уже в коре выветривания на континенте ввиду большого выноса Sr, еще больше увеличивается, так как детритовые образования, отлагающиеся в морской среде, характеризуются адсорбцией Rb.

Сильверман и Эпштейн (Silverman and Epstein, 1958) нашли различия в отношении  $C^{13}/C^{12}$  в органическом материале из пресноводных и морских отложений. При использовании этого отношения исходили из факта, что наземные растения на континентах получают углерод из  $CO_2$  в атмосфере, поэтому это отношение близко к тому, что имеется в атмосфере. В противоположность этому большинство морских организмов усваивают углерод из карбонатных ионов в морской воде.

Поскольку имеет место фракционирование изотопов при обмене  $CO_2$  между атмосферой и морской водой — это находит отражение в изотопном составе органического вещества. Вместе с тем нужно учитывать, что в составе морских отложений может присутствовать материал, смытый с суши, а в континентальных отложениях — пресноводный планктон.

Кейт и Вебер (Keit and Weber, 1964) показали, что изотопный состав известняков и раковин также может отражать условия осадконакопления. Они использовали отношение  $\delta O^{13}$  и  $\delta O^{18}$ , которые наносились на график.

Важным индикатором морского осадкообразования может быть поглощенный комплекс.

Несмотря на отдельные изменения в составе поглощенного комплекса в течение диагенеза во многих случаях в соотношении адсорбированных катионов генетически различных отложений продолжают наблюдаться характерные различия, заложенные в начальный период осадкообразования, в связи с чем их можно использовать для диагностики отложений.

В целом ряде работ (Г. Р. Берлин, Б. Б. Звягин, 1957; Н. С. Спино, И. С. Грамберг, 1959; О. Г. Ларина, Г. А. Подгорная, 1966; Н. С. Спино, К. С. Бонч-Осмоловская, 1967; Г. В. Холмовой, А. Т. Суриков, 1969; И. А. Конюхов, О. Г. Ларина, Г. А. Остапенко, 1969) хорошо обосновано соответствие адсорбированного комплекса катионов солевому составу бассейнов осадконакопления.

В основу расшифровки фациальных условий осадконакопления были положены изменения в составе поглощенного комплекса глинистых пород, выраженные в виде изменения коэффициента щелочности, представляющего отношение

$$\frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+} + Mg^{2+}}$$

Преобладание  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  рассматривается как показатель морских условий,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  — пресноводных.

Катионный состав поглощенного и легкорастворимого комплексов морских и пресноводных отложений существенно отличается. Эти отличия проявляются как в значениях коэффициентов щелочности  $\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  и магнизальности  $\frac{\text{Mg}^{2+} \cdot 100}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$ , так и в содержании поглощенного  $\text{Na}^+$ .

Можно наметить поля, которым соответствуют определенные гидрохимические режимы литогенеза (Г. В. Холмовой, А. Т. Цуриков, 1969).

Содержание  $\text{Na}^+$  от 0 до 0,5% экв и  $\frac{\text{Mg}^{2+} \cdot 100}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  от 19 до 43 характеризует пресноводное, речное происхождение осадков в условиях умеренного гумидного климата.

Содержание  $\text{Na}^+$  до 2,5% экв и  $\frac{\text{Mg}^{2+} \cdot 100}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  от 40—42 до 52 обусловлено значительной аридностью климата.

Содержание  $\text{Na}^+$  в пределах 2,5—10% экв и несколько повышенное значение коэффициента  $\frac{\text{Mg}^{2+} \cdot 100}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  — до 63 характеризуют гидрохимические условия переходные от континентальных к морским в условиях умеренно-теплого гумидного климата.

Широки границы солевого состава от 10 до 30% экв  $\text{Na}^+$ , от 42 до 70  $\frac{\text{Mg}^{2+} \cdot 100}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$  могут указывать на вторичное перераспределение солей в процессе продолжительного эпигенеза.

Характер поглощенных катионов глинистых пород специфичен в осадках прибрежно-морского, морского и континентального происхождения (рис. 41).

По особенностям поглощенного комплекса катионов целесообразно выделить следующие типы отложений по условиям образования (И. А. Конюхов, О. Г. Ларина, Г. А. Остапенко, 1969):

Условия осадкообразования	Коэффициент щелочности
Глубоководно-морские (бассейн повышенной солености)	2 и более 2
Мелководно-морские (бассейн средней солености)	1,3—1,8
Прибрежно-морские (слабая соленость)	1,1—0,7
Континентальные аридного типа (бассейн средней и слабой солености)	1,1—1,5
Континентальные гумидного типа (пресноводные)	менее 0,5

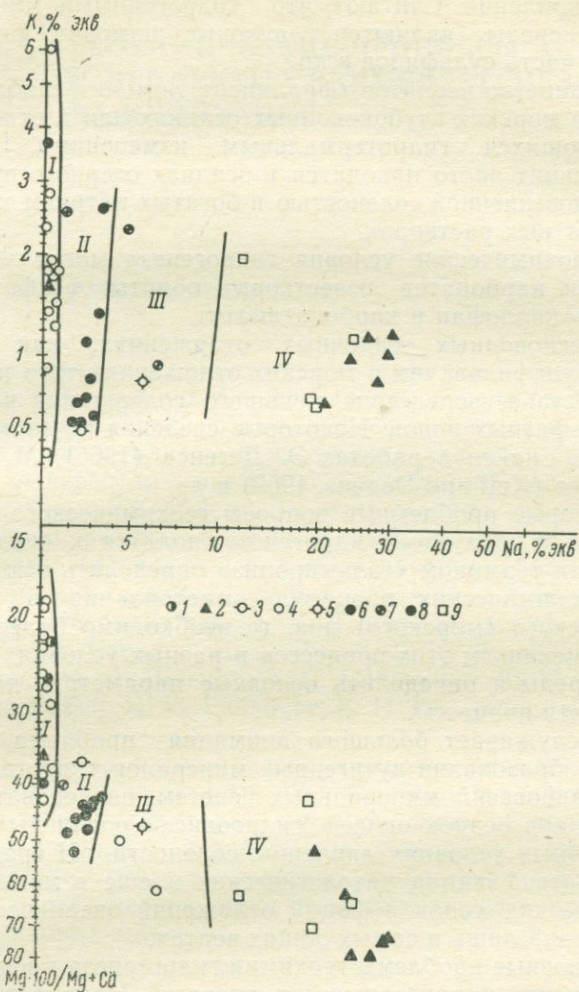


Рис. 41. Диаграмма состава поглощенных катионов кайнозойских глин.  
Генетические поля:

*I*—аллювиального литогенеза в условиях гумидного климата, *II*—аллювиально-озерного литогенеза в условиях аридного климата или переходного к морскому в условиях гумидного климата, *III*—переходного к морскому литогенезу, *IV*—морского литогенеза. Анализы: 1—современного аллювия; 2—днепровской морены; 3—почвы лихвинского межледниковья; 4—кривоборской свиты; 5—плиоценового аллювия шестой террасы Дона; 6—усманской свиты; 7—сосновской свиты; 8—терновской свиты (по Г. В. Холмову и А. Т. Цурикову, 1969)

Как уже отмечено, некоторые минералы могут успешно использоваться для индикации гидрогеохимической среды осадконакопления. Считают, что водородными минералами морской среды являются глауконит, шамозит, филлипсит, большая часть сульфидов и др.

Большинство цеолитов (филлипсит, ломонит, шабазит) находится в морских глубоководных осадках или в отложениях, подвергающихся гидротермальным изменениям. Аутигенный анальцит часто находится в осадках озерного происхождения с повышенной соленостью и богатых натрием карбонатно-сульфатных растворах.

На геохимические условия гидрогенеза могут указывать конкреции карбонатов, известковые оолиты, фосфатные минералы — коллофан и карбонатапатит.

В пресноводных осадочных отложениях, как правило, меньше сульфидов, чем в морских отложениях того же возраста и состава, вследствие меньшего содержания в пресной воде сульфатных ионов. Некоторые сведения по этому вопросу можно найти в работах Э. Дегенса (1965), М. Кейта и Э. Дегенса (Keit and Degens, 1959) и др.

Некоторые проблемные вопросы геохимического изучения процессов и продуктов гидрогенеза сводятся к следующему:

1. Если термином «гальмиролиз» определить всю совокупность геохимических процессов выветривания в условиях океанического (морского) дна, то необходимо более глубоко изучить механизм этих процессов в разных условиях геохимической среды и определить основные параметры, характеризующие эти процессы.

2. Заслуживает большого внимания проблема изучения условий образования аутигенных минералов гидрогенеза, фазовых равновесий минеральных систем, последовательности выпадения в осадок окисей, гидроокисей различных элементов в разных условиях давления, солености, рН среды и др.

3. Классификация литологических и еще в меньшей мере геохимических типов и фаций отложений океанического дна разработана лишь в самых общих чертах.

4. Основные проблемы геохимии гидрогенеза в изложенном нами аспекте характеризуются впервые. Намечается новый подход к изучению ряда вопросов, представляющих интерес в области классификации процессов и продуктов гидрогенеза. Необходима комплексная разработка этих вопросов при участии геохимиков и гидрогеологов.

**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
И ПРОДУКТЫ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА,  
ИХ ИНДИКАЦИЯ****ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ**

Начальная стадия седиментогенеза заложена в выветривании, другие составляющие его представлены переносом продуктов выветривания в разной форме, дифференциацией их во время транспортировки или в ходе выщелачивания, отложением *in situ* или переотложением в новых условиях рельефа и геолого-геохимической среды. За этим следуют консолидация (уплотнение) рыхлых осадков и превращение их в осадочные породы. Литология и геохимия накопили большое количество данных, характеризующих указанные процессы. Особенно большой вклад внесли А. Д. Архангельский, Д. В. Наливкин, Н. М. Страхов, Л. Б. Рухин, Г. И. Теодорович, Л. В. Пустовалов, М. С. Швецов, А. В. Сидоренко, К. И. Лукашев, Г. И. Бушинский, И. И. Гинзбург, В. И. Казаринов, А. С. Махнач и др.

Автор данной книги, разделяя многие положения, изложенные в трудах указанных ученых, обращает в работе внимание на те из них, которые, по его мнению, не получили достаточной научной разработки и освещения в литературе. К ним следует отнести вопросы геохимического изучения отдельных генетических типов осадочных пород — аллювиальных, ледниковых и др.

**УСЛОВИЯ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СПЕЦИФИКУ  
СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА**

При рассмотрении проблем седиментогенеза нам представляется наиболее плодотворным исходить из ряда основных предпосылок, определяющих специфику седиментогенеза и прежде всего условия и способы образования осадочного материала, миграцию и накопление его.

По мнению автора, можно выделить три группы факторов, определяющих специфику процессов и продуктов седиментогенеза:

1) геоморфологические факторы — прежде всего контрастность суши и морского дна; ими определяется пространственное распределение продуктов сноса и их гравитационная дифференциация;

2) зональные факторы физико-географической обстановки развития ландшафта; они обуславливают характер процессов разрушения пород, геохимические стадии выноса подвижных продуктов выветривания и формирование типоморфных элементов и соединений, накладывающих отпечаток на литогенез;

3) историко-геологическая направленность развития осадочных процессов; в них отражается характер палеогеографических событий и их влияние на процессы седиментогенеза, геохимический взаимообмен вещества и энергии в земной коре и другие условия образования осадочной оболочки.

Расширим несколько характеристику значения указанных групп факторов и условий в седиментогенезе.

Геоморфологические факторы и условия седиментогенеза. Разрушение горных пород в зоне гипергенеза само по себе представляет активный динамический процесс. Выветривающийся материал перемещается в вертикальном и горизонтальном направлениях. В тех случаях, когда геоморфологические условия благоприятствуют гравитационному или механическому перемещению, удаление рыхлого материала может совершаться на большие расстояния. В транспортировке седиментационного материала мы предлагаем различать три основных комплекса миграционных процессов.

1. Комплекс миграционных процессов локального характера, определяющих специфику переноса и седиментации материала в пределах ограниченных территорий небольшого регионального масштаба.

2. Комплекс миграционных процессов крупного регионального характера, определяющий седиментогенез в пределах огромных территорий — горных поясов, межгорных впадин, обширных равнин и др.

3. Комплекс миграционных процессов глобального масштаба, распространяющийся на огромные площади континентов и Мирового океана (крупные речные артерии, океанические течения, эоловые процессы и др.).

К локальному комплексу миграционных процессов седиментогенеза мы относим сравнительно ограниченные территории местности, например замкнутые лагуны, болота, озера, впадины, где в осадконакоплении обнаруживается прежде

всего связь с окружающим ландшафтом. Например, повышенной карбонатностью, обусловленной выветриванием карбонатных пород, накоплением органического вещества в озерах и болотах и т. п. Для них могут быть характерны специфические биологические представители флоры и фауны, неизвестные в других ландшафтах. Образующиеся здесь литофациальные комплексы отражают указанную специфику в своем составе и строении.

Более сложными и гетерогенными являются комплексы миграционных процессов седиментогенеза, связанные с горными цепями, межгорными и предгорными впадинами. Как известно, горы и предгорья занимают на земной поверхности огромные пространства. Механические процессы переноса здесь являются господствующими. В составе продуктов седиментогенеза широко представлены грубообломочные, песчаные и на выходах в предгорные равнины суглинистые и лессовидные осадки. Перенос их и отложение связаны с делювиальными, аллювиальными, пролювиальными и коллювиальными процессами. Широко образуются фации и формации указанных отложений. В громадных толщах отложений подножий они представлены сложным комплексом гетерогенных отложений. В них видное место занимают конгломераты и сцементированные песчаники, глины. Ближе к горам отложения являются грубообломочными без ясно выраженной слоистости; дальше от гор отложения становятся тонкозернистыми и заметно дифференцированными, резче проявляется слоистость. Концентрация отложений в этом седиментационном комплексе определяется расположением горных систем и связанных с ними межгорных впадин и подножий.

В комплексе миграционных процессов седиментогенеза глобального масштаба необходимо выделять: а) ледниковые и водно-ледниковые, вызываемые континентальным оледенением; б) эвстатические (гляцио-эвстатические и текто-эвстатические), сопровождаемые изменением уровня моря и базиса эрозии; в) эоловый перенос продуктов вулканической деятельности и выветривания; г) речной перенос рыхлого материала с континентов в моря и океаны; д) перенос материала морскими океаническими течениями; е) миграция животного мира на суше и в морях; ж) космическая миграция вещества (пыль, потоки элементарных частиц и химических элементов).

Многие из названных миграционных процессов, особенно а)—г), играют исключительно важную роль в истории образования осадочной оболочки, в развитии и строении ее. Интересные сведения по этим вопросам можно найти в работе многих авторов по четвертичному периоду (К. К. Марков и др., 1960, К. И. Лукашев, 1971), палеогеографии (Л. Б. Рухин,

1965, В. М. Синицын, 1967), литологии (Н. М. Страхов, 1960, 1963 и др.).

В настоящее время крупные изменения в глобальные процессы миграции химического и биологического вещества вносит деятельность человека. В атмосферу и почву поступают отходы производства, особенно газы, гербициды и радиоактивные вещества, широко производится переселение из одних районов в другие животных и растительности, путем каналов соединяются речные системы, изменяется их режим и т. д. Соответственно изменяется баланс и режим вещества, участвующего в осадочных процессах. Изучение этих вопросов только еще начинается по программе «Человек и биосфера».

Зональные физико-географические факторы и условия седиментогенеза. С этим комплексом факторов, условий и процессов связаны климатические и ландшафтные типы осадочного литогенеза. В зональных условиях природы отражается ландшафтно-геохимическая среда выветривания пород, специфика подвижности химических элементов, состав продуктов выветривания, характер биомассы и др. Еще В. В. Докучаев в 1899 г. в статье «О зональности в минеральном царстве» обратил внимание на то, что влияние климата прослеживается не только в отношении почв, но и на характер минеральных образований. Он писал, что влияние климата особенно резко сказывается на характере минеральной жизни природы в распределении по земной поверхности таких легкоподвижных (легкорастворимых) соединений, как сульфаты, хлориды, азотнокислые и углекислые щелочи и их многочисленные соединения: «По мере движения от лесостепи или северных границ чернозема к приазовским, черноморским и особенно прикаспийским побережьям замечается весьма характерное, крайне последовательное изменение грунтов: они, видимо, делаются все более и более мергелистыми, все более богатыми сернокислыми, хлористыми и иными легкорастворимыми солями».

Работы К. Д. Глинки (1906), П. А. Земятченского (1933), А. Е. Ферсмана (1934), К. И. Лукашева (1956) и других авторов также содержат ряд важных указаний на специфику зональных геохимических процессов выветривания и минералобразования.

Изучение химико-минералогического состава продуктов выветривания и почв различных физико-географических зон земной поверхности многими авторами показывает, что образование, например, карбонатов и сульфатов, а также кремнезема в виде опала, халцедона и кварца свойственно областям с полусухим и сухим, теплым или жарким климатом (степь, полупустыня и пустыня); гидроокислы и окислы марганца связаны большей частью с влажным климатом независимо от

температуры (равно как и «пустынный загар») в условиях кислых сред; гидроокислы железа также присущи областям с влажным климатом, причем гидрогематит чаще приурочен к условиям сильной инсоляции и сильных концентраций солей. При более влажных условиях и кислых средах процесс образования гидроокислов железа протекает интенсивнее. Важно также отсутствие значительных количеств гуминовых кислот, легко восстанавливающих и вымывающих железо. Гидроглиуды образуются в условиях слабокислых сред в разных климатических поясах, большей частью в теплых, где диссоциация ионов водорода достигает больших величин: каолиниты с кислыми средами характерны для областей с влажным климатом, начиная с умеренного и главным образом в теплом и жарком (субтропики, тропики), где количество диссоциированных ионов водорода ( $\text{HCO}_3$  и органических кислот) достигает максимальной величины, особенно среди легко выщелачиваемых пород, содержащих  $\text{K}$  и  $\text{Na}$ ; галлуазиты формируются в нейтральной или весьма слабокислой среде, где основанием служат ионы  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  при теплом или умеренном климате; бейделлиты и монтмориллониты (глиноземистые и железистые) связаны преимущественно со щелочными средами, существующими при полусухом и теплом климате (степи, полупустыни) среди трудно выщелачиваемых пород, содержащих  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ ; гиббсит образуется в условиях тропиков и субтропиков при сильном увлажнении, преимущественно на основных породах.

Таким образом, для каждой природной зоны характерен геохимический тип типоморфных элементов и специфика их миграции и аккумуляции в продуктах выветривания и седиментогенеза. По понятным причинам наименьшей химической подвижностью элементов и их соединений характеризуются полярные области, где в ландшафте господствуют механические факторы разрушения пород; наибольшей — области влажных тропиков и субтропиков, где высокие температуры и гумидные условия благоприятствуют энергичному химическому выветриванию пород, развитию густой травянистой и древесной растительности, перемещению поверхностными водами осадков механического и химического стока.

Развивая идеи зональности природных процессов, заложенные в работах В. В. Докучаева, К. Д. Глинки, А. Е. Ферсмана, П. А. Земятченского, К. И. Лукашев выделил и охарактеризовал зональные геохимические типы и фации продуктов выветривания, положив в основу особенности геохимических процессов, подвижности элементов, типоморфные химические элементы и их соединения, а также типоморфные минералы.

По К. И. Лукашеву, под зональными типами коры выветривания понимаются сменяющиеся в пространстве продукты

выветривания и седиментогенеза, характеризующиеся определенными генетическими свойствами и геохимическими процессами, протекающими специфически в разных физико-географических зонах в зависимости от совокупности и взаимодействия факторов географической среды. В истории формирования осадочной оболочки перемещение географических зон являлось одной из характерных особенностей развития ландшафтов. По К. К. Маркову (1956), в течение четвертичного периода смещение зональных границ в лесной зоне и зоне широколиственных лесов достигало 2500 км к югу; в умеренных и субтропических 1500—2000 км. В тропической и экваториальной Африке, в пустынных областях США установлены неоднократные колебания уровня озер, отражающие влияние на эти районы пльвиального и ксеротермического климата. Очевидно, и в другие геологические эпохи было также значительное перемещение зональных границ, сопровождающееся изменением ландшафтных условий осадкообразования.

Историко-геологическая направленность осадкообразования. В трактовке истории развития геохимических процессов в осадочной оболочке и их связи с развитием атмосферы, океана и глубинных частей земли в настоящее время наметились в основном две точки зрения. В работах А. Б. Ронова (1971) и других излагается точка зрения о коренных изменениях, происходивших за последние 3,5 млрд. лет в тектонических условиях осадкоаккумуляции, интенсивности вулканических процессов, составе осадочных пород, вод океана и газов атмосферы. Происходила направленная во времени эволюция типов осадочных пород и их химического состава. Следы этой эволюции запечатлелись в литологическом составе пород, минералах и рудах.

Согласно А. Б. Ронову, указанные литологические и геохимические изменения в составе и пропорции пород в осадочной оболочке сводятся к следующему: уменьшалась распространенность вулканических пород, росла распространенность карбонатов и эвапоритов, менялись типы преобладающего карбонатаккумуляции (сидерит → доломит → кальцит), увеличивалась дифференцированность терригенных осадков, снижалась роль кластогенного выветривания и возрастала химического и биогенного выветривания. Соответственно происходили изменения в химическом составе важнейших типов осадочных пород: снижение средних содержаний Na и Fe<sub>общ</sub>, увеличение концентрации C<sub>орг</sub>, S<sub>сульф</sub> и S<sub>шир</sub>, снижение величины отношения Ca/Mg, инверсионное развитие K, увеличение содержания окисного железа, сдвиг изотопных отношений кислорода и серы и др.

Из наиболее важных рубежей в эволюции состава осадочных пород и геохимических процессов А. Б. Ронов выделяет

следующие, отвечающие границам: А—Pt<sub>1</sub>; Pt<sub>1</sub>—Pt<sub>2</sub>; Rf<sub>3</sub>—V; Pz<sub>3</sub>—Mz. Общей тенденцией изменений в осадочных процессах являлась эволюция состава атмосферы и океана, крупное преобразование в органическом мире, нарастающее значение осадочных процессов платформенного типа.

Другой точки зрения на развитие геохимических процессов осадкообразования, начиная с раннего докембрия (3,5 млрд. лет), придерживается А. В. Сидоренко (1971). Согласно исследованиям А. В. Сидоренко и других (1970, 1971), ведущие геохимические факторы осадочных процессов не изменялись существенно за последние 3,5 млрд. лет. Уже в раннем докембрии, так же как и сегодня, определяющими факторами осадочных процессов являются живое вещество, свободный кислород атмосферы, химизм поверхностных вод. Об эволюции осадочных процессов можно лишь говорить в аспекте масштабов проявления отдельных событий и их большей или меньшей роли в процессах литогенеза.

Вероятно, правильной будет следующая трактовка указанных вопросов: основными особенностями исторического развития земной коры и осадочных процессов являются сложный и многообразный поступательный ход геологических событий, в котором на разных этапах специфически проявляется теснейшая связь вещественного состава осадочной оболочки с основными тектоническими закономерностями структурного развития Земли, с климатическими и биологическими условиями. В строении и вещественном составе осадочных горных пород получили свое отражение различные по интенсивности тектонические процессы, изменение в развитии животного и растительного мира, очертаниях суши и океанов, характер геохимического обмена между веществом и энергией глубин и поверхности Земли и т. п.

Для познания указанных закономерностей образования осадочной оболочки земной коры очень важным является изучение периодичности (цикличности) повторения геологических и геохимических циклов (ритмов), сходства и различий в их проявлении, в круговороте энергии и вещества и т. п.

### ПАЛЕОЦИКЛЫ (РИТМЫ) СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

К развитию земной коры, вероятно, нельзя строго применять понятия циклов и ритмов, так как ни в проявлении тектонических процессов, ни в развитии биосферы и осадочной оболочки не имеют места однозначно и замкнуто повторяющиеся процессы и явления, характерные для этих понятий.

В то же время палеогеографическое развитие земной коры в той или иной мере отражает ее циклическое (ритмическое)

развитие (повторность проявления событий). Оно выражается в большей или меньшей глобальной активности тектонических процессов, в колебании климатического режима, в развитии растительного и животного мира и др. При этом происходит усиление одних геологических и физико-географических процессов и ослабление других, что накладывает специфический отпечаток на динамику осадкообразования, строение осадочной толщи и ее состав. Чередование в разрезе фаций и формаций отражает наличие циклов и ритмов, взаимосвязь между осадкообразованием и геологическим развитием земной коры. Наиболее отчетливо циклическое развитие осадочных процессов проявляется в смене теплых и холодных эпох (ледниковые и межледниковые отложения), в аридизации и увлажнении территории, поднятиями и опусканиями земной коры. Циклическое развитие отражается в интенсивности процессов углекислотного накопления, образовании соленосных фаций и формаций, латеритов, бокситов, известняков и доломитов, осадочных железных руд и т. д.

Разную трактовку многих вопросов периодичности циклов и ритмов в развитии земной коры и ландшафтной оболочки можно найти в работах А. И. Воейкова (1902), А. Н. Махаровича (1940), Л. С. Берга (1952), Ч. Брукса (1952), Л. Б. Личкова (1941), Л. Б. Рухина (1955), К. К. Маркова (1960), Н. М. Страхова (1960), в сб. «Ритмы и цикличность в природе» (1970), в работе П. Даффа, А. Халлама и Э. Уолтона (1971).

Здесь затрагиваются лишь некоторые вопросы, относящиеся к цикличности развития осадочной оболочки земной коры.

Тектоническая причинность цикличности осадконакопления. В истории Земли мощные тектонические процессы не раз проявлялись в складчатых и подвижных зонах и сопровождалась крупными изменениями в рельефе земной поверхности и в очертаниях материков и океанов. Считают, что ряд эпох складчатости и горообразования характерен для архея и протерозоя (А. И. Тугаринов, 1966); конца протерозоя начала кембрия (байкальская или рифейская). В нижнепалеозойское время (конец силура) проявлялась каледонская складчатость, начиная с девона и до перми включительно — герцинская (варисская), в триасе и юре — киммерийская, в меловое время и в кайнозойское — альпийская складчатость и позднекайнозойская (тихоокеанская). В многих случаях тектонические движения повторялись неоднократно в одних и тех же местах. Общей тенденцией тектонического развития земной коры является сокращение геосинклинальных площадей и увеличение платформенных, сужение областей тектонической активности и магматизма, закономер-

ное изменение состава осадков (А. И. Тугаринов, 1966). Горные системы являются как бы переходным звеном между ними (Д. Т. Панов, 1961).

Каждая эпоха тектонической активности несет в себе специфические геохимические черты: т. е. условия и способы обогащения осадочной оболочки химическими элементами и биогенным веществом. В орогенические фазы господствует поступление в осадочную оболочку глубинных элементов, широко образуются обломочные и осадочно-эффузивные туфогенные породы; в зонах активного движения земной коры и горообразования развито гравитационное перемещение обломочных масс, слабо осуществляется осадочная дифференциация и химические процессы седиментации. В фазу тектонического покоя усиливается роль химической денудации и дифференциации вещества на земной поверхности, возрастает роль биогенного вещества в осадочных процессах.

Считают, что примерно с протерозоя в земной коре во все периоды существовали платформы и геосинклинальные системы как основные тектонические формы. Первые из них устойчивые, малоподвижные стабильные участки земной коры; для их строения характерно наличие двух структурных этажей — складчатого фундамента и платформенного чехла. В последнем преобладают осадочные породы с широким развитием кор выветривания (В. В. Белоусов, 1962).

В условиях платформ и щитов палеогеографические и палеогеохимические особенности седиментогенеза существенно определялись высотой и формой поверхности, географической широтой, процессами выветривания, растительным покровом. Осадконакопление здесь протекало в господствующих условиях пологого рельефа, в озерных котловинах, заболоченных впадинах, дельтах и прибрежных равнинах. Формации и фации горных пород платформ характеризуются большей однородностью состава, широким распространением обломочных и органических пород. На платформах широко известны континентальные отложения соленосных пород лагун, засоленных впадин и замкнутых водоемов. Характерны фации и формации пустынь и полупустынь. Весьма важными показателями континентального характера седиментогенеза являются остаточные коры выветривания, ледниковые отложения для областей древнего оледенения; отложения погребенных долин, ископаемые угли и горючие сланцы, мощные отложения подножий и др. Продолжением материковых структур является пространство шельфа. Рельеф шельфа в одних случаях представлен затопленными складчатыми структурами прилегающих островов и материка (Баренцево и Красное моря), в других — долинами затопленных рек и моренными отложениями ледников. Кристаллический фундамент здесь часто находится

на небольших глубинах. Под покровом современных осадков разной мощности широко развита гранитная оболочка, погружающаяся и совершенно исчезающая по мере продвижения к материковому склону и глубоководному ложу океанов. Материковые склоны, примыкающие к платформенным областям, чаще имеют глыбовое строение. В геосинклинальных областях материковый склон в большинстве случаев представлен мно-

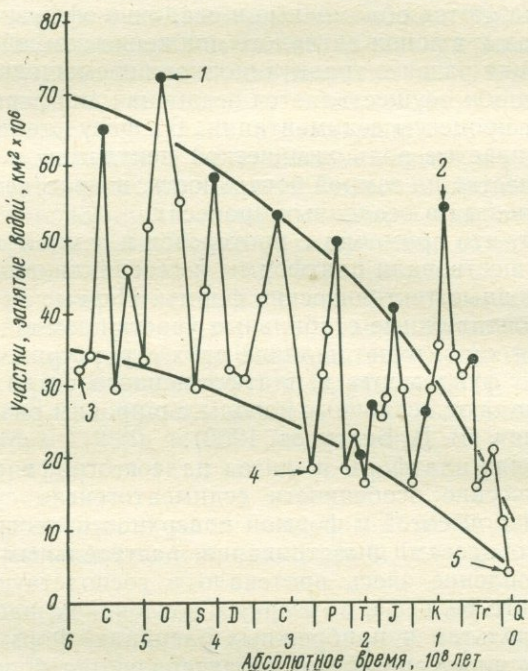


Рис. 42. Главные трансгрессии и регрессии в течение последних 600 млн. лет:

1—ордовикская трансгрессия; 2—меловая трансгрессия; 3—позднекембрийское оледенение; 4—каменноугольно-пермское оледенение; 5—четвертичное оледенение

гочисленными подводными каньонами и горными хребтами. Часто на поверхности склона выделяются круто падающие обрывы. У берегов Северной Америки, в Атлантическом и Тихом океанах вдоль основания склона протягиваются понижения (желоба), заполненные рыхлыми морскими осадками разной мощности.

Поднятия и погружения земной поверхности, сопровождающиеся изменениями береговой линии, базиса эрозии и областей сноса и накопления, нарушают циклы и ритмы осадконакопления, мощность и однотипность фаций, их протяженность

и размеры. Накладываются друг на друга осадочные процессы разного режима, что отражается на строении и составе формаций и фаций осадочных отложений. При постепенном погружении наблюдается большая унаследованность в геоклиматических типах осадконакопления, чем при поднятии территории. В последнем случае более активно действуют процессы эрозии и размыва, ведущие к разрушению ранее образовавшихся фаций и образованию новых. Широко формируются осадки, связанные с аккумулятивными продуктами выветривания.

При быстром погружении отдельных зон и блоков земной коры, сопровождающемся таким же быстрым накоплением осадков, складываются в целом благоприятные условия для образования крупных рудных поясов и месторождений.

Как отмечает Л. Б. Рухин (1961), особенно характерны области, которые находились некоторое время в состоянии тектонического покоя и подвергались длительному выветриванию. В осадочной толще таких зон одновременно накапливаются полезные ископаемые, связанные с корой выветривания (бокситы, железные руды и др.), и месторождения угля, нефти, солей, образующиеся в зонах энергичного погружения.

Согласно Н. М. Страхову (1960), для истории Земли, начиная с палеозоя, характерны 13 крупных трансгрессивно-регрессивных циклов седиментации: восемь палеозойских (кембрийский, ордовикский, готландский, девонский, нижне- и среднекаменноугольный, нижне- и верхнепермский); три мезозойских (триасовый, юрский, меловой), два кайнозойских (рис. 42).

Каждый цикл характеризуется собственной спецификой осадконакопления и типами хемогенных и биогенных пород.

Очевидно, что глубокое изучение тектонических циклов седиментации и их отражение в структуре и строении осадочной оболочки представляет большой научный и практический интерес.

Климатическая причинность цикличности осадкообразования. В настоящее время вопрос о колебаниях климатического режима в геологической истории развития Земли уже не является проблемным. Известны суточная, сезонная (годовая) и многолетняя периодичность. В числе последней установлены циклы и такой продолжительности, как 21 000, 41 000, 97 000, и более длительные. Предполагают, что крупные циклы влияют на земной климат в сторону повышения или понижения температуры и влажности, изменения динамики атмосферных процессов и др. Недостаточно ясными пока являются вопросы, относящиеся к механизму взаимосвязи между космическими и земными процессами, именно,

каким образом колебания солнечного излучения влияют на перестройку климата Земли, какую роль при этом играет интенсивность ультрафиолетового излучения. Высказываются сомнения относительно связи между образованием ряда литологических разностей осадочных отложений и климатической циклическостью. Как указывают авторы книги «Циклическость осадконакопления» 1971 (П. Дафф, А. Халлат и Э. Уолтон), существует достаточно механизмов, подходящих для объяснения большинства типов циклического осадконакопления и не имеющих ничего общего с непосредственным влиянием климата. По их мнению, такие типы циклов, как, например, тонкое переслаивание глины и тонкозернистого известняка, возможно, имеют диагенетическое происхождение. Эти авторы признают также важность седиментационного контроля.

В нашу задачу не входит детальное рассмотрение этих вопросов.

В настоящее время установлено, что на протяжении всей истории развития Земли чередуются теплые и холодные климаты (К. И. Лукашев, 1971; К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1972).

Важной чертой климата в течение теплых периодов являлись: 1) неледяной характер полярных зон, значительная влажность атмосферы вследствие приноса сюда теплого воздуха приэкваториальных зон; 2) более широкое распространение экваториально-тропических и субтропических зон, которые сдвигались далеко в высокие широты; 3) сравнительно ограниченное распространение пустынь и степей.

Теплые климаты различаются по наличию в осадочных толщах углей, известняков, железных, бокситовых и марганцевых руд, каолиновых глин и остаточной коры выветривания.

Для влажного тропического климата характерны древовидные папоротники, огромные размеры деревьев, их густая широколиственная крона, отсутствие в древесине годичных колец и ряд других черт; фаунистические признаки— коралловые постройки.

В теплые засушливые (ксеротермические) климаты происходит отложение первичных доломитов, гипсов, каменной и калийной солей, накопление в осадочных породах минералов флюорита и целестина.

Для холодных периодов характерны низкие средние температуры поверхности Земли, более резко выраженный температурный градиент между полюсами и экватором, наличие всех известных нам климатических зон, включая полярно-ледниковые, резко выраженные границы между отдельными зонами и провинциями. Резко выражены индивидуальные

особенности климата отдельных зон, ослаблен отток тепла из экваториальной зоны в полярные. В холодные периоды происходило сужение умеренных и приэкваториальных зон; все зоны смещаются к экватору. Холодные климаты устанавливаются по моренным отложениям, смене теплолюбивых растений и животных холодолюбивыми и др.

Подразделения геохронологической шкалы		Абсолютный возраст, млн. лет	Распространение оледенений		
			Северное полушарие	Южное полушарие	
Фанерозой	Кайнозой	67	Оледенение	Антропогена	
	Мезозой	230			
	Палеозой			Палеозойское оледенение Гондваны	
Протерозой	Верхний	Венд			
		680	Вендское оледе- нение Северного полушария		
		1100		Докембрийское оледенение Гондваны (Конго и др.)	
	Средний	Средний рифей	1350	?	
		Нижний рифей	1600	Тиллитоподобные конгломераты Среднего рифея Сибири (р. Лена)	
	Нижний	Средний протерозой	1900		
Нижний протерозой		2600	Тиллиты Гауганды в Северной Америке		

Рис. 43. Геохронологическая шкала и время великих оледенений

В настоящее время установлено несколько холодных (ледниковых) периодов (рис. 43). Первый из них относится к докембрию — началу протерозоя. Признаки его обнаружены в Антарктике, Гренландии, Северной Америке (в районе Великих озер), в Австралии, менее достоверные — в Индии, Южной Америке. На территории США они сохранились в

виде мощных (160—180 м) ледниковых отложений (тиллитов), полированных и штрихованных валунов, полированного ложа тиллитов с ледниковыми шрамами. В настоящее время выделяется среднерифейское оледенение, изученное в Сибири. Крупным холодным периодом отличается верхний протерозой — вендское оледенение северного полушария. В палеозое оледенение падает на карбон — начало перми, в течение которого в Южной Америке (Аргентина, Южная Бразилия), Южной Африке, на Мадагаскаре, в Индии, Восточной Австралии и Тасмании существовало обширное материковое оледенение.

Особый интерес представляет образование четвертичного оледенения главным образом в северных и средних широтах северного полушария, Антарктиде и горных районах Азии, Америки, Африки и других континентов. Оно приурочено к северной части Атлантического и Северного Ледовитого океанов, его интенсивность уменьшается к западу и востоку. Огромные ледники то покрывали северные части Европы, Азии и Америки, то отступали, резко сокращаясь в размерах.

Изменение климатических различий и господство влажных теплых климатов приписывается эпохам обширных океанических трансгрессий (нижнекарбовая, средневерхнеюрская, верхнемеловая). Обострение климатических различий и резкое расширение зон холодных и засушливых климатов объясняется поднятием территории, горообразовательными процессами и регрессиями.

Для четвертичного периода характерны различные климатические зоны, а следовательно, и различные климатические условия: экваториальная и субэкваториальная, тропическая и субтропическая, умеренных широт, субарктическая (субантарктическая) и арктическая (антарктическая). В ледниковые эпохи значительно расширились арктические и субарктические зоны за счет «вторжения» в умеренную, которая значительно продвигалась в пределы субтропической зоны. Происходило резкое изменение климатических условий природных зон: климатические условия умеренных зон сменялись гляциальными, ксеротермические — влажными (плювиальными), субтропические — холодными степями и широколиственными лесами и т. д. Исключительно большие изменения в природе происходили в областях древнего оледенения и в перигляциальной зоне последних, а также в ксеротермических областях Средиземноморья и Северной Африки, где ксеротермические периоды сменялись плювиальными и наоборот.

Все это наложило специфический отпечаток на геохимические особенности формирования ландшафтов, на вещественный состав минерального вещества и природных вод, на уча-

стие химических элементов в развитии биосфер и экосистем, на химическую структуру биомассы живых организмов планеты и т. п.

## ПАЛЕОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛИТОГЕНЕЗА

Современные достижения палеогеографии и литологии, успехи в области изучения генетических типов осадочных пород и биолитов, их распространение в осадочной толще земной коры позволяют охарактеризовать ряд особенностей, отличающих специфику развития палеолитогенеза в ходе историко-геологического развития земной коры. Охарактеризуем лишь главные из них.

Архейско-протерозойский литогенез (3500—570 млн. лет). Палеогеографические условия литогенеза в архейско-протерозойское время определялись главным образом спецификой атмосферы, господством абиогенной обстановки, накоплением кластогенных и хемогенных осадочных пород, постепенным увеличением роли биогенных компонентов в осадочном литогенезе. Судя по новейшим данным (А. В. Сидоренко и др., 1970, 1971), абиогенный период развития земной коры, вероятно, кончился 3,5 млрд. лет тому назад. Абиогенный синтез органических веществ сменяется биогенным синтезом, изменяется геохимическая среда (атмосфера, вода, биосфера) от восстановительной к окислительной. Уже на рубеже 3 млрд. лет в атмосфере Земли присутствовал свободный кислород. Изменялось в атмосфере содержание углекислоты, количество которой определялось развитием живого вещества, процессами вулканической деятельности, метаморфизма и литогенеза. В указанное время появляются одноклеточные бактерии и сине-зеленые водоросли; вступает в действие механизм фотосинтеза; в конце протерозоя и рифея появляются многоклеточные растения и животные; получают развитие планктонные организмы. С развитием зеленых растений связана генерация все больших и больших количеств атмосферного кислорода — важнейшего фактора геохимических процессов биосферы и фотосинтеза. Формировавшаяся биосфера характеризуется остатками животных — радиолярий, губок, кишечно-полостных, членистоногих. В осадочных породах, в большинстве случаев сильно метаморфизированных, широко представлены биогенные кремнистые осадки, а, согласно А. В. Сидоренко и С. А. Сидоренко (1970, 1971), также графиты и графитоподобные накопления, являющиеся остаточным углеродом органического вещества. В изученных ими битуминозных веществах

обнаружены углеводороды; в них есть сложные нафтеново-ароматические структуры и парафиновые цепи. В газовой фазе представлен метан, этан, пропан, бутан, этилен и пропилен. По составу углеводороды близки к углеводородам нефтей, встречающихся в породах последокембрийского возраста. Все это свидетельствует о более широком распространении жизни, в частности, в архее, чем принято думать, и о более значительной роли живого вещества в гипергенезе, миграции химических элементов в процессе породо- и рудообразования. Из сказанного следует, что биогеохимическому и биостратиграфическому изучению архейско-протерозойской биосферы необходимо уделить больше внимания. В осадочной оболочке архей-протерозоя широко представлены породы железистых формаций, карбонаты, сульфаты и др. Изучение состава указанных пород свидетельствует, что образование их происходило в условиях восстановительной геохимической среды при недостатке кислорода в атмосфере. Региональный метаморфизм сопровождался существенным изменением железистых и других формаций (перекристаллизацией, окислением и др.). Как указывает А. В. Сидоренко и другие (1971), на основании реставрации формационно-фациального характера первичных осадков, их начального минерального и химического состава, парагенезиса с другими типами осадочных пород и руд, реликтовых структур и текстур можно более или менее уверенно выделять формации и фации «обычных» и жарких гумидных, аридных и, возможно, ледовых типов литогенеза уже с раннего докембрия.

Палеозойский литогенез (570—225 млн. лет). Для палеозойской эры характерны весьма разнообразные условия и процессы осадочного литогенеза, протекавшие при неоднократном изменении очертаний материков и океанов, разной активности тектонических и вулканических процессов и др., а также господство теплых климатов с большей или меньшей региональной дифференциацией, дальнейшее развитие растительности и животного мира и расширение ареалов их распространения.

В распределении растительного покрова намечается ярко выраженная закономерность — выделяются три растительные зоны: тропическая и две умеренные — к северу тунгусская и к югу гондванская (А. Н. Криштофович, 1941).

В лесах водятся уже различные амфибии и пресмыкающиеся. В морях развиваются кораллы, плеченогие, разные моллюски, крупные корненожки и др. В девонский период появляются сосудисто-споровые и голосемянные растения. В каменноугольный и пермский периоды растительный и животный мир получает дальнейшее развитие и дифференциацию. В растительном мире широко представлены древес-

ные формы: лепидодендроновые, членистостебельные, каламитовые, плауновые хвощи и папоротники. В конце карбона появляются первые хвойные, цикадовые, гинкговые и другие; в морях получают развитие головоногие. Геохимической миграции элементов и ее специфике благоприятствует большая биологическая продуктивность. С последней связано интенсивное накопление в биосфере органического вещества и образование крупных бассейнов угле- и нефтенакпления.

В зависимости от геоструктурных и физико-географических условий образования палеозойские отложения представлены большим разнообразием. На платформах в сравнительно мелководных морях откладывались глины, известняки, мергели; на суше — песчано-глинистые, большей частью красноцветные породы; в краевых прогибах — разнообразные обломочные породы, мощные угленосные толщи, соленосные формации. В геосинклинальных областях широко представлены вулканогенные образования — туфы, лавы, изливавшиеся преимущественно в эпохи погружения крупных участков земной коры, а также магмы, при остывании которых возникали массивы кристаллических пород.

Осадочная толща палеозоя богата многочисленными полезными ископаемыми — углем, нефтью, горючими сланцами, фосфоритами, бокситами, каменной и калийной солью. С магматическими породами связаны богатейшие рудные месторождения золота, редких и цветных металлов.

Мезозойский литогенез (225—70 млн. лет) так же, как и палеозойский, характеризуется большим разнообразием и в то же время своей спецификой. Тектонические горообразовательные движения конца палеозоя продолжались в начале триаса и сопровождались расширением площади континентов. Довольно крупные горообразовательные движения (древнекиммерийские), сопровождаемые интенсивной вулканической деятельностью, происходили в конце триаса и начале юры. С ними связывается раздробление материка Гондваны. Многие территории суши (Западная Европа, низины Западной и Восточной Сибири и др.) подверглись трансгрессии моря. Грандиозные трансгрессии моря также характерны для верхнемеловой эпохи. С этой эпохой связано возникновение ряда горных систем периферии Тихого океана (особенно Северо-Восточной и Восточной Азии и Западного побережья Америки).

В течение мезозойской эры господствуют теплые климаты (местами аридные). Богато представлена флора голосемянных и высших споровых. В триасе появляются первые млекопитающие, получают расцвет пресмыкающиеся; в юрский период расцветают голосемянные. В конце мелового периода происходит обеднение состава голосемянных за счет более широкого развития покрытосемянных. Усиливается дифферен-

циация ландшафтов влажных тропических и субтропических лесов, ксерофильного редколесья и саванн.

Соответственно в осадочной толще мезозоя представлены платформенные и геосинклинальные отложения пестрого состава и чередования. Среди них песчано-глинистые, карбонатные, хлоридно-сульфатные, угленосные и др. Широким распространением пользуются красноцветные и пестроокрашенные отложения. С ними связаны месторождения бокситов, особенно в Сибири и Казахстане. Угленосные толщи мезозоя распространены также главным образом исключительно в Азиатской части СССР, где они образуют многочисленные угленосные бассейны. С осадочным литогенезом мезозоя связаны крупные залежи нефти Урало-Эмбенского района, ряд железорудных месторождений (Халиловское, Липецкое, Лотаринское), месторождения фосфоритов (европейская часть СССР), каменной и калийной солей (Средняя Азия), месторождений цветных и редких металлов (золота — Калифорния), серебра, свинца, цинка, меди Кордильер и Анд, золота, олова и других металлов Якутии, Дальнего Востока, Кавказа. Особенно обширные металлогенные аномалии приурочены к тихоокеанской зоне разломов и связаны с киммерийским и наложенным на него альпийским орогенезом. Происходило также образование обширных бассейнов с накоплением каменного угля, нефти и газа, а также мощных залежей солей.

Кайнозойский литогенез (70 млн. лет — настоящее время). В течение кайнозоя формировались современные материка и океаны, рельеф и ландшафтные зоны. Характерный для развития земной коры кайнозоя альпийский тектонез вызвал существенную перестройку рельефа в средиземноморской геосинклинальной области; поднятие Гималайской цепи и образование современного азиатского материка; поднятие островных дуг и горных хребтов на побережье Тихого океана; общее поднятие континентальных массивов земного шара.

Изменения в рельефе континентов вызвали изменения климата и материковое оледенение, охватившее в четвертичный период обширные территории северного и южного полушария, особенно первого. В палеогене происходит дальнейшее развитие покрытосемянной флоры с господством древесных форм. Исключительно разнообразны цветковые растения, сокращается распространение хвойных. В биосфере происходит накопление органического вещества и доступных для растений элементов корневого питания. Минеральный состав веществ, вовлекаемый в биологический круговорот растительностью, обогащается соединениями кальция, калия, фосфора, магния, серы, кремния, алюминия и других элементов.

В неогене и начале четвертичного периода в связи с похолоданием и оледенением значительной части земного шара происходит географическая перегруппировка в растительном покрове. Лесная растительность развивается в тропиках, травянистая — в центрально-материковых районах Азии и юга Европы.

В послеледниковый период растительно-климатические зоны формируются в строгой закономерности с изменившимися условиями. Под натиском лиственных лесов отступают к северу хвойные леса, травянистая растительность постепенно занимает территории, ранее покрытые широколиственными лесами. Происходит дифференциация типов растительности и почвообразовательных процессов; большое значение приобретает дерновый процесс.

Современный минеральный состав растений, согласно В. А. Ковде (1956), унаследован и в известной мере сохранился от прошлых видов. Если не считать водорослей, хвощей и лебедовых, то содержание золы в составе растений с известными колебаниями в общем возрастает от древних организмов к новейшим. У злаков, хвощей, некоторых лишайников и мхов обнаруживается особо высокое содержание кремния в золе (19, 29, 12%). В целом же роль кремния в эволюционном ряду растений, достигнув максимума в хвощах и злаках, в более поздних организмах снизилась. Наоборот, роль фосфора и серы в эволюционном ряду растений медленно возростала, отражая, по-видимому, процесс развития белков, с которыми связаны эти элементы.

Такая же тенденция, хотя и в несколько ослабленной форме, характерна и для железа и магния. Калий и кальций в золе всех растений занимают первые места, составляя в сумме обычно 25—50% с преобладанием чаще первого элемента. Зола покрытосемянных в целом значительно богаче калием, чем у голосемянных, папоротников и водорослей.

Из сказанного видно, что кайнозойский литогенез характеризуется сложным сочетанием континентальных и морских отложений с господством первых; в покровной толще видное место занимают отложения ледниковой и водно-ледниковой деятельности; происходило интенсивное образование биолитов угольного и нефтяного ряда; образование обширных металлогенических аномалий, богатых железными, марганцевыми и полиметаллическими рудами. С кайнозойским литогенезом связаны многие россыпные месторождения металлов и драгоценных камней, образовавшиеся в руслах рек, в дельтах и на морских побережьях.

В заключение отметим, что в составе осадочной оболочки, безусловно, нашли свое отражение такие явления, как: а) непрекращающийся распад радиоактивных элементов, в ре-

зультате которого происходит общее уменьшение их количества и увеличение содержания продуктов их распада — свинца, гелия, аргона, рубидия и др.; б) изменения первичной атмосферы (не имевшей свободного кислорода, но насыщенной углекислым газом) в современную атмосферу, главными компонентами которой являются азот и кислород биогенного происхождения; в) изменение в океанической гидросфере — ее расширение, углубление, обогащение химическими элементами; г) количественные и качественные изменения в химическом составе осадочной оболочки за счет внедрения минералогического и химического вещества глубин, биогенной деятельности и других факторов.

Необходимо расшифровать, геологически и геохимически обосновать, почему только раз в истории Земли формировались археоциатовые и нумулитовые известняки, оболочевые песчаники, граптолитовые сланцы, почему когда-то были, но исчезли из растений псилофиты, лепидодендроны, сигиллярии, корданты, каламиты, из животных — трилобиты, панцирные рыбы, зубастые птицы, гигантские ящеры, мамонты, саблезубые тигры — именно какие изменения происходили в континентальной и океанической биосфере, вызвавшие резкую перестройку природных условий, а следовательно, и процессы осадочного литогенеза.

Только при учете указанных и многих других факторов можно создать теорию осадочного литогенеза, в большей или меньшей мере отвечающей реальным событиям, которые протекали на земной поверхности в отдельные исторические периоды и определяли развитие осадочных процессов.

### **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ОСАДОЧНОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ**

В изучении геохимических проблем осадочного литогенеза за разработку вопросов теории осадочной дифференциации вещества в процессе выветривания и седиментации принадлежит самое руководящее значение. Главное — познать закономерности геохимического распределения вещества при выветривании, почвообразовании, гидрогенезе, галогенезе, биогенезе, диагенезе при отложении на месте и переносе его на большие расстояния. Осадочной дифференциацией определяются стратиграфические, литологические, минералогические и геохимические особенности осадочных отложений, их состав и фациальные комплексы.

Некоторые важные аспекты этой проблемы рассмотрены в работах В. М. Гольдшмидта (1931), Л. В. Пустовалова (1934, 1940), А. Е. Ферсмана (1934), Б. Б. Полынова (1934),

Н. М. Страхова (1947, 1950, 1960), Б. П. Кротова (1953), Г. И. Теодоровича (1947, 1957, 1958), К. И. Лукашева (1958) и др.

В числе важнейших факторов осадочной дифференциации отмечаются геохимические свойства элементов, их миграционная способность, состав и свойства кристаллов, минералов и горных пород, характер выветривания и переноса материала, термодинамические условия среды. Кратко напомним, что в схеме В. М. Гольдшмидта осадочная дифференциация объясняется ионными потенциалами элементов, которыми определяется поведение элементов при взаимодействии вещества с водой. В зависимости от величины ионных потенциалов одни элементы (например, двухвалентный бериллий, трехвалентный алюминий, четырехвалентный титан) осаждаются совместно; другие (Ca, Na, Mg) остаются в растворе при выветривании и переносе; третьи осаждаются при гидролизе и т. д. (см. рис. 7).

Такие элементы, как Na, Cl, B, J, Vg, и некоторые другие, играющие особую роль в осадочном морском комплексе, В. М. Гольдшмидт назвал руководящими.

В схеме Б. Б. Полюнова (1934) геохимическая дифференциация выступает в образовании различных остаточных и аккумулятивных стадий коры выветривания и в результате последовательного выноса химических соединений: обломочной, сиаалитной, аллитной, карбонатной, хлоридно-сульфатной, парагенетически связанных между собой в фазах и циклах развития орто-, пара- и неоэлювия.

По Полюнову, грубообмолочная стадия является наиболее ранней, а аллитная — последней фазой химического выветривания и дифференциации. На начальной стадии продукты выветривания теряют хлориды и сульфаты (хлор и серу), на конечной — кремнезем.

Л. В. Пустовалов (1938) и А. Е. Ферсман (1934) с осадочной дифференциацией связывают образование ряда континентальных и морских геохимических фаций — латеритной, подзолистой, растворимых солей, железных руд, углей и др. А. Е. Ферсман предложил также схему последовательности образования осадков соляных бассейнов, выделив зоны кремневых отложений, железистых осадков, карбонатов Ca и Mg, гипса, ангидрита, астраханита, карналлита и др. В работах Н. М. Страхова обоснована схема закономерности размещения отложений железа, марганца, алюминия, кремния, фосфора и других элементов в условиях суши и водоема.

Наиболее полный перечень форм химической дифференциации содержится в работах Г. И. Теодоровича (1951). Среди них: 1) почвенные горизонты; 2) горизонты коры выветривания; 3) химическое и механическое разделение в путях

переноса; 4) химическое разделение в прибрежной полосе озер, опресненных лагун и морских водоемов; 5) разделение в осолоненных лагунах; 6) химическое разделение в пересыщенных растворах; 7) разделение в зонах донного течения; 8) биохимическое разделение и фиксация химических элементов в скелетах организмов; 9) обогащение осадков в результате эффузии или термальной деятельности.

Труды названных и других ученых сыграли большую роль в изучении и объяснении важнейших закономерностей формирования осадочных отложений, специфики их геохимического состава и пространственного размещения в земной коре. В то же время развитие литологии и геохимии в последнее время позволяет формулировать ряд новых положений, характеризующих формы и процессы осадочной дифференциации.

Схематическое изложение главных положений автора по этому вопросу сводится к следующему. Нами выделены основные формы осадочной дифференциации.

1. Механическая дифференциация определяется: а) составом вещества (размером частиц, их удельным весом); б) условиями и способом отложения и переноса (путем гравитационного перемещения по склону, водой, ледником, ветром). В результате механической дифференциации образуются остаточные и аккумулятивные отложения. Среди последних видное место занимают: в горных районах — отложения коллювия, делювия и пролювия; в равнинных — отложения рек и континентальных озер; в прибрежных — дельтовые и пляжевые; в пустынных — эоловые. С механической дифференциацией связано образование россыпей ценных минералов и металлов: золота, платины, титана, циркония, тория и др. Продукты механической дифференциации в виде песков, глин илов и более грубообломочных отложений являются господствующими в осадочной толще земной коры.

2. Химическая дифференциация — определяющими факторами являются химические свойства элементов, их валентность, способность к растворению, окислению, восстановлению, комплексообразованию, обменным реакциям, осаждению из растворов, к коллоидной коагуляции, пептизации и др. Весьма характерными в этой группе являются продукты: а) окислительно-восстановительных процессов, руды железа, марганца, меди, серебра, серы и др.; б) химической садки (хлоридов, сульфатов, карбонатов); в) эллювиально-иллювиальных процессов выноса и аккумуляции подвижных химических соединений в почве и корах выветривания; г) комплексообразования.

В целом отложения химической дифференциации (хемогенные отложения) представлены большим количеством представителей карбонатных, железистых, кремнистых и соляных отложений.

3. Кристаллохимическая дифференциация определяется процессами кристаллизации из растворов и расплавов в разных геохимических условиях среды, образование разнообразных классов минералов и генетических типов пород, структурные преобразования минералов под воздействием геохимических процессов (гидролиза, гидратации, изменения кислотности и др.). В осадочной толще с кристаллохимической дифференциацией связаны образование и переход из одного кристаллического состояния в другое бóльшего количества гипогенных и гипергенных минералов, особенно силикатов и алюмосиликатов, избирательное (в зависимости от  $pH-Eh$  среды), образование различных минералов, особенно железа, марганца, магния, серы и других элементов, а также глинистых минералов.

4. Биологическая дифференциация — определяющими факторами являются избирательная способность биоценозов к использованию химических элементов, процессы минерализации органического вещества и биосинтеза гумусовых и других органических веществ, условия накопления и сохранения биомассы. Главные продукты: биолиты угольного и нефтяного ряда, многообразные продукты биосинтеза, органо-минеральные образования.

5. Гидрохимическая дифференциация. Для нее характерны: компонентный состав растворов, их насыщенность, состав химических элементов и их ассоциация, форма нахождения в воде (минеральная, ионная и др.). Результаты гидрохимической дифференциации хорошо проявляются в отложениях солей, карбонатов, гидрогеохимических ореолов рассеяния металлов и др.

6. Газовая дифференциация характеризуется способностью к летучести, переходу вещества из твердого и жидкого в летучее состояние, радиоактивная эманация, конституционная связь газов с минеральными водами, биолитами и другими образованиями. Важнейшими представителями продуктов этой группы являются газы магматических, метаморфических и осадочных пород, углей и нефти, подземных вод и источников, газы океанов и морей, газы атмосферы и др. Под воздействием мигрирующих в земной коре газов происходит преобразование солевого состава вод и минералогического состава пород.

7. Термодинамическая дифференциация тесно связана с кристаллохимической и газовой формами. Определяющими факторами являются тепловые — тепловая

диффузия (вследствие разности температур), поведение атомов и молекул в разных энергетических (фазовых) системах. С термодинамической дифференциацией связано распределение химических элементов в атмосфере, гидросфере, в литосфере, дегазации мантии и др.

8. Изотопная дифференциация — главными факторами являются: изотопное фракционирование (физико-химическое, биологическое), радиоактивный распад и изотопные превращения, сопровождаемые образованием вторичных элементов и изотопов; хорошо изучен распад и образование многообразных продуктов семейств урана, тория и актиния. Так при распаде изотопов радиоактивных элементов накапливаются гелий-4, свинец-206, 207, 208, туллий-205. Под действием космических нейтронов происходит образование углерода-14, бора-11 и других изотопов. В осадочных минеральных образованиях известно изотопное фракционирование для кислорода, серы, углерода и др. Изотопы В, С, S, U, Th, Pb и другие элементы и их соотношения в породах и минералах в настоящее время помогают решать многие палеогеографические и палеогеохимические вопросы осадочного породо- и рудообразования.

9. Диагенетическая дифференциация отражает многообразные вторичные преобразования седиментационного вещества и новообразования. Она сопровождается процессами сорбции, метасоматического замещения одних ионов другими, изменением рН—Еh среды, образованием конкреций и псевдоморфоз, перераспределением химических элементов и др. Под влиянием диагенетической дифференциации происходит изменение состава пород и минералов. Видную роль в диагенетической дифференциации играют Fe, Mn, Cr, V, U, Cu, Pb, Zn, Mo, Co и др. С диагенетической формой дифференциации вещества связана весьма существенная минералого-геохимическая эволюция состава горных пород.

Необходимо и, вероятно, целесообразно различать три другие формы геохимической дифференциации вещества в осадочной оболочке, связанные с условиями развития земной коры: 1) зонально-климатическую, 2) ландшафтно-геохимическую (элементарные геохимические ландшафты) и 3) циклическую (тектоническую).

Нет необходимости в детальном обосновании названных форм осадочной дифференциации, поскольку они логически вытекают из материала, который изложен в начале этой главы. Следует лишь сказать, что разработка этих вопросов в указанных аспектах заслуживает большого внимания.

Очевидно, что мы далеко не исчерпали характеристику главных геохимических и других форм осадочной дифференциации, но сказанного достаточно для выдвижения затрону-

тых вопросов на передовые позиции в их дальнейшей более глубокой разработке. Бесспорно, что теория осадочной дифференциации нуждается в глубокой разработке с учетом достижений современной геологии, геофизики и геохимии.

В заключение особо хотим отметить ведущую роль в геохимической осадочной дифференциации следующих физических, химических и биологических форм движения материи, связанных: 1) с атомами-элементами и их свойствами (элементарные частицы, изотопы, ионы, молекулы); 2) с образованием кристаллических минералов и горных пород литогенного типа (коллоиды, кристаллы, минералы, горные породы); 3) с развитием и деятельностью живых организмов (большое разнообразие продуктов биосинтеза).

Рудные месторождения представляют собой наиболее дифференцированные формы отложений отдельных элементов (или их групп) и минералов. Наибольшее количество минералов образуется в результате гипергенеза и седиментогенеза; за ними (по количеству видов) следуют минералы пневматолитово-гидротермальных условий и последнее место занимают минералы высокотемпературных геохимических систем, т. е. количество минералов уменьшается с повышением энергии образования соответствующих кристаллических решеток. При высоких температурах образуются природные соединения относительного простого состава, а при более низких — более сложные группы с низкими энергиями кристаллических решеток.

Около 50 элементов в минералах являются основными. Из них такие, как Si, входят в состав более 500 минералов; Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, Cu, Pb и As — каждый установлен более чем в 100 минералах. Большинство редких и рассеянных элементов встречено в составе 10—15 минералов и меньше, чем в 10 (И. Костов, 1971). Наиболее характерны парагенетические взаимоотношения и изоморфизм между элементами: Be—Al—Mg; Fe—Mn—V; Na—Ca—K(Ba); Ag—Hg—Au; Fe—Ni—Co; Zn—Cu—Pb(U); Mo—Sn—W и др.

Дифференциация важнейших элементов в цикле выветривания — седиментогенез группируется в основном следующим образом: Si, Al, K, Mg — в глинистых минералах, Fe, Mn — в окислах, C, N, H — в органических образованиях, Fe, S — в сульфидах, Ca, Mg, Sr — в карбонатах, P, Ca, Fe — в фосфатах.

Моделирование процессов осадочной дифференциации в лабораторных условиях наряду с полевыми наблюдениями и палеогеографическим анализом фактов и событий откроет новые возможности в изучении закономерностей осадочной дифференциации и поможет сформулировать их на более глубокой основе.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ТЕРРИТОРИЙ. КРИТЕРИИ ИНДИКАЦИИ \*)

Здесь мы должны затронуть очень важные вопросы осадочной литологии и геохимии и рассмотреть, что уже сделано в разработке геохимических классификаций осадочных отложений и территорий и что является первоочередной задачей в этой области.

Мы будем касаться трех основных аспектов геохимических классификаций; 1) химических элементов и их ассоциаций; 2) осадочных пород и 3) территорий. Такое рассмотрение будет следовать по пути не только констатаций состояния изучения указанных вопросов, но и по пути искания новых принципов и критериев геохимических классификаций продуктов седиментогенеза и региональных закономерностей в их размещении и формировании.

Хорошо известны геохимические классификации химических элементов и изоморфных рядов В. И. Вернадского (1934); типические геохимические ассоциации, выделенные для разных типов пород А. Е. Ферсманом (1934); геохимические группы элементов В. М. Гольдшмидта (1934) и др.

Значение этих и других геохимических классификаций в познании закономерностей распределения химических элементов в горных породах в зависимости от свойств элементов велико для изучения осадочных отложений.

Указанные классификации химических элементов дали возможность глубже понять генетическую сторону распределения элементов в сложных и многообразных процессах поро- и рудообразования в земной коре, основную их группировку в зависимости от термодинамических условий, от геохимической связи между элементами и их семействами, их петрогенических и металлогенических свойств и др. Изучение изоморфизма и парагенезиса элементов в минералах и породах дало возможность объяснить ряд закономерностей концентрации и рассеяния элементов в процессах порообразования, их определенные сочетания и ассоциации, последовательность кристаллизации из однотипных геохимических систем, пространственное и хронологическое распределение в земной коре. Изучение парагенезисов и ассоциаций химических элементов в минералах и горных породах позволили установить, что основные петрогенные элементы (Si, Al, Ca, S, C) встречаются в природе чаще всего в виде силикатов, карбонатов, сульфатов, фосфатов, биолитов. Наоборот, металлические элементы встречаются главным образом в соеди-

\*) Написано при участии К. И. Лукашева.

нениях с серой, мышьяком, сурьмой и сравнительно редко образуют окислы (за исключением железа, марганца, хрома, олова, которые дают первичные окислы). Петрогенные элементы широко накапливаются в осадочных отложениях в ходе экзогенных процессов (соли, бокситы, известняки, гипсы и др.), металлические элементы — в месторождениях преимущественно в ходе эндогенных процессов. Большинство из них попадает в осадочные породы в результате выветривания магматических пород, а также в ходе сложных структурных и химических изменений гипогенных минералов.

Можно следующим образом охарактеризовать роль химических элементов и их ассоциаций в определении геохимических особенностей осадочных отложений.

1. Химические элементы и их ассоциации дифференцированно концентрируются в осадочных породах и минералах, например кремний в форме кремнезема в песках и песчаниках, алюминий (в форме глинозема) — в гидролизатах; железо, марганец и другие — в окислах и гидроокислах; кальций и магний — в карбонатах; натрий, калий, магний — в соленосных породах и т. п. Составом химических элементов определяются основные классы минералов (силикаты, алюмосиликаты, сульфаты, хлориды, бораты и др.).

2. Парагенезисы элементов и минералов определяют геохимическое разнообразие осадочных отложений и в то же время отражают их геохимическую специфику. Основные генетические группы осадочных пород — песчаные, глинистые, карбонатные, хлоридные, сульфатные — характеризуются специфическими для них ассоциациями элементов и минералов.

Начиная с 30-х годов в геохимической литературе стало употребляться понятие «геохимическая фация». Согласно Л. В. Пустовалову (1933), под геохимической фацией понимается часть земной поверхности, которая на всем своем протяжении обладает одинаковыми физико-химическими и геохимическими условиями накопления и формирования осадочных горных пород. В основе выделения геохимических фаций лежит идея химической дифференциации материала в течение осадочного процесса. В итоге образуются обособленные аккумуляции железа, карбонатов, сульфатов, хлоридов и других соединений, закономерно размещаемых в осадочной толще суши и морского дна. Л. В. Пустовалов и А. Е. Ферсман отнесли к главным континентальным геохимическим фациям: латеритную, ортштейнов (отбеливающего выветривания), пустынь, континентальных химических осадков, железных руд, углей. В числе морских фаций выделены сероводородная, сидеритная, шамозитовая, глауконитовая, окислительная, растворимых солей.

Г. И. Теодорович (1947, 1958) выделяет субаэральные и субаквальные геохимические фации и характеризует их химическими и минералогическими параметрами. Среди континентальных геохимических фаций наиболее многочисленны силикатные или сиаллитные и аллитные фации. Для водной среды выделяются геохимические фации резкощелочной, щелочной, слабощелочной, нейтральной, слабокислой и кислой сред. Вопрос о геохимических фациях затрагивается также в работах В. М. Гольдшмидта (1954), К. Ранкама и Т. Сахама (Rankama, Sahama, 1950) и др.

В иностранной литературе геохимические фации выделяются под названием резистатов ( $\text{SiO}_2$ ), оксидатов ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), эвапроитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), гидролизатов (глинистые минералы), пресипитатов ( $\text{CaCO}_3$ ), биолитов и др.

Учение о геохимических фациях сыграло большую роль в выяснении закономерностей геохимической дифференциации элементов в земной коре, в образовании месторождений полезных ископаемых, в изучении палеогеографических условий образования осадочных пород.

Следующим рангом геохимических классификаций осадочных отложений может являться выделенная А. Е. Ферсманом (1934) «геохимическая система», которую он охарактеризовал как совокупность химических элементов, связанных с определенными типами геохимических процессов. В рамках геохимической системы могут выделяться (введенные А. Е. Ферсманом): а) «геохимические эпохи», характеризующие периоды специфического накопления элементов (и ассоциаций) в породах и б) «геофазы», характеризующие более или менее определенные комплексы элементов и минералов.

Рангу геохимической системы (а в ряде случаев и больше, чем системы) соответствует понятие «формация». Этот термин в настоящее время широко используется для характеристики комплекса горных пород и полезных ископаемых, связанных между собой парагенетическими и структурно-фациальными условиями.

Выделяют формации и субформации: платформенные, геосинклинальные и переходные между ними (Л. Б. Рухин, 1953); платформенные, геосинклинальные и орогенные (Н. П. Херасков, 1963); платформенные, геосинклинальные, предгорных прогибов и внутригорных впадин (Н. М. Страхов, 1960) и др. В числе осадочных формаций океанов П. Л. Безруков и И. О. Мурдмаа (1971) выделяют по тектоническим признакам несколько крупных классов формаций: эпиконтинентальные (платформенные материковых шельфов и склонов); приконтинентальные (подножий материковых склонов и окраинных частей глубоких океанических котловин); талассократонов (котловин, хребтов и валов ложа океана); системы средне-

океанских хребтов; кайнозойских геосинклинальных систем (котловин, островных дуг, желобов). Все эти классы формаций, указывают авторы, могут образоваться в любых климатических зонах Земли, однако последние накладывают свой отпечаток на литологические типы осадков и их сочетания.

Описывая кайнозойские осадочные формации Тихого и Индийского океанов, названные авторы показывают пространственное соотношение выделенных формаций и характеризуют их литологические и парагенетические особенности. Согласно Л. Б. Рухину (1953), среди платформенных формаций видное место в осадочной толще занимают угленосно-боксито-железистые, известняковые и кварцево-песчаные; в геосинклинальных формациях господствуют глинисто-сланцевые, кремнисто-вулканогенные, карбонатные и малассовые отложения; в переходном типе формаций широко представлены соленосные, красноцветные, нефтематеринские и др.

Вещественный состав и сочетание комплексов пород общих по происхождению являются определяющими признаками формаций. Различают основной «набор» входящих в формацию фаций и фации-спутники, которые в ней присутствуют, но не являются определяющими для ее характеристики.

Если условно ограничивать геохимическую формацию рубежами ритмического завершения однозначно направленных процессов осадкообразования в тектоническом и палеогеографическом цикле развития земной коры, то каждая выделяемая формация должна характеризоваться определенным комплексом физико-географических условий, геологических и геохимических параметров, отражающих определенную направленность процессов выветривания и седиментации.

В 60-х годах текущего столетия стало входить в научный обиход понятие «геохимическая аномалия». Как известно, термин «аномалия» означает отклонение от нормального значения, т. е. в приложении к осадочным отложениям от средних кларковых величин содержания в них химических элементов. Следовательно, в данном случае под геохимической аномалией мы будем понимать повышенную или пониженную концентрацию химических элементов (по сравнению со средними кларками) в осадочной геохимической системе (формациях и фациях), обусловленную специфической рудной минерализацией, нефте- и газонакоплением и др. Многие геохимические аномалии представлены богатыми месторождениями полезных ископаемых промышленного характера.

По геохимической специализации мы выделяем аномалии металлогенические (металлоносные); неметаллических элементов и минералов (например, сероносные, бокситовые, каолиновые), соленосные, угленосные, нефтеносные, газоносные (К. И. Лукашев, В. К. Лукашев, 1967).

В ряде случаев геохимические аномалии представляют крупнейшие территории — пояса, бассейны, провинции, районы, к которым приурочены месторождения полезных ископаемых.

В свое время А. Е. Ферсман ввел в литературу понятия «геохимические щиты», «пояса», «узлы», «провинции», «зоны». Каждое из них характеризует специфику сочетаний химических элементов в земной коре, обусловленную основными тектоническими структурами ее развития и климатическими условиями. Согласно А. Е. Ферсману, геохимические щиты — это устойчивые древние платформы, отвечающие по своим геохимическим особенностям образованиям глубинных зон; геохимические пояса — области тектонических нарушений, окаймляющие более устойчивые щиты и представляющие районы интенсивной геохимической миграции; геохимические узлы — территории наложения нескольких тектонических и климатических циклов, определивших особенности геохимической концентрации; геохимические провинции — области земной поверхности, характеризующиеся геохимической однородностью; геохимические зоны — природные ландшафтные зоны, различающиеся специфическими условиями геохимических процессов.

В дальнейшую разработку геохимических провинций большой вклад внесли А. П. Виноградов, К. И. Лукашев, В. В. Ковальский и др. В настоящее время определились понятия о металлогенических провинциях, нефтеносных, газоносных, гипергенных и др.

К. И. Лукашев (1963) обосновал выделение в числе генетических типов гипергенных провинций: литогеохимические, гидрогеохимические, газогеохимические и биогеохимические (включая педогеохимические).

В. В. Ковальский в ряде своих работ (1960, 1971) охарактеризовал биогеохимические провинции по содержанию микроэлементов в почвах и экосистемах. Им составлена карта биогеохимических провинций для таких элементов, как кобальт, молибден, медь и др.

Наряду с провинциями в числе классификационных рангов территорий широко используются понятия «бассейны». Например, угленосный (угольный) бассейн (Донецкий, Кузнецкий, Силезский и др.). Выделяются бассейны по признаку общности условий образования полезных ископаемых (угленосных, нефтегазонасных). Площадь угленосных и нефтегазонасных бассейнов иногда достигает очень больших размеров (до 1 млн. км<sup>2</sup>).

Угольные бассейны объединяются в угольные пояса — обширные площади, охватывающие все основные угольные месторождения и углепроявления, характерные для отдель-

ных систем (периодов). Пояса отвечают крупным тектоническим или палеогеографическим территориям.

Сказанное позволяет констатировать, что в нашем распоряжении в настоящее время имеется много данных, которые можно использовать для дальнейшей разработки геохимических классификаций осадочных отложений и территорий.

Вопросы, которые возникают в этой связи, касаются главным образом: а) оценки приемлемости отдельных геохимических классификаций для их конкретного применения; б) детализации их новыми положениями; в) разработки других принципов и критериев геохимической классификации осадочных пород.

Очевидно, что все эти и другие вопросы, касающиеся геохимических классификаций осадочных пород и территорий, требуют специальной разработки. Особенно это относится к новым принципам и критериям индикации геохимических процессов и связанным с ними продуктам разных геотипов пород и рангов территорий.

Нам представляется, что на данной стадии разработки этих вопросов целесообразно выделить следующие основные аспекты геохимических классификаций осадочных пород:

I. Геохимическая классификация осадочных отложений по парагенезисам и ассоциациям элементов и минералов.

II. Геохимическая классификация осадочных отложений (фаций, формаций).

III. Геохимическая классификация территорий (зоны, провинции и др.).

### **ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО ПАРАГЕНЕЗИСАМ И АССОЦИАЦИЯМ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛОВ**

В самом первом приближении можно выделить несколько геохимических групп осадочных отложений по характерным для них парагенезисам и ассоциациям элементов и минералов.

1. Осадочные отложения с устойчивыми элементами и минералами, представленные обломочным и зернистым материалом (резистаты). Они могут быть остаточными и переотложенными, часто с промышленным накоплением драгоценных металлов и устойчивых минералов (грубообломочные, песчаные, алевритовые). Основной минерал кварц. В россыпях часто присутствуют циркон, магнетит, ильменит, рутил, золото, платина. Соответственно в этой группе можно выделить кварцевые осадочные отложения песков; россыпи устойчивых минералов — титана, циркония, бериллия, олова

Типоморфные минералогические и геохимические компоненты осадочных пород

Осадочные породы	Главные породообразующие минералы	Второстепенные примеси	Типоморфные химические компоненты	Редкие и рассеянные элементы
Грубообломочные (конгломераты, брекчии) олигомиктовые (однородные по составу)	кварц, полевой шпат, слюда	кремнистые минералы, глинистые минералы, карбонаты кальция, окислы железа	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$	Au, Pt, C (алмаз)
полимиктовые (разнородные по составу)	кварц, полевой шпат, слюда	кремнистые минералы, глинистые минералы, окислы железа, карбонатные минералы, минералы титана, циркона	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$	Au, Pt, Ir, Os, C (алмаз) Ti, Zr
Песчаные кварцевые и кварцево-полевошпатовые пески и песчаники	кварц, полевой шпат, слюда	опал халцедон, глинистые минералы, пирит, сидерит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ в ожелезненных породах $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.	Mn U, S и др.
глауконитовые пески	кварц (опал, халцедон)	глауконит, полевой шпат, глинистые минералы, гематит и др.	$\text{SiO}_2$	U, Li, S, P и др.
Алевритовые лессовые	кварц (реже опал) полевой шпат, кальцит	глинистые минералы, слюды, сидерит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.	Cr, Ni, Zr, Sr и др.
Глинистые бейделлит-монтмориллонитовые глины	монтмориллонит, бейделлит, кварц, полевой шпат	кальцит, лимонит, гидрослюда, сидерит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ и др.	Li, Sc, V, Cr, Cu
гидрослюдистые глины	гидрослюда, вермикулит, глауконит, полевой шпат, кварц и др.	каолинит, монтмориллонит, пирит, лимонит, гётит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Na, K, Mg и др.	Sr, Pb, Zr, V и др.
каолиновые глины	каолинит, дикцит, галлуазит, гидрослюда, кварц, полевой шпат	лимонит, гематит, биотит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.	Cr, Sr, V, Zr, и др.
Аллитные латеритовые	гётит, гидрогематит, диаспор, гидроаргиллит (глинозем и железистые минералы представлены в больших количествах, чем в глинах)	каолинит, аллофан, галлуазит, кварц, псиломелан и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.	Cr, Mn, V, Co и др.
бокситовые	бёмит, диаспор, гиббсит	гематит, гётит, гидрогематит, аллофан, галлуазит и др.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ и др.	Mn, Co Zr и др.
Кремнистые (диатомиты, опоки, трепела, кремнистые сланцы)	кварц, халцедон	полевой шпат, глауконит, гипс, кальцит и др.	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ и др.	Pb, Mo, V, Sc и др.
Карбонатные известняки	кальцит, магнезит, глинистые минералы и др.	глауконит, кварц, полевой шпат и др.	$\text{CaO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Ti, Mn, P, S, V, Sr, Ba и др.
доломиты	доломит, кальцит, магнезит, глинистые минералы и др.	кварц, полевой шпат, гипс, ангидрит и др.	$\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$	Ti, Mn, Cu, Sr, La, Li и др.
мергели	кальцит, доломит, глинистые минералы и др.	глауконит, кварц, полевой шпат, гипс, ангидрит и др.	$\text{CaO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{MgO}$	Ti, Mn, S, Sr и др.

Осадочные породы	Главные породообразующие минералы	Второстепенные примеси	Типоморфные химические компоненты	Редкие и рассеянные элементы
Сульфатно-галогенные гипс и ангидрит галитовые (каменная соль)	гипс, ангидрит, глинистые и др. галит, полигалит, кизерит, мирабилит, глинистые минералы и др.	кварц, халцедон, доломит, анкерит и др. гипс, доломит, кварц, полевой шпат и др.	SO <sub>3</sub> , CaO, SiO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Na, Cl, K <sub>2</sub> O, Mg, Ca, SO <sub>3</sub>	Cr, Mn, Sr и др. Cl, Br, V, J и др.
калийно-магнезиальные	сильвин, карналлит и др.	гипс, ангидрит глинистые минералы, кварц и др.	K, Na, Cl, Ca, Mg, SO <sub>3</sub>	Br, J, V и др.
Железистые	лимонит, гётит, гидротётит, сидерит	глинистые минералы, кварц, силикаты, хлорит, кальцит	Fe, Ca, Mn	Cr, Ni, Co, V и др.
Фосфоритные	апатит, глауконит, курскиит и др.	слюда, кварц, полевой шпат, глинистые минералы и др.	SiO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CaO, CO <sub>2</sub>	Fe, Ti, Mn, Mo, Cr и др.
Марганцовистые (окисные и карбонатные по преимуществу)	псиломелан, пиролюзит, родохрозит, родонит	варнадит, манганит, мангосидериты, манганокальциты, глинистые минералы, ферромагнезиальные минералы	Mn, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	Fe, P, Mg и др.
Органогенные углистые (угли, торф, горючие сланцы)	органическая масса, кварц, глинистые минералы	пирит, сидерит, кальцит, сера и др.	C, H, O, S, N	Ge, Br, Cr, Ti, V и др.
битумные	масла, смолы, асфальтены, карбиды и др.		C, H, O, S, N	Na, Cu, Mo, Ca, Sr, Ba, Ln, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.

и др.; россыпи драгоценных металлов — золота, платины и др.

2. Осадочные глинистые отложения — аккумуляции силикатного и алюмосиликатного состава с господством Si и Al (гидролизаты). Известны каолиновые, монтмориллонитовые, гидрослюдистые и другие глины, латериты, бокситы, боксито-латериты, боксито-каолины и др. В глинистых и аллитных продуктах в результате захвата, сорбции и других процессов концентрируются алюминий, железо, никель, кобальт, ванадий, медь, свинец, цинк и др. Из гидролизатов заслуживают внимания черные битуминозные сланцы, содержащие серу, ванадий, уран, медь, никель и другие элементы. Как указывает Б. Мейсон (1971), черные сланцы как потенциальный источник урана являются более важными, чем все первичные месторождения. Большое значение имеют также фосфатсодержащие сланцы, обогащенные ванадием и ураном.

3. Кремнистые (Si) хемогенные и биогенные отложения — кремнистые сланцы, диатомиты, опоки, трепела. В минеральном составе присутствуют аморфный кремнезем, опал, примеси соединений железа, марганца.

4. Железистые, марганцовистые и другие отложения, обогащенные окисными и гидроокисными образованиями ряда металлов (оксидаты). Наиболее важными являются осадочные железные руды. Среди них выделяются гематитовые, шамозитовые, шамозито-сидеритовые, сидеритовые, окисно-шамозитовые, оолитовые, лимонитовые и др. Минералы их представлены кварцем, шамозитом, сидеритом, доломитом, лимонитом, пиритом и др. В них часто заметно представлены Ni, V, P, As, Sb, Se и др. В ряде случаев содержание V, P, Sb, As, Se в осадочных железных рудах выше среднего содержания их в земной коре.

В марганцовых рудах в заметных концентрациях обнаруживаются такие элементы, как литий, калий, барий, бор, кобальт, никель, медь, молибден, ванадий, цинк, свинец, вольфрам и др.

5. Карбонатные осадочные породы Ca, Mg (пресипитаты). Главными минеральными представителями данных пород являются карбонаты кальция и магния, в меньшей мере карбонаты других металлов (кальцит, доломит, магнезит, сидерит, родохрозит, смитсонит, арагонит, церрусит и др.). Как отмечает Б. Мейсон (1971), вопрос о том, осаждался ли карбонат кальция в виде кальцита или арагонита, имеет большое геохимическое значение. Структура арагонита легко допускает замещение на более крупные катионы, такие, как свинец и стронций, в то время как для кальцита справедливо обратное.

6. Галогенные осадочные породы (эвапориты). Главные химические элементы — Na, Mg, Ca, K, Cl, S, B и др.; при-

сутствуют в качестве примесей — литий, рубидий, фтор, бром, йод, марганец, цезий, редкоземельные элементы. Основными представителями соляных аккумуляций являются галит, сильвин, карналлит, мирабилит, тенардит, глауберит, эпсомит, калийные и железистые квасцы, калинит, гипс, ангидрит, натрит (сода), борные минералы, натриевая и калиевая селитра и др.

7. Органогенные отложения — уголь, торф, сапропель, гуминовые вещества, битумы и другие биолиты, образующиеся при непосредственном участии организмов и биогеохимических процессов. В них концентрируются разнообразные элементы (германий, ванадий, молибден, никель, медь и пр.), в ряде случаев в значительных количествах.

Типоморфные минералогические и геохимические компоненты некоторых осадочных пород более подробно характеризуются в табл. 20.

### ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ФАЦИЙ И ФОРМАЦИЙ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

О геохимических фациях достаточно уже говорилось. Можно лишь расширить перечень названий геохимических фаций, прибавив к основным фации, менее широко встречающиеся в природе. С учетом сказанного мы назовем (без характеристики) следующие представительные в осадочной оболочке геохимические фации: силицитов (кварцевые пески и др.); сиаллитов (продукты гидролизатов); аллитов (продукты латеризации и бокситизации); карбонатов (Ca, Mg); сульфатов (Ca, Fe, Al); хлоридов (Na, Cl); нитратов (Ca, Na), боратов (B, Mg); фосфатов (арсенатов, анататов); сульфидов (Fe, Ni); окислов зоны окисления (главным образом Fe, Mn, Ni); устойчивых минералов (кварц, рутил, ильменит, монацит и др.). В осадочных отложениях широко представлены смешанные и комплексные фации, в которых могут быть два и более типоморфных элемента или минерала, например кремнежелезистые, глауконитово-фосфоритовые, железисто-марганцевые и др.

Гораздо сложнее дать геохимическую классификацию формаций, поскольку эти вопросы в данном аспекте совсем не разрабатывались. Очевидно, что исходным положением разработки геохимической классификации осадочных формаций должно быть ясное представление о том, что следует вкладывать в это понятие. Авторы формулируют понятие «геохимическая формация» следующим образом: это — парагенетическая совокупность фаций самого разнообразного литологиче-

ского состава, слагающих осадочную толщу того или иного региона, в пределах которого процессы литогенеза характеризуются определенным геохимическим типом выветривания и отвечающим ему типоморфным составом химических элементов и минералов (сиаллитных, аллитных, хлоридно-сульфатных, карбонатных и др.). Однотипная геохимическая формация должна характеризоваться однотипным набором продуктов выветривания, например аллитных, хотя последние могут залегать в осадочной толще и в самых разнообразных комплексах.

Таким образом, в отличие от геологических формаций, которые выделяют по комплексу палеогеографических условий их формирования (тектонических, геоморфологических, климатических), геохимические формации должны классифицироваться по комплексу литогеохимических признаков (индикаторов). В осадочной оболочке наиболее выраженными геохимическими признаками обладают формации рудных металлических месторождений (железорудные, марганцевые и др.); кор выветривания (каолиновые, бокситовые и др.); карбонатных отложений (известняково-доломитовые); каменных и калийных солей; глинисто-сланцевые; кремнисто-железистые; угленосные; нефтематеринские; кварцево-песчаные; фосфоритовые и др.

Следует согласиться с Ф. Ю. Левинсон-Лесингом (1923), что среди типовых формационных единиц выделяются две группы: 1) всеобщие, или мировые и 2) местные, или областные. В условиях платформенного тектонического и климатического режимов геохимические формации формируются более однородными и дифференцированными, чем в условиях геосинклинального режима, где осадкообразование сопровождается быстрым захоронением разнообразного материала. Геохимическое изучение фаций и формаций осадочной оболочки представляет не только большой научный и практический интерес. Разработка детальных геохимических классификаций фаций и формаций является весьма актуальной задачей ближайшего будущего.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ТЕРРИТОРИИ

Мы считаем возможным различать ранги геохимических территорий на основе участия в них геохимических фаций, формаций и аномалий.

1. Планетного тектонического типа: платформенные; геосинклинальные, переходные между ними. Среди них а) горные и предгорные впадины; б) вулканические и тектонически активные области; в) обширные равнины; г) побережий

(пляжей и дельт); д) шельфа; е) материкового склона; ж) глубокого дна и др.

2. Планетного климатического типа (зонально-ландшафтного). Среди них ледового литогенеза, гумидного литогенеза умеренно-холодного климата; гумидного литогенеза умеренно-теплого климата; аридного литогенеза; гумидного тропического и субтропического литогенеза.

3. Элементарных геохимических ландшафтов: элювиального типа; супераквального типа; субаквального типа (по Б. Б. Полюнову). Как уже отмечалось, в основу выделения указанных элементарных ландшафтов положен геоморфологический принцип сноса и сопряжения продуктов миграции и аккумуляции.

4. Региональные территории разных рангов — провинции, бассейны, узлы, отражающие специфику геологических и геохимических условий осадкообразования, месторождений полезных ископаемых (металлов, угля, нефти, газов и др.).

#### **НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИИ ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ И ТЕРРИТОРИЙ**

Наиболее ценными геохимическими индикаторами осадочных отложений и территорий являются те, которые характеризуют геологическую и палеогеографическую обстановку отложений осадочных пород; их литофациальные особенности, минералогический и химический составы, а также индикаторы, которые значительно преобладают в той или иной осадочной породе и сохранились в ней без изменения при диагенезе. Геохимические методы дают наиболее достоверные и ценные результаты, когда они применяются в комплексе с другими индикаторами: биологическими, минеральными и др. Как правильно отмечает Э. Дегенс (1965), в некоторых случаях присутствие в осадочных породах того или иного минерального или органического компонента имеет большее геологическое значение, чем общая геохимия всего осадка. Они прежде всего ценны для установления источника происхождения отложений (размыв и снос изверженных, метаморфических и осадочных пород). Большое значение имеет частота встречаемости минерала, его типоморфные особенности, природа включений; соотношение местного и принесенного материала и др. На основании указанных данных можно устанавливать не только расположение источников сноса, но и восстанавливать связи между отложениями, их фациями и формациями.

Велика роль минералов как индикаторов климатических условий осадконакопления (аридные, гумидные, ледовые и

др.). При этом следует учитывать степень устойчивости минералов к выветриванию, их первичную или вторичную форму, типоморфные особенности.

В числе главных комплексов индикаторов осадочных отложений и территорий мы выделяем палеогеографический и литогеохимический.

Палеогеографический комплекс индикаторов включает в себя данные, характеризующие геологическую и палеогеографическую обстановку седиментогенеза в континентальных и морских условиях. В частности, геологические комплексы пород и их стратиграфическое строение; лито- и биофации, отражающие участие в седиментогенезе литогенных и биогенных компонентов и их состав; участие в строении осадочной толщи грубообломочных, глинистых, карбонатных, хлоридно-сульфатных и биолитных пород и их главнейших представителей. С последними связаны типоморфные для них минералогеохимические компоненты: глинистые минералы, окислы и гидроокислы, карбонаты, сульфаты, сульфиды, органические минералы и др.

Большое значение для историко-геологических и геохимических реконструкций приобретает изучение абсолютного возраста пород, палеоклимата и палеосолёности. Следует отметить, что среди них в настоящее время геохимические методы нашли наибольшее применение в определении абсолютно го возраста.

Широко используется радиоуглеродный, рубидий-стронциевый, калий-аргоновый, рений-осмиевый, уран-торий-свинцовый и другие методы. В частности, для определения возраста сделаны попытки использовать изотопы  $Rb^{231}$ ,  $He^4$ ,  $Cl^{36}$ ,  $Be^{10}$ ,  $J^{129}$ ,  $Al^{26}$  и др.

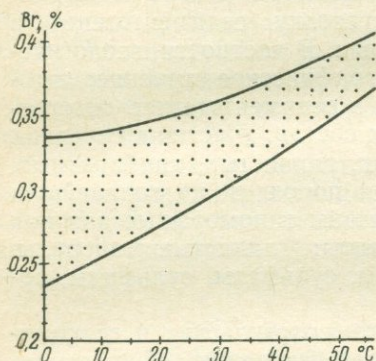
За последние годы значительно расширилось количество объектов для определения абсолютного возраста. Это различные органические остатки, древесина, торф, кораллы, моллюски, вулканические, изверженные и метаморфические породы, красные океанические глины и глобигериновые илы и т. д.

При анализе осадочных пород наряду с отдельными фракциями (карбонатной, органического вещества) большая роль принадлежит аутигенным минералам (глаукониту —  $K-Ag$  и  $Rb/Sr$  методы, филлипситу —  $Io/Th$  метод) и различным новообразованиям (например, фосфориты), которые более точно характеризуют возраст.

По вопросу определения абсолютного возраста теперь имеются многочисленные руководства и сводки, например, Е. И. Гамильтона (1968), У. Брёкера (1968) и др.

Одним из актуальных направлений в геологической науке также является реконструкция климата, который представляет собой важнейший фактор географической среды.

Для определения палеоклимата используется комплекс индикаторов: биогеохимические, неорганические (минеральные образования) изотопы и другие геохимические методы. Большое значение в развитии точных методов имело изобретение Юри карбонатного термометра, в котором используется отношение изотопов  $O^{18}/O^{16}$ . Палеотемпературному анализу посвящена монография Р. Боуэна (1969).



Примером другого направления в использовании геохимических методов являются работы О. Брайча (1968) по изучению температуры образования эвапоратов. На рис. 44

Рис. 44. Содержание брома в первичных сильвинах, осажденных из растворов, не содержащих  $MgSO_4$  при различной температуре

и 45 приведен пример определения температуры осаждения сильвина по содержанию брома.

Определение палеосолености имеет не только научный интерес, так как с морскими условиями (особенно прибрежными и дельтовыми) связаны месторождения многих полезных ископаемых: нефти и газа, железных марганцевых и медных руд, россыпи редких и рассеянных элементов и др.

Напомним кратко, что для определения палеосолености используются: а) изотопы D/H,  $O^{18}/O^{16}$  и др.; б) состав поглощенного комплекса глинистых пород, содержание Na, коэффициент щелочности, магниальности и др.; в) состав поровых вод, большую роль при анализе играет содержание Cl; г) состав фракции органического вещества, включая содержание таких малых элементов, как V и Ni; д) содержание бора как наиболее признанного геохимического индикатора палеосолености, а также особенности распределения некоторых других элементов (Ga, Li, S, F и др.).

Расшифровка и сопоставление палеогеографических и палеогеохимических условий отдельных геологических периодов позволяет устанавливать распределение фациальных комплексов осадочных пород и их специфические особенности, восстанавливать рельеф материков и глубины морских бассейнов, распределение суши и моря, изменение климатических условий в течение геологического времени и выражать важ-

нейшие особенности геохимической среды седиментогенеза не только качественными, но и количественными характеристиками.

Литогеохимический комплекс индикаторов включает в себя данные, характеризующие типоморфные, петрологические, минералогические и геохимические особенности осадочных пород.

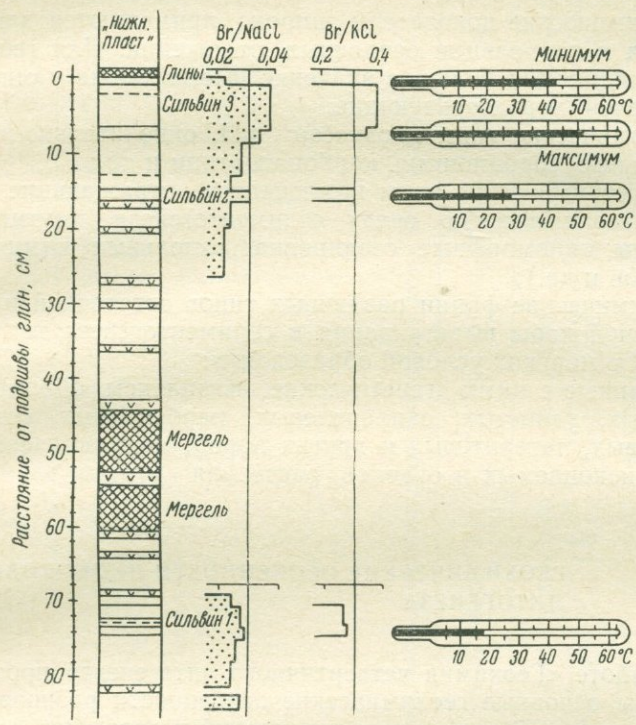


Рис. 45. Калиевый рудник «Бюггинген», долина Верхнего Рейна. Переходная зона от каменной соли к «нижнему пласти». Температуры определены по графику, помещенному на фиг. 42-А (по О'Брайчу, 1968)

Среди них наиболее важны количественные данные о кларковом составе (фоновом, пороговом) химических элементов в породах и сведения о факторах, определяющих их миграцию в осадочной толще. Кларковая характеристика в значительной степени является основой геохимии.

Скорость осадконакопления наиболее точно оценивается по данным определения абсолютного возраста. Косвенными геохимическими индикаторами могут служить отношения некоторых элементов: Na/K, Al/Ti, Na/Al и др.

Индикаторами источника поступления материала являются определенные ассоциации элементов и их отношения, ореолы рассеяния отдельных элементов. Геохимические индикаторы позволяют оценивать уровень эрозионного среза, о чем будет сказано далее.

На основе разделения легкоподвижных и малоподвижных элементов построены индикаторы удаленности области сноса (например,  $\text{Cu}/\text{Cr}$  и др.).

Геохимические показатели широко применяются для расчленения и корреляции осадочных отложений. Для геохимической индикации большое значение имеют также комплексы показателей, характеризующие:

геохимические типы процессов: рН, окислительно-восстановительные, сорбционные, карбонатизации и др.;

литогеохимические типы компонентов, отражающие ландшафтно-геохимическую среду седиментогенеза (аутигенные минералы, типоморфные соединения отдельных химических элементов и др.);

геохимические фации различных типов остаточной и аккумулятивной коры выветривания и седиментогенеза континентальных и морских условий образования;

связанные с ними генетические комплексы обломочных, глинистых, углистых, сапропелевых, карбонатных, солевых, бокситовых, латеритовых и других пород, месторождений полезных ископаемых и ореолов рассеяния рудных элементов.

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЕДНИКОВОГО ЛИТОГЕНЕЗА

В работе «Геохимия четвертичного литогенеза» проанализированы основные геохимические особенности разновозрастных морен БССР и смежных территорий и разработаны некоторые индикаторы, характеризующие условия ледникового литогенеза.

В табл. 21 приведены средние содержания основных химических элементов в моренах различного возраста Польши и БССР, в табл. 22 рассчитаны коэффициенты, которые дают возможность более точно сравнить вещественный состав морен. Отношения  $\text{SiO}_2$  к  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в значительной степени являются функцией механического состава пород и отражают содержание кварца. По отношениям  $\text{CaO}$  к  $\text{MgO}$  можно судить о содержании карбонатов и их перераспределении. Например, в Белоруссии есть области, где девонские доломиты широко распространены в моренах и подстилающих породах, и область, где преобладают меловые кальциты.

Геохимические коэффициенты для разновозрастных морен

Таблица 21

Район	Возраст	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	$\frac{\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Польша	гюнц	11,89	0,43	3,48	2,66	1,025
	миндель	9,93	0,53	4,06	2,80	1,488
	рисс	10,75	0,46	3,59	2,87	1,034
БССР Центральная часть	гюнц	10,85	0,53	2,21	4,95	0,742
	миндель	8,21	0,20	2,45	4,85	0,862
	рисс (днепр.)	11,58	0,24	2,25	5,87	1,083
	рисс (моск.)	9,27	0,26	2,15	5,66	0,669

Химический состав валовых образцов разновозрастных морен ПНР и БССР, %

Таблица 22

Район	Возраст	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п. п. п.	H <sub>2</sub> O гигр.
ПНР	гюнц	77,20	6,49	1,39	0,60	0,34	4,60	1,32	0,56	1,49	0,42	5,60	0,90
	миндель	69,29	6,98	1,50	0,78	0,34	7,88	1,94	0,66	1,85	0,34	8,64	1,01
	рисс	75,33	6,82	1,40	0,64	0,32	4,99	1,39	0,53	1,53	0,17	5,92	1,02
БССР	гюнц	79,24	7,30	1,59	0,85	не опр.	2,88	1,30	0,46	2,08	не опр.	4,20	не опр.
	миндель	73,63	8,97	2,08	0,41	то же	4,92	2,01	0,48	2,33	то же	6,40	то же
	рисс (днепр.)	77,56	6,70	2,0	0,48	»	4,51	2,00	0,40	2,35	»	4,01	»
	рисс (моск.)	79,0	8,52	2,27	0,60	»	2,97	1,38	0,41	2,32	»	3,61	»

Коэффициент  $ba$  и отношение  $FeO$  к  $Fe_2O_3$  дают информацию о характере и интенсивности процессов выветривания. Коэффициент  $ba$  рассчитывается как отношение суммы  $(CaO + Na_2O + K_2O)$  к  $Al_2O_3$ . Его можно рассматривать как обобщенный показатель геохимических процессов в определенных климатических условиях.

Наряду с различиями, связанными с разнообразными геохимическими и минералогическими провинциями, которые выявляются при анализе отношений  $CaO$  к  $MgO$  и  $K_2O$  к  $Na_2O$ , можно заметить, что как в Белоруссии, так и в Польше миндельские морены отличаются от морен гюнца и рисса более низким значением отношения  $SiO_2$  к  $Al_2O_3$ .

Изменения в окислительных условиях среды, которые хорошо видны по отношениям  $FeO/Fe_2O_3$ , имеют место в обеих областях на границе гюнц — миндель, особенно в БССР. Другая причина этого явления, возможно, — более высокое содержание глауконита, однако влияние географической среды не исключается. В обоих районах отношение  $K_2O/Na_2O$  увеличивается вверх по стратиграфической колонке, что, вероятно, связано с концентрацией гидрослюды.

Максимальное значение коэффициента  $ba$ , связанного с минимальной интенсивностью процессов выветривания, обнаружено в Польше в миндельской, а в Белоруссии — в рисской моренах днепровской стадии. Это дает возможность предположить, что в эти периоды существовали более холодные климатические условия. Интересно отметить, что геологи Польши и Белоруссии считают каждую из этих морен максимальной по распространению.

Изучение особенностей распределения элементов (главных и микро) и их отношений в моренах различного возраста позволило выявить следующие признаки.

**Наследственность.** Более молодая морена ассимилирует определенные минералы из более старой или получает их из одних и тех же источников сноса. Эти процессы приводят к тому, что отношения микроэлементов остаются постоянными в старой и более молодой моренах, например отношение  $Ti : Zr$  в гюнцской и миндельской моренах Польши.

**Ритмичность.** В различные периоды оледенения менялось направление движения ледника и состав выпахаиваемых им подстилающих пород. В некоторых районах последующие ледники повторяли пути движения более ранних, что привело к ритмичности химического состава моренных отложений. Другой причиной могла быть ритмичность гидрохимических условий выветривания. Например, в центральной части Белоруссии отношение  $Mn : Ni$  выше в моренах гюнца и днепровской стадии, чем минделя и московской стадии рисского оледенения.

Направленное увеличение или уменьшение содержания некоторых микроэлементов в стратиграфическом разрезе. Например, в центральной части БССР отношение  $Ti : Zr$  увеличивается в стратиграфическом разрезе от гюнца к днепровской морене.

Геохимические аномалии в содержании микроэлементов в разновозрастных моренах. В этом смысле интересно отметить морены вюрма и рисса. Например, различия в отношении  $V : Ni$  являются характерной чертой вюрмских морен как в районе Гродно, так и в центральной части БССР, несмотря на значительные различия в целом между этими провинциями. Изучение особенностей распределения элементов в отложениях отдельных генетических типов ледниковой формации позволяет восстановить некоторые палеогеографические условия литогенеза. При сравнении содержания кальция и железа, которые являются активными элементами процессов выветривания во время теплых периодов, обнаруживается следующее: в озерно-ледниковых отложениях минделя заметно накопление кальция по сравнению с его содержанием в моренах. Такого накопления кальция не обнаружено в межстадиальных озерно-ледниковых отложениях рисса. Этот факт дает возможность предположить, что существовали различные палеогеографические условия во время этих двух оледенений, что отразилось на интенсивности выщелачивания.

Один исследователь образно сравнил ледник с коллоидной мельницей. Можно также сказать, что ледник — это огромный сепаратор. Изучение отношений содержания химических элементов в суглинистых литофациях к их содержанию в песчаных литофациях показывает, что в различные ледниковые эпохи этот механизм сепарации имеет различную интенсивность. Максимальные отношения характерны для вюрма, причем для всех исследованных элементов ( $Ti$ ,  $Mn$ ,  $Zr$ ,  $Ba$ ,  $Si$ ,  $V$ ); исключение составляет  $Sr$ .

Процессы сепарации (табл. 23) более интенсивные в минделе, чем во время рисса, и проявляются в распределении меди, бария, в меньшей степени — циркония и никеля. Мы полагаем, что явление сепарации элементов между песчаной и суглинистой литофациями морен отражает в значительной степени климатические условия ледникового периода, в частности его влажность и степень участия флювиогляциальных процессов. Во всяком случае наши данные показывают, что рисские морены более ранней днепровской стадии характеризуются меньшей степенью сепарации, что указывает на слабую активность флювиогляциальных процессов, и на более сухие климатические условия во время рисского оледенения. Сильнее были развиты флювиогляциальные процессы в минделе, особенно обводненным был вюрмский ледник.

Отношения количества микроэлементов в суглинистой литофации к их содержаниям в песчаной литофации в моренных отложениях БССР

Возраст	Ti	Mn	Cr	Ni	V	Cu	Zr	Ba
Вюрм	3	1,5	2	2	—	—	3,46	1,70
Рисс	1,63	1	2	1,076	1,44	2 3(3)	1,28	0 72
Миндель	1,70	1	2,28	1,4	—	3,75	1,56	3,21

На рис. 46 показано распределение некоторых микроэлементов (Ti, Mn, V) в различных гранулометрических фракциях моренных отложений Полесья и Латвии. В его характере существуют некоторые различия, а именно в моренах Полесья эти элементы распределены более контрастно, чем в моренах Латвии. Другие различия заключаются в том, что во фракции меньше 0,001 мм содержание всех изученных микроэлементов, кроме V, выше в моренах Полесья. Общей чертой для морен из обоих регионов являются максимальные концентрации микроэлементов во фракции 0,005—0,001 мм.

Большое значение имеет изучение форм нахождения элементов в моренных отложениях. По-видимому, основная часть изучаемых нами элементов находится в рассеянном состоянии. Хотя существуют определенные корреляционные связи между содержанием отдельных микроэлементов и количеством в породе полевых шпатов, слюд и ряда аксессуарных минералов, увязать их с присутствием каких-либо конкретных минералов не всегда удается.

В изверженных и метаморфических породах Cr, Ni, V, Cu и другие элементы находятся главным образом в темноцветных минералах (пироксене, амфиболах, эпидоте, слюдах и др.). В процессе выветривания и транспортировки эти минералы разрушаются и значительная часть микроэлементов захватывается в кристаллические решетки глинистых минералов. Чем интенсивнее процессы выветривания, тем больше пески обедняются микроэлементами и глины обогащаются ими. Этот процесс становится более интенсивным в результате хорошей сортировки песков и ослабевает при плохой сортировке. Mn, Cu, V, Ni принимают активное участие в процессах выветривания, Ti, Zr, Cr менее активны в них и перераспределяются в осадочных породах главным образом в результате механической сортировки отложений.

Нами были использованы коэффициенты корреляции при изучении моренных отложений в нескольких направлениях.

Поскольку осадочная порода является смесью разнозернистых фракций, весьма отличающихся между собой по химическому и минералогическому составу, то было интересно выявить, какие связи существуют в отдельных размерных фракциях и как они проявляются в породе в целом. Было взято на анализ 25 образцов морен и изучены корреляционные связи между Mn, Ni, V, Cr, Zr и Ti в породе в целом и во фракциях 0,075—0,01 мм, 0,01—0,005; 0,005—0,001 и <0,001 мм.

Принимались во внимание коэффициенты корреляции со значением больше 0,5 (рис. 47). Как видно из рисунка, элементы, между которыми существует связь с каждой фракцией, различны. Связь в породе в целом представляет собой смесь этих связей, и, возможно,

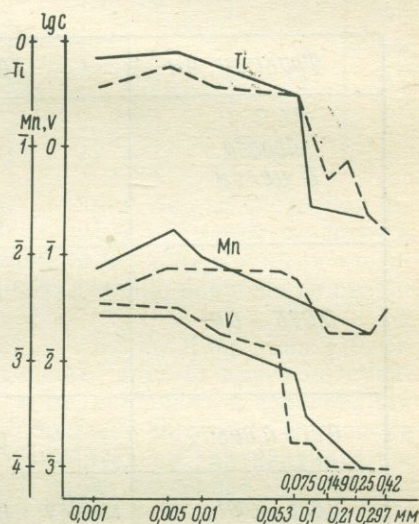


Рис. 46. Распределение титана, марганца, ванадия в гранулометрических фракциях моренных отложений Полесья (штриховая линия) и Латвии (сплошная линия)

многие из них с геохимической точки зрения случайны. Во всяком случае, более глубокий анализ требует работы с отдельными фракциями. Характерная для данных пород и вообще для многих осадочных пород связь между Ti и Zr обнаруживается, например, только в одной из рассмотренных фракций, а именно 0,005—0,001 мм.

Вторая задача заключалась в попытке выявить связи между содержанием элементов и отдельными минералами носителями. В табл. 24 приведены результаты для фракции легких минералов (размер 0,075—0,01 мм) моренных отложений БССР. Из нее видно, что существует сильная корреляционная связь между содержаниями Ni и биотитом и Zr и биотитом. V и Cr имеют сильные корреляционные связи с разрушенными зернами, которые представляют собой лимонитизированные зерна полевого шпата. Вопреки ожиданиям в данной выборке не оказалось сильных связей между Sr, Ba и карбонатами. Связи между полевыми шпатами и некоторыми элементами хотя и достоверные при данном числе анализов (70), но сла-

бые по величине. Проведенные исследования показывают, что тезис о том, что все малые элементы находятся в породе в рассеянном состоянии в тех случаях, когда нет явных рудных минералов, нельзя абсолютизировать. При более детальном исследовании возможно выявление более сильных связей элементов с теми или иными минералами. Корреляционный анализ может помочь исследователю выбрать те или иные минералы при изучении мономинеральных фракций.

Фракции, мм	Корреляционные связи
Порода в целом	
0,075 - 0,01	
0,01 - 0,005	
0,005 - 0,001	
< 0,001	

Рис. 47. Корреляционные связи между малыми (Ti, V, Cr, Mn, Ni и Zr) элементами для различных гранулометрических фракций моренных отложений БССР

Несмотря на наличие ряда обобщающих схем подвижности элементов, нужно в каждом конкретном случае подходить осторожно к определению степени подвижности элементов.

Например, такие типичные элементы-резистаты, как Cr и Zr, в наших породах находятся в минеральной форме, неустойчивой ни к механической транспортировке (Cr в разрушенных лимонитизированных зернах), ни к химическому выветриванию (Zr в биотите).

Поэтому в осадочном литогенезе моренных отложений БССР они могут оказаться очень подвижными, хотя с точки

Корреляционные связи между микроэлементами и минералами  
для фракции 0,075—0,01 мм

Минералы	Микроэлементы								
	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zr	Sr	Ba
Кварц									
Полевые шпаты		0,22				-0,27	-0,35		
Плагиоклазы									-0,68
Карбонаты			-0,26		-0,28				
Глауконит				-0,26					
Биотит				0,33	0,55		0,53		
Мусковит					-0,36				
Разрушенные зерна	0,64		0,70						

зрения развития процессов выветривания оно не достигает такой степени, чтобы сделать подвижными элементы-резистаты.

Известно, что, кроме четвертичного периода, крупные оледенения охватывали Землю и в более древние периоды ее развития (см. рис. 43).

Как отмечают Б. М. Келлер и Ю. А. Лаврушин (1970), великие ледниковые эпохи отделены друг от друга интервалами примерно в 300 млн. лет и правильность в чередовании ледниковых эпох представляет большой интерес. Эти эпохи совпадают со временем, когда значительно активизируются тектонические движения земной коры, отступает море и возникают обширные массивы суши. С этими периодами связаны также глубокие изменения в эволюции органического мира.

Вместе с тем нужно отметить, что определение древних ледниковых отложений, особенно по керну из скважин, сопряжено с определенными трудностями. Часто в самых различных геологических системах встречаются отложения, внешне напоминающие ледниковые, т. е. массивные, лишенные явной слоистости и содержащие гальку и валуны угловатой формы со сглаженными поверхностями и даже с некоторым подобием ледниковой штриховки. «Тиллитоподобные» конгломераты часто входят в состав флишевой формации. Некоторые геохимические особенности флиша могут быть использованы для того, чтобы отличить его от морены. В частности, по данным Л. Г. Ткачука и И. М. Афанасьева (1971), для карпатского флиша Украины характерны следующие особенности: наличие связи некоторых элементов (V, Pb, Ni и Cr) с органическим веществом в породе; карбонатные породы (известняки) формируются в значительной мере за счет выпадения из истинных растворов; тектонический режим флишевого бассейна способствовал нарушению упорядоченности в распределении элементов и др.

Опыт геохимической характеристики флишей и моласс (Hilly Jean и др., 1971), по-видимому, может также дать надежные индикаторы для выделения их в осадочной толще. Как отмечают эти авторы, соотношения между Al, Na и K или Mg, Na и K дают возможность определять тектоническую обстановку, условия осадконакопления и различать между собой флиши, молассы и эпиконтинентальные отложения. Отношение натрия к калию в среднем выше в флишах, чем в молассах.

При изучении древних моренных отложений большое значение имеет изучение парагенезиса отложений и применение комплексных методов.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ АЛЛЮВИАЛЬНОГО ЛИТОГЕНЕЗА

Аллювиальным процессам осадконакопления принадлежит большая роль в континентальном литогенезе.

Эти процессы охарактеризованы в работах Н. М. Страхова, К. И. Лукашева, Г. И. Горецкого, Б. С. Лунева, Е. В. Шанцера, А. А. Лазаренко, В. А. Кузнецова и др. Реки переносят материал в жидкой и твердой фазе, соотношение между которыми определяется суммой географических и геологических факторов.

Преобладающая или заметная форма переноса в растворах (кислых или щелочных) характерна для Ca, Mg, Na, K, Sr, Ra, Cu, S, Cl, B, Vg. В твердом стоке во взвешенном состоянии мигрируют главным образом Al, Ti, Zr, Cr, Be, редкоземельные элементы, золото, платина и платиноиды. В сравнительно малых количествах в растворенном состоянии переносятся P, Sn, Ge, Ba, Rb, Li, U и др.

В целом аллювиальное осадконакопление является хорошо выраженным процессом механической дифференциации, которая осуществляется как в направлении от русла в глубь поймы, так и вдоль направления речной долины.

В твердой фазе формами нахождения являются продукты эрозии коры выветривания, почв и обломочного материала из гидроморфных месторождений, а также осадок, выпавший из поверхностных вод, на обломочных частицах. С минералогической точки зрения металл может быть заключен в первичных рудных минералах или устойчивых вторичных, в том числе в различных новообразованиях и глинистой фракции. В аллювиальных отложениях обычно объектом поисков являются такие устойчивые минералы, как ильменит, рутил, хлорит, циркон, берилл, вольфрамит, золото, касситерит, киноварь, колумбит, пироклор, платина и др.

Они являются носителями относительно неподвижных элементов (Ti, Zr, W, Au, Sn, Hg, Nb, Ta и др.). Рудные аномалии в аллювиальных отложениях обычно имеют размер 1—4 км. Причем на их формирование значительное влияние оказывает размер потока. В крупных потоках происходит более сильное разбавление рудного вещества.

Для поисков россыпей обычно используется шлиховой метод. Одно из его преимуществ — большая протяженность минералогической аномалии, чем геохимической.

Роль геохимического анализа повышается при анализе тонких фракций, состава отдельных минералов, изучении элементов, которые присутствуют в сорбционной форме (V, Cu, Pb, Zn и др.).

Объектом исследования при поисках обычно являются отложения русловой фации. Причем тяжелая фракция обычно сосредоточивается в нижней части русловых отложений у поверхности подстилающих пород, хотя распределение россыпей в речной долине может иметь и более сложный характер.

С климатическими, тектоническими и гидродинамическими условиями связано фациальное строение речных наносов. Для областей спокойного тектонического режима (например, рек Русской равнины) характерен перстративный тип аллювия. Формирование этого типа аллювия связано с многократным переотложением материала по пути к конечным водоемам стока. Его особенности обуславливаются боковым смещением мигрирующего русла и периодически повторяющимися паводками. Донная эрозия рек выражена слабо.

Исследования особенностей аллювия БССР, выполненные в Институте геохимии и геофизики АН БССР, показывают, что при их кажущейся однотипности, геохимические методы позволяют выявить многие их индивидуальные черты, которые могут лечь в основу различных индикаторов. Установлено, что реки, протекающие в регионе Украинского кристаллического массива, несут в твердом стоке больше Co, Mn и Cr и больше Ni, Co, Mn, Cu, Pb в речных водах. В левых притоках Припяти больше Ba, V и Cu. Для рек гумидной зоны (Русской равнины) характерна следующая эволюция. Для песчаного аллювия ряда II надпойменная — I надпойменная террасы — современный аллювий отмечается увеличение содержания кремния, кальция, магния и уменьшение железа, алюминия, щелочей и ряд элементов. Такое распределение элементов характерно для аллювиальной дифференциации вещества рек Русской платформы, Урала и Сибири. Механическая дифференциация наносов от русла в глубь поймы создает типичный фациально-седиментационный профиль аллювия (А. А. Лазаренко, 1964): стречневая зона русла → русловая отмель → прирусловый вал → приречная пойма → внутренняя пойма → вто-

ричный водоем поймы → старица → болотные почвы и торфяники. Причем для последних четырех членов этого ряда характерно существенное влияние наложенных процессов.

При характеристике аллювия внимание нужно уделять изучению всех фаций аллювия с учетом их специфики, так как распределение вещества в фациальном профиле является важной характеристикой аллювиального литогенеза.

Пойменные отложения в целом менее удобны для геохимических поисков. Они характеризуются большим разбросом содержаний химических компонентов. Значительное количество органического вещества, тонкозернистого материала приводят к большому содержанию аномальных образцов при анализе поисковых работ. В частности, в современном аллювии БССР, в органических илах по сравнению с песками концентрация никеля увеличивается в 2,5 раза, кобальта — 5,0, хрома — 4,5, ванадия — 7,0, меди — 7,2, марганца — 2,1, бария — 5,2, титана — 2,5 раза.

Повышенные концентрации ряда элементов наблюдаются во вторичных минералах (окислах, гидроокислах, карбонатах, фосфатах, глинистых минералах). Например, во вторичных минералах окислов железа содержание никеля в 1,5—2 раза, марганца — 5—20, кобальта — 1,6—6, ванадия — 1,5—5, меди — 1,4—2, цинка до 20, титана — 1,1—1,8 раза больше, чем в окружающей породе.

Проведенное нами изучение аллювиальных отложений в кайнозойской толще БССР и ПНР показало их значительное разнообразие (В. К. Лукашев, 1970) как по фациальному строению, так и по вещественному составу. В частности, для некоторых районов БССР и ПНР в плиоцене и олигоцене было характерно устойчивое погружение и образование контрастного типа аллювия. Он характеризуется увеличением мощности толщ, неоднократным чередованием в разрезе различных фаций аллювия.

Переувлажнение аллювия становится менее полным. В нем появляются озерные отложения, торфяники, в древних отложениях — угленосные свиты. Аллювий плиоцена рассматриваемой территории в некоторых частях разреза несет черты аридных (степных) рек.

Согласно А. А. Лазаренко (1964), реки степных областей характеризуются непостоянством гидрологического режима, большими различиями между периодами максимального и минимального расхода воды, когда при спаде паводка река распадается на цепи изолированных и полуизолированных водоемов-плесов. В семиаридных условиях засушливых степей в разрезах аллювиальных свит преобладают тонкозернистые отложения пойменного типа. Русловые отложения также отличаются тонкозернистостью, карбонатностью и сущест-

венно иными условиями накопления органического материала. Во время межени, которая преобладает в годичном цикле, заметно повышается минерализация вод.

Смена тектонических и климатических условий в конце плиоцена — начале плейстоцена привела к появлению разрезов другого типа аллювия. В частности, в скважинах на территории ПНР прегляциальные (доледниковые) плейстоценовые отложения уже представлены нормальной аллювиальной пачкой (циклотемой), состоящей из песка с галькой в основании. Выше по разрезу песок становится все более мелкозернистым. Пачку венчают серые глины. Мощность всей пачки 16 м, что вполне соизмеримо с нормальными мощностями аллювия средних по размеру равнинных рек гумидной зоны (Е. В. Шанцер, 1966).

На базе изучения аллювиальных отложений удалось установить четкие различия между третичными и четвертичными отложениями. В то же время удалось проследить постепенный переход между ними на основе отложений прегляциальной формации. Исследовался состав глинистых минералов, рН, валовой силикатный анализ, распределение малых элементов в породах и во фракциях, HCl-вытяжки, поглощенный комплекс, органическое вещество и др. Более подробно результаты исследований изложены нами в монографии (В. К. Лукашез, 1970).

Здесь мы остановимся кратко на некоторых литолого-геохимических индикаторах.

**Глинистые минералы.** Их состав в значительной степени отражает характер выветривания в речном бассейне, почвообразования и состав размываемых пород.

Нами было установлено, что глинистые отложения третичного возраста характеризуются преобладанием в своем составе монтмориллонита и каолинита, а четвертичного возраста — преобладанием гидрослюда. Были обнаружены также различия в составе глинистых минералов в различных аллювиальных фациях одной циклотемы.

Согласно А. А. Лазаренко (1964), который изучал современный аллювий рек Днепра, Десны и Оки при ассоциации гидрослюда — монтмориллонит — каолинит — кварц, можно отметить тенденцию к некоторому обогащению старичных илов монтмориллонитом, а русловых взвесей — каолинитом.

Отдельные части аллювиального профиля также отличаются по условиям сохранения глинистых минералов. В фациях, богатых органическим веществом и характеризующихся кислыми условиями среды, создается обстановка для преобразования исходных минералов.

**Карбонатность.** Выполненные нами исследования показали, что карбонатность весьма характерна для осадков,

образовавшихся на границе плиоцена и плейстоцена. Она характерна для аллювия рек засушливых областей. Можно также отметить, что накопление карбонатов (часто в виде мощных карбонатных кор) — характерная черта гипергенеза плиоцена во многих районах мира.

Их содержание в аллювии обусловлено как источником питания, так и фациальной приуроченностью, а также формой нахождения. Например, речные взвеси современных рек гумидной зоны обогащены карбонатами кальция, различными органо-минеральными и коллоидными соединениями (А. А. Лазаренко, 1964).

В то же время карбонаты в современном аллювии рек Днепра, Десны и Оки представлены в основном раковинным детритом и целыми раковинами моллюсков. В песках руслового типа они аллохтонны и сортируются как обычные обломки. В аллювии встречаются как терригенные зерна кальцита, так и различные новообразования карбонатов.

Среди них преобладает кальцит, реже сидерит, который больше характерен для осадков старичного и болотного типа.

Органическое вещество. Как мы уже указывали, в породах четвертичного возраста больше и гуминовых кислот, и битумов, причем в составе органического вещества преобладают первые. В исследованных нами образцах количество гуминовых кислот в отложениях четвертичного периода почти в десять раз больше, чем в породах третичного возраста.

Такое распределение органического вещества зависит как от условий накопления, так и последующих диагенетических процессов. Как известно, органическое вещество образует органо-минеральные соединения железа и малых компонентов (Ni, Co, Cu, Mn, Al), способствуя накоплению их в водах и торфяных залежах (хелаты и др.). Установлено, что в современных реках БССР при фоновом содержании Si, Co, Mn и Cu соответственно 3,94; 3,27; 35,93 и 10,44  $\mu\text{г/л}$  в водах с повышенной концентрацией органических веществ количество этих элементов возрастает в среднем на 63, 55, 70 и 66%.

При анализе особенностей распределения органического вещества в аллювии современных равнинных рек гумидной зоны отмечается, что наименьшее содержание  $S_{\text{орг}}$  наблюдается в русловых песках, наибольшее — в тонкозернистых осадках старичного типа, а также в луговых и болотных почвах. Особое положение занимают торфяники как по количеству  $S_{\text{орг}}$ , так и по его видовому составу. Содержание  $S_{\text{орг}}$  в значительной степени зависит и от климатических условий, и от геоморфологических особенностей.

О к и с л ы. При анализе геохимических особенностей третичного и четвертичного аллювия БССР и ПНР были обнару-

жены также значительные различия в содержании и формах нахождения Fe и Mn (В. К. Лукашев, 1970).

Согласно А. А. Лазаренко (1964), рН в современных отложениях колеблется от 8,43 до 4,31, а Eh изменяется от 680 до 123 мв.

Содержание реакционно-способного железа проявляет отчетливую связь с Eh и закономерно возрастает от субаэральные пойменные фашии (в среднем 12%) до субаквальных старичных илов (75—90%). К последним явно тяготеют заиленные осадки русел.

Отмытые русловые пески занимают промежуточное положение между пойменными и старичными фашиями. На перераспределение железа в аллювии большое влияние оказывают процессы раннего диагенеза.

При изучении аллювиальных бассейнов большое значение имеет исследование гидрогеохимических факторов и индикаторов в отложениях, характеризующих их.

В пределах (области с умеренным гумидным климатом) БССР выделено четыре геохимические провинции \*).

I. Гидрогеохимическая провинция с преобладанием биогенного (торфяно-болотного) фактора формирования. Гидрогеохимическими показателями вод являются гидрокарбонатно-кальциевый тип с суммой ионов 50—150 мг/л, слабоокислая и нейтральная среда (рН 6,5—7,1), высокое содержание гумусовых органических веществ с преобладанием фракции фульвокислот над гуминовыми и истинно растворимыми органическими веществами. Максимальное для поверхностных вод республики содержание железа и микроэлементов.

II. Гидрогеохимическая провинция с биолитогенным фактором формирования, сумма ионов 150—250 мг/л. Гидрогеохимические показатели вод: щелочная, слабощелочная, нейтральные среды (рН 7,1—7,8), повышенные содержания органических веществ, цветность вод 200°. Содержание микроэлементов в водах возрастает пропорционально количеству органического вещества.

III. Гидрогеохимическая провинция с литобиогенным фактором формирования, сумма ионов 250—350 мг/л. Гидрогеохимическая характеристика вод: щелочной характер среды (рН 7,4—8,3), невысокое содержание органических веществ, некоторое увеличение концентрации Ni, Mo, Mn, Cu, Al, Pb в отдельных местах (Украинский щит), очевидно, главным образом за счет миграции во взвешенной и коллоидной форме.

IV. Гидрогеохимическая провинция с преобладанием литогенного (карбонатного) фактора формирования, сумма

---

\*) Геохимические провинции покровных отложений БССР (под редакцией Лукашева К. И.), Минск, 1969.

ионов 350—500 мг/л. Гидрогеохимические показатели вод: гидрокарбонатнокальциевый тип, щелочной характер среды, низкое содержание органических веществ (цветность не превышает 70—80°). Содержание микроэлементов невелико.

Выяснение палеогеографических и палеогеохимических условий аллювиального литогенеза приобретает особенно важное значение в связи с тем, что в последние годы установлено, что многие месторождения нефти и газа, железные марганцевые руды и другие виды полезных ископаемых связаны с палеорусли.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ПРОДУКТЫ ЛЕССОВОГО ЛИТОГЕНЕЗА

Лессовые отложения являются типичными континентальными образованиями. В течение плейстоцена лессообразование представляло собой грандиозный литолого-геохимический процесс. В стратиграфической колонке плейстоцена лессовые отложения представлены разновозрастными образованиями. В отношении их генезиса существует более 20 гипотез (К. И. Лукашев). Большинство исследователей считают их в настоящее время полигенетическими образованиями и выделяют различные фации (субаэральная, солифлюкционная, аллювиальная и т. д.).

На основании изучения лессов гумидной зоны на примере БССР и ПНР мы считаем, что в образовании лессового детрита могут принимать участие различные процессы при доминирующем водном способе транспортировки и отложения материала.

Одновременно с накоплением материала формируются основные свойства и признаки лессовых пород, которые в той или иной степени могут быть изменены последующим литогенезом. Лессовые признаки в осадках формируются при наличии пылеватого материала, наличии карбонатов и фациально-геохимической среды, способствующей их накоплению.

Наиболее благоприятными для лессонакопления в течение плейстоцена были перигляциальные и экстрагляциальные области с их совокупностью климатических, геохимических и биологических факторов.

В процессе выветривания и диагенеза под влиянием карбонатов кальция и магния мелкозернистые осадки (любого способа накопления) испытывают те или иные преобразования в составе, структуре и других свойствах. В геохимическом отношении лессовый литогенез (облессование) заключается в пропитывании карбонатными растворами сиаллитного минерального субстрата, обволакивании его известковыми пленка-

ми, образовании кальциевых минералов, создании специфической агрегатной структуры и высокой пористости в рыхлых осадках.

Химическому исследованию лессов не уделяется еще достаточного внимания, хотя они дают возможность раскрыть многие новые аспекты лессового литогенеза.

1. Геохимические исследования указывают на большее, чем считалось раньше, разнообразие в составе лессов. В частности, на особенности процессов механогенеза указывают такие индикаторы, как Ti, Cr, Zr. Их распределение самым тесным образом связано с минералогическим и механическим составом пород. Значительная часть присутствующего в породе циркония связана с минералом цирконом и слюдами. При этом нужно отметить, что максимальные концентрации Zr наблюдаются в алевритовых фракциях, которые как раз характерны для лессовых пород. Для выяснения некоторых особенностей механического состава может быть использовано отношение Ti, Zr и др.

2. Ряд показателей отражает зонально-климатические условия лессообразования. Мы сделали попытку подсчитать коэффициенты  $K = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. силисити, и  $\text{ba} = \frac{\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  интенсивности геохимических процессов, характерных для лессов разных районов.

Еще в работах Гаррасовитца и Шейдига было предложено классифицировать лессовые породы по величине коэффициента силисити. Согласно Шейдигу, для германских лессов характерны коэффициенты  $K=1$ . Для лессов Советского Союза А. К. Ларионов и другие (1959) приводят величины  $K=3,1-7,4$ .

На основе обработки большого количества образцов лессовых пород получены для лессов Советского Союза величины  $K=3,0-13,6$ . Это увязывается, вероятно, с климатическими условиями лессообразования. Еще больше зависимость состава лессовых пород от климатических условий проявляется при анализе величины коэффициента  $\text{ba}$ , который подсчитывается по формуле

$$\frac{\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3},$$

где числитель представляет собой сумму более подвижных, а знаменатель — более инертных химических соединений в процессах выветривания.

Нами получены следующие величины коэффициента  $\text{ba}$  для лессов разных зональных районов Советского Союза: северных лессов (Белоруссия, северная Украина и др.) — 0,7—

0,8, степных и полустепных условий — 1,3—1,5; среднеазиатских лессов — 1,4—1,7, в ряде случаев — 2,3—3,7.

Эти вопросы заслуживают более детальной дальнейшей разработки. Со временем на этой основе можно будет подойти к геохимической классификации лессовых пород.

3. Важнейшей геохимической характеристикой лессового литогенеза являются карбонаты. Содержание и распределение их в лессовых породах отражает направленность и интенсивность протекающих в них геохимических процессов.

Вопрос о формах нахождения карбонатов в лессах является весьма сложным.

Как указывает Криницкий и Тёрнбулл, кальцит, который заполняет поровые пространства и цементирует лессы в долине Нижней Миссисипи, является полностью вторичным. Большая часть кальцита осаждалась вокруг корней растений, сгнивших впоследствии. На долю карбонатного скелета лесса, который состоит из многочисленных пустотелых труб, приходится до 25% общего веса лесса. Корневая цементация обнаружена на глубине 27 м, что свидетельствует о наличии корневой системы в лессе до отложения верхних слоев. По мере накопления лесса вся система перемещалась вверх. Вариации в содержании карбонатов авторы связывают с периодическими изменениями интенсивности отложения лесса.

Однако данные, полученные в Лаборатории геохимических проблем АН БССР на материале белорусских лессов (К. И. Лукашев, И. А. Добровольская, В. К. Лукашев, 1966), свидетельствуют об обратном явлении, т. е. о первичном происхождении основной массы карбонатов. Диагенетические изменения, связанные с действием процессов почвообразования и выражающиеся главным образом в выносе  $\text{CaCO}_3$ , охватывали целиком лишь маломощные толщи (2—3 м). Гидрокарбонатные растворы, возникающие в почвенных горизонтах при участии  $\text{CO}_2$  органического вещества, мигрировали по наиболее доступным каналам, микро- и макротрещинам и выкристаллизовывались в них, но они не промачивали всю толщу лесса там, где она была значительной по мощности. Таким образом, возникли карбонатные скопления в виде желваков, состоящие на 47—76% из  $\text{CaCO}_3$ .

Резюмируя этот сложный вопрос, нужно сказать, что соотношение вторичных и первичных карбонатов будет в каждом конкретном случае зависеть от целого ряда факторов, прежде всего геологических и зонально климатических.

4. Содержание и распределение таких показателей, как рН,  $\text{C}_{\text{орг}}$ ,  $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe/Mn}$ ,  $\text{Ca/Mg}$ ,  $\text{Mn/Ni}$ ,  $\text{Cu/Mn}$  и др., также позволяют уловить направленность и интенсивность многих вторичных геохимических процессов, протекающих в лессах (В. К. Лукашев, 1970).

Поступление лессового материала в природе имеет прерывистый характер. В то время, когда прекращалась аккумуляция материала, имело место активное выветривание и почвообразование. Из-за смены физико-географических условий среды процессы выветривания проявляли себя в разной форме и степени. Определенную роль сыграло также геоморфологическое развитие территорий, к которым приурочены лессы, расчленение их оврагами, углубление долин, изменение уровня грунтовых вод, которые повлияли на характер почвообразования и диагенетические процессы в лессах.

### **РУДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ (МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОРЕОЛЫ РАССЕЯНИЯ) СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА**

Геохимическая специфика седиментогенеза в ряде случаев ведет к образованию геохимических аномалий и связанных с ними рудных месторождений и ореолов рассеяния. Изучению этих вопросов уделяется большое внимание в Советском Союзе и за рубежом; публикуется большое количество статей, монографий, методических пособий и др. Обсуждаются главным образом вопросы закономерностей геохимического поведения химических элементов в земной коре, факторов и процессов, ведущих к их концентрации и рассеянию в породах, в ходе выветривания, седиментации и на дальнейших стадиях литогенеза; теоретические и практические предпосылки применения геохимических методов поисков (литогеохимических, биогеохимических, гидрогеохимических) и многие другие вопросы. Большой вклад в теоретическую и методическую разработку этих вопросов внесли работы В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, В. М. Гольдшмидта, С. С. Смирнова, В. И. Смирнова, А. А. Саукова, К. И. Лукашева, В. В. Щербины, А. И. Гинзбурга, А. И. Перельмана, А. П. Соловова и др. По геохимическим поискам элементов в зоне гипергенеза опубликована двухтомная работа К. И. Лукашева и В. К. Лукашева (1967), в которой характеризуется поведение и ассоциации химических элементов в зоне гипергенеза, описываются рудные и нерудные минералы и их ассоциации в месторождениях, геохимические провинции, первичные и вторичные ореолы рассеяния, излагаются теоретические основы применения различных методов геохимических поисков элементов и практические достижения в этой области.

Здесь мы коснемся лишь некоторых вопросов, характеризующих закономерности образования рудных геохимических аномалий и ореолов рассеяния.

Геологическая наука располагает убедительными доказательствами того, что закономерности размещения концентраций элементов и их ассоциаций в земной коре связаны с особенностями развития отдельных структур земной коры и определяются комплексом геологических факторов — магматизмом, тектоническими движениями, осадконакоплением и т. д. Можно говорить об отличии в образовании геохимических аномалий в процессе геосинклинального и платформенного развития отдельных областей земной коры. В платформенных областях преобладают элементы коры выветривания и биогенные элементы, в геосинклинальных поясах отмечается многообразная полиметаллическая комплексность рудообразования, связанная с проявлением магматических и гидротермальных процессов.

Для платформенных условий характерно накопление осадочных отложений глин и глинистых сланцев, песчаников, известняков, а также угля, нефти, газа и др.

Для них типичны геохимические аномалии и месторождения железных и марганцевых руд, бокситов, солей и др. Широко представлены ванадиево-урановые руды, местами развиты месторождения меди, кобальта.

В платформенных условиях широко распространены геохимические аномалии, образование которых связано с основными агентами осадочно-гипергенных процессов. Среди них главными являются провинции, связанные с элювиальной корой выветривания, ледниковым и водно-ледниковым переносом и аккумуляцией материала; химической садкой в водоемах, механическим перемещением материала и его дифференциацией текучими поверхностными водами, аккумуляцией элементов инфильтрационными процессами; биогенной аккумуляцией органического вещества; диагенетическим преобразованием горных пород и метасоматическими процессами осадочного замещения.

При изучении геохимических аномалий, связанных с осадочными породами, прежде всего выясняется приуроченность их к определенным типам формаций и фаций, устанавливается палеогеографическая история образования последних, роль тектонических, вулканических, климатических, биологических и других факторов, определяющих их местоположение в земной коре, структуру, мощность, характер залегания и другие особенности. Важно восстановить древние геологические структуры, древний рельеф, взаимоотношения суши и моря, областей погружений и поднятий, накопления и сноса, распределения древних рек и береговых линий и др., т. е. основные условия, определяющие способы накопления осадочного материала и характер процессов литогенеза и рудообразования.

Разработка вопросов, касающихся геохимических аномалий, их выделения и классификации, требует прежде всего накопления геологических и геохимических данных как по отдельным генетическим типам горных пород, так и по тектоническим и фаціальным условиям их образования.

Необходимо обратить внимание на изучение ассоциации элементов в различных типах осадков и на точное воссоздание условий их образования и совместного нахождения в разнотипной геохимической обстановке.

Глубинные геохимические аномалии и связанные с ними месторождения элементов в зоне гипергенеза проявляются через геохимические ореолы рассеяния.

Выделяют первичные и вторичные ореолы рассеяния химических элементов. Здесь излагаются лишь некоторые основные вопросы, характеризующие ореолы рассеяния осадочных месторождений полезных ископаемых.

Ореолы рассеяния в осадочных породах и месторождениях могут быть первичными (сингенетическими), когда создаются одновременно с породо- и рудообразованием, и вторичными (диагенетическими), образующимися позднее в связи с изменением месторождений или привносом элементов со стороны. Они могут быть в разной степени выраженными в рельефе и в покровных породах поверхности. В большинстве случаев ореолы рассеяния скрыты от наблюдения вследствие ряда причин: первичных условий порообразования и захоронения; перекрытия наносами; переработки водными растворами и инфильтрацией поверхностных вод; маскировки привносом других рассеянных компонентов и т. д. Следовательно, они могут быть открытыми, полужакрытыми, закрытыми.

В зависимости от условий образования ореолы рассеяния в осадочных месторождениях могут быть нескольких типов (по К. И. Лукашеву, 1963): 1) элювиального типа — железные шляпы, скопление устойчивых к выветриванию минералов; 2) механического типа — возникшие в результате перемещения и отложения минеральных веществ в процессе осадкообразования; 3) гидрогеохимические — связанные с циркуляцией в земной коре поверхностных и подземных вод и их растворяющей и осаждающей деятельностью; 4) биогеохимические — отражающие повышенное содержание элементов в растениях и почвах; 5) газогеохимические — связанные с выходами на поверхность газов вокруг нефтяных и газовых залежей, а также радиоактивных и других руд; 6) диагенетические — ореолы зоны вторичного обогащения; 7) возникающие в процессе химической садки в водоемах, в результате испарения, коагуляции и других реакций взаимодействия растворов. Изучение указанных ореолов рассеяния лежит в основе применения различных геохимических методов поисков месторождений

полезных ископаемых — литогеохимических (металлометрических), гидрогеохимических, газогеохимических, биогеохимических, геофизико-геохимических и др.

Часто в образовании ореолов рассеяния принимает участие комплекс факторов, одни из которых вызывают концентрацию элементов физико-химическими реакциями, другие — механическим перемещением и гравитационной дифференциацией. Размеры ореолов рассеяния также определяются различными факторами, в числе которых видная роль принадлежит размерам первичных рудных залежей, процессам эрозии и вторичного преобразования.

Для каждого ореола рассеяния характерны закономерные геохимические сопряжения (ассоциация элементов), выражающиеся в сочетании главных и сопутствующих (подчиненных) элементов. Могут быть моно-, пара- и полиэлементные геохимические ореолы рассеяния, особенно в случае рудных месторождений. На основе парагенетических связей для поисков отдельных химических элементов используются элементы-спутники и минералы. По ореолам ртути ищут полиметаллические низкотемпературные гидротермальные месторождения, по повышенному сульфатно-хлоридному отношению — сульфидные руды меди, по молибдену — свинец, сфалеритам — кадмий, галлий, индий, таллий, по галенитам — висмут, серебро и т. д. Велика роль минералов-индикаторов, указывающих на физико-химические условия среды минералообразования, формы миграции и сочетания элементов в процессе глубинного и поверхностного породо- и рудообразования. Так, с сульфидами связаны полиметаллические ассоциации свинца, цинка, меди и другие редкие металлы; с арсенидами — кобальт, никель, серебро, висмут; с бурыми железняками — ванадий, галлий, стронций, ниобий, тантал и др.

Преобладание тех или иных минералов указывает на характер окислительно-восстановительной среды рудообразования. Присутствие лимонита, ярозита, пиролюзита, вада, ванадатов, арсенатов, минералов шестивалентного урана, карбонатов, сульфатов указывает на окислительную среду. Большая группа минералов устойчива только в восстановительной среде. Это минералы закисных соединений железа, двухвалентного марганца, трех- и четырехвалентного ванадия, трехвалентного хрома, сульфиды и др. Хлориты, образующиеся в щелочной среде, обычно обеднены глиноземом и соответственно обогащены магнием и железом. В богатой углекислой среде хлориты обогащены глиноземом и кремнекислотой за счет обеднения магнием и железом.

Формы и полиморфные разновидности минералов также служат важнейшим критерием парагенетического сочетания элементов в месторождениях.

При геохимических исследованиях в пределах каждой территории определяют фоновое содержание элемента. Эта величина (или диапазон величин) характеризует концентрацию того или иного элемента в земной коре изучаемого участка. Она может отличаться от среднего кларкового содержания элемента в земной коре. Для проведения границы между аномальными (т. е. более высокими, чем фоновые) и фоновыми значениями содержания элементов в пределах данного района установлено понятие геохимического порога (см. рис. 37). Нанесение на карту контуров пороговых значений наглядно указывает на вариации фонового и аномального содержания элементов в земной коре той или иной местности и соответственно направляет дальнейшие поисковые и разведочные работы. Отношение аномального содержания элементов к фоновому определяет геохимическую контрастность элементов, которая зависит как от первичных условий образования месторождений, так и от наложения вторичных процессов.

Важными характеристиками рудных месторождений и связанных с ними ореолов рассеяния являются форма нахождения элементов, интенсивность и однородность в распределении элементов, форма ореолов. Имеющиеся по этим вопросам данные указывают на теснейшую связь этих явлений с устойчивостью минералов, подвижностью отдельных элементов и их соединений, рельефом местности, характером выветривания и переноса вещества.

Главные формы ореолов рассеяния в осадочных породах представлены веерообразными шлейфами, потоками рассеяния, гнездами выполнения, линейно-вытянутыми полосами (горизонтами) и др.

Они могут быть надрудными, т. е. непосредственно залегающими над месторождениями, и смещенными или сдвинутыми в сторону от месторождения.

Из сказанного видно, что изучение геохимических ореолов рассеяния представляет большой научный и производственно-поисковый интерес и дальнейшая разработка этих вопросов крайне важна и необходима.

## ИНДИКАТОРЫ РУДОНОСНОСТИ

При поисках полезных ископаемых используется большой арсенал средств — от простого наблюдения и собирания образцов минералов и горных пород на поверхности земли до глубокого и сверхглубокого бурения. Большое развитие получили геофизические методы поисков и разведки: электрораз-

ведка, сейсморазведка, гравиметрические, магнитометрические, радиометрические методы, радиоактивационный каротаж и др.

Все большее значение при поисках полезных ископаемых приобретают геохимические методы. Различают прямые и косвенные признаки рудоносности, которые широко используются при поисках месторождений полезных ископаемых.

Прямые признаки: выходы рудных тел промышленного или непромышленного значения; видимые надрудные ореолы рассеяния; железные шляпы и охры, образующиеся при окислении полиметаллических, а также карбонатных и силикатных железных руд; скопления в россыпях ценных металлических и неметаллических минералов (золота, платины, титана, хрома и др.); наличие старых горных выработок; магнитные и радиоактивные аномалии; наличие специфических растений-индикаторов руд.

Косвенные признаки: данные геофизического зондирования; аномальные содержания элементов в почвах, растениях, водах, воздухе; постепенное изменение в составе и содержании элементов по мере удаления от месторождения; данные шлихового анализа различных фракций осадков пород; смещенные ореолы по склону и т. д.; микробиологические данные бактериальной съемки; минералы и элементы-спутники; состав восходящих глубинных вод, омывающих рудные тела; ореолы рассеяния элементов в торфе; ледниковые валуны с признаками оруденения и др.

В настоящее время разработка геохимических индикаторов рудоносности идет в трех основных направлениях:

1) оценка перспектив рудоносности массивов изверженных пород, 2) поиски по первичным ореолам рассеяния и 3) поиски по вторичным ореолам и потокам рассеяния.

Оценка перспектив рудоносности массивов строится на изучении целого ряда петрохимических и геохимических критериев: а) повышенные средние содержания (в 1,5—2 и больше раз) элемента в кристаллических породах, например, в гранитоидах Li, Sn, U, Cu и др. Ввиду наличия двух процессов при кристаллизации изверженных пород (рассеивания и концентрации элементов) индикатором последнего процесса и рудоносности могут быть также повышенные величины математической дисперсии; б) повышенные содержания акцессорных минералов и элемента в минералах-носителях, например Be в мусковитах, Ta и Nb в биотитах, тантал в касситерите и цирконе, W в биотитах; в) повышенные содержания галогенов и анионов (Cl, F, B и др.). Например, содержание Sn, W, Nb и Ta в гранитоидных интрузиях определяется значительным уровнем и градиентом летучих, среди которых F должен находиться на уровне 0,25—0,35% (Таусон и др., 1968);

Разделение малых элементов в процессе дифференциации магмы (по данным Д. М. Шоу)

Изменение содержания	Магнетиты	Роговые обманки*)	Оливины	Плагиоклазы**)
Увеличение	(Cu), (Ga)	Li, Se, Y	Mo, Li, Mn, (Cu), (Sr)	Li, Y Cu, (Zr) Rb
Уменьшение	Ni, V, Co(Cr)	Cr, V, Ni, Co	Ni, Co, (Cr)	Cr, Ni, (Co), V
Более или менее постоянное	Mo	Ga, Sr	Ga	Ga, (Co), (Sc), Mo, (Zr), Mn, Ba, (Rb)
Переменное	Sr, Ba	Zr, La, Ba, Rb	Cr, Ba	Sr, Mn

\*) Для оливиновых, пироксеновых, многих роговообманковых и биотитовых серий фракционная кристаллизация характеризуется увеличением отношения  $Fe/(Fe+Mg)$ .

\*\*\*) В плагиоклазах отмечается увеличение отношения  $Na/(Na+Ca)$ .

г) наличие корреляционных связей между рудными и петрохимическими элементами. Например, достоверным индикатором рудных концентраций Ni, Co и Cu в ультраосновных породах может являться сера. Такая закономерность вызвана тем, что эти элементы присутствуют в рудоносных породах в виде сульфидов, тогда как в других случаях повышенные содержания никеля в породах связаны с его изоморфной примесью в пироксенах и оливинах; д) изучение ряда характерных отношений элементов  $K:Rb$ ,  $Rb:Tl$ ,  $Al:Ga$ ,  $Mg:Li$ ,  $Zr:Sn$ ,  $Nb:Na$ ,  $V:Nb$  и др. Анализ этих индикаторов построен на том, что сравнительное постоянство термодинамических условий магматической кристаллизации определяет относительную стабильность активности изоморфных элементов в магматическом расплаве (в пределах данного массива). Эти условия отличаются от условий послемагматической стадии (к которой может быть приурочен ряд рудных месторождений) и начинает сказываться на отношении близких по химическим свойствам элементов в минералах и породах; е) изучение зональности кристаллических массивов, оценка уровня эрозионного среза, выделение интрузий по глубине залегания (абиссальные, мезоабиссальные и гипабиссальные интрузии и т. д.). В табл. 25 приведены некоторые данные по разделению малых элементов в процессе дифференциации магмы.

Геохимические поиски по первичным ореолам рассеяния построены на том явлении, что вокруг эпицентра благоприят-

ных условий, в котором формируется рудная залежь, находят-ся участки с повышенными относительно фона содержаниями, но с менее благоприятными для рудной концентрации условиями. Одним из первых на это обратил внимание А. Е. Ферсман (1939).

При разработке геохимических индикаторов поисков по первичным ореолам рассеяния значительное внимание уделяется формам нахождения элемента (собственные минералы, а также изоморфные, механические и сорбционные примеси в породообразующих минералах и породах) и его взаимосвязи с другими родственными элементами.

Значительный акцент делается также на явление зональности первичных ореолов. Она отмечается, используется и признается большинством авторов, хотя в ее теоретическом объяснении еще имеется много дискуссионных положений, поскольку некоторые исследователи делают упор на свойства самих элементов, другие больше на условия среды (например, температуру и т. д.).

В возникновении и характере зональности играет роль ряд факторов.

1. Генезис месторождения (раннемагматические, позднемагматические, пегматитовые и послемагматические).

2. Генезис ореола (диффузионные, инфильтрационные, сложные диффузионно-инфильтрационные и т. д.).

3. Особенности рудовмещающих пород (пористость, состав, тектонические нарушения, переслаивание и т. д.).

4. Форма миграции элемента (жидкая или газовая фаза) и его физико-химические свойства (ионный потенциал, размер атомных и ионных радиусов, валентность, масса диффундирующих частиц и т. д.).

5. Геохимическая обстановка (температура, давление, кислотно-щелочные и окислительные условия).

Н. И. Сафронов (1971) выделяет следующие зоны первичного ореола рассеяния: ближняя — в ней концентрируются такие элементы, как W, Sn, Mo, As, Li, (Au), Be, La, V, S, F, Ni, Co, Fe; средняя — As, Sb, Ni, Bi, Co, Zn, Cu, Pt, Cd, Au, Ag, Rb, (Cs), Ba, Pb, U, Mo, S, Cl, Fe; дальняя — B, C, Cs, Hg, Br, J, (Rb), Tl, S, Fe.

Г. В. Хетагуров, К. Л. Рехвиашвили и Л. В. Щепетова (1970) изучали зональное распределение Pb, Zn, Cu, Ag, Co и Mo в эндогенных ореолах и рудах на полиметаллических месторождениях Северного Кавказа. По направлению понижения температуры фиксируется рост содержания свинца, цинка, меди и соответственно галенита, сфалерита и халькопирита. Свинец, цинк и медь образуют собственные минеральные формы в рудах и ореолах: свинец — галенит, цинк — сфалерит, медь — халькопирит.

Кобальт концентрируется как изоморфная примесь в сфалеритах в количестве 0,003—0,03% и последовательно уменьшается по восстановлению рудных тел (ввиду непостоянной изоморфной емкости сфалеритов меняются отношения  $Co$  и  $Zn$ , которые имеют близкие ионные радиусы).

Аналогично объясняется отрицательное зональное строение экзогенных ореолов  $Mo$  — постепенное понижение температуры гидротермальных растворов вверх по разрезу.  $Mo$  также концентрируется в сфалерите в виде изоморфной примеси.

Формы накопления  $Ag$  однозначно не установлены.  $Ag$  образует собственные минеральные формы (аргентит, самородное серебро и др.) только в галенитах в виде тонкой вкрапленности.

Как поисковые индикаторы широко используются галоиды и легколетучие элементы.

Из галоидов йод является одним из наиболее подвижных диффундантов (М. А. Лаппа и Б. А. Судов) и образует наиболее проникающие ореолы. Исследования диффузионных ореолов на колчеданно-полиметаллических месторождениях позволили этим исследователям выделить следующую зональность:  $Cu, Pb \rightarrow Zn \rightarrow Tl \rightarrow J$ .

Наряду с изучением геохимии отдельных элементов, пар родственных элементов в настоящее время пользуются различными мультипликативными показателями, которые получают путем перемножения или сложения нескольких родственных элементов.

Уделяется также много внимания построению различных математических и теоретических моделей.

Так как геохимику приходится работать с большим количеством элементов, что весьма затруднительно, многие исследователи пытаются группировать их. Например, Н. Н. Амшинский предложил следующие группы аксессуарных элементов, которые целесообразно называть числовыми геохимическими характеристиками (или коэффициентами): 1) коэффициент  $F$  равен сумме содержания элементов группы железа: хрома, ванадия, никеля, кобальта; 2) коэффициент  $T$  равен сумме содержаний рассеянных порообразующих элементов: стронция, бария, галлия и бора; 3) коэффициент  $R$  равен сумме содержаний лантана, иттрия, иттербия, ниобия, лития, бериллия, циркония.

По мнению Амшинского, такая группировка элементов почти полностью отвечает предложенной в свое время А. Н. Заварицким и отображает геохимические особенности элемента.

Еще отчетливее изменяется доля участия этих коэффициентов от общей суммы содержания всех аксессуарных элемен-

тов, принимаемой за 100%,  $\frac{T \cdot 100\%}{ETR}$ . Коэффициенты применяются для решения вопросов фаций глубинности, условий формирования, установления глубины эрозионных срезов гранитоидных интрузий.

Отношение коэффициентов  $R$  и  $F$  в одновозрастных синорогенных массивах, вероятно, будет служить мерилем глубины их эрозионного среза. Эти коэффициенты могут быть использованы как геохимические символы данного массива (например,  $FRT$  и  $FTR$  и т. д.). Массивы, приуроченные к зонам разломов и слияния, характеризуются символом  $FRT$  и резким уменьшением коэффициентов  $F$  и  $R$ .

По мнению И. Л. Комова (1968), Н. Н. Амшинский неудачно произвел объединение некоторых элементов. Так, бор был включен в группу, где присутствуют барий, стронций, галлий, с которыми он имеет мало общих геохимических свойств. Кроме того, неудачным было объединение в одну группу таких элементов, как иттрий, цирконий, ниобий, тантал, бериллий, литий, рубидий, которые различаются геохимическими особенностями.

И. А. Комов (1968) ввел два новых коэффициента  $S$  и  $M$  и сгруппировал элементы следующим образом: 1) коэффициент  $F$  равен сумме содержания элементов группы железа: хрома, ванадия, никеля, кобальта; 2) коэффициент  $T$  равен сумме содержания рассеянных порообразующих элементов: стронция, бария, галлия; 3) коэффициент  $R$  равен сумме содержания редких элементов: лантана, иттрия, иттербия, ниобия, тантала, циркония; 4) коэффициент  $S$  равен сумме содержаний малых петрогенных аксессуаров: бора, бериллия, лития, рубидия; 5) коэффициент  $M$  равен сумме содержаний металлических элементов: меди, свинца, цинка.

Разработка методики поисков элементов по вторичным ореолам и потокам рассеяния в настоящее время проводится на более глубоком изучении: а) геохимии ландшафта и районирования территорий с целью применения тех или иных методов; б) форм миграции элементов в гипергенных условиях; в) связи изверженных и метаморфических пород с породами осадочной толщи, в частности, ведутся работы по оценке уровня среза коренных пород по вторичным ореолам в осадочных породах.

### ОЦЕНКА ЭРОЗИОННОГО СРЕЗА

Одной из геохимических проблем, возникающих при поисках, является определение эрозионного среза коренных пород с целью оценки перспективности нахождения в них тех

или иных месторождений. Разработке этого вопроса уделено значительное внимание в работе С. В. Григоряна, Е. М. Янишевского (1968) и др.

Вертикальная зональность оценивается по отношениям между элементами и их ассоциации.

Согласно указанному авторам, на одном из свинцово-цинковых месторождений в Средней Азии опытно-методическими исследованиями было установлено, что в верхних частях ореолов (надрудные и верхние части рудных тел) наиболее интенсивными и широкими являются ореолы свинца и серебра, а в нижних (надрудных) — ореолы цинка. В связи с этим отношение соответствующих параметров эндогенных ореолов для пар элементов свинец/цинк и серебро/цинк сверху вниз закономерно уменьшается. Эти особенности были учтены при исследовании ореолов рассеяния в осадочных отложениях.

В донных осадках были выявлены потоки рассеяния (в основном механической природы) всех трех элементов Pb, Zn и Ag, затем рассчитаны отношения Pb/Zn и Ag/Zn (в единицах ГФ). После этого на карте проводились изолинии с величинами менее 0,5; 0,5—1,0 и более 1,0. На участках с величинами отношений, превышающих единицу, можно ожидать скрытые рудные тела. На них проводилось детальное опробование коренных пород с целью выявления экзогенных ореолов. В результате выявлены интенсивные и выдержанные ореолы Pb и Ag и менее интенсивные Zn. Это свидетельствует о том, что в результате вскрыты верхние части ореолов и на глубине могут быть встречены скрытые рудные тела.

На одном из медноколчеданных месторождений было обнаружено, что в строении экзогенных ореолов элементов-спутников Cu также намечается вертикальная зональность: в верхних частях преимущественно накапливаются Ba, Ag, Pb и Zn, в нижних — Co. Существенных различий в надрудных и подрудных ореолах меди не выявляется. Исследования осадочной толщи позволили выявить значительные по размерам и интенсивности ореолы рассеяния Cu (с содержаниями до 0,1%). В ряде проб были отмечены аномальные содержания Co. Вместе с тем отсутствовали ореолы таких индикаторов, как Ba, Ag, Pb и Zn. Такой элементарный состав экзогенных аномалий свидетельствует о значительном эрозионном срезе участка исследований, который вскрыл нижние части рудоносного интервала.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В зоне гипергенеза элементы находятся в следующих формах: воднорастворимой, в «капиллярной влаге», сорбированной, связанной с гидроокислами железа и марганца, в виде

характерных минералов (сульфиды, сульфаты, карбонаты, фосфаты и др.), в виде изоморфных примесей в силикатах и в составе металлоорганических соединений (гуматах и гуминах, битумах, фульватах).

Использование далекомигрирующих форм позволило значительно расширить диапазоны обнаружения рудного тела по сравнению с изучением элементов в валовой пробе.

Согласно Л. В. Антроповой (1971), которая изучила формы миграции свинца, молибдена и меди на различных месторождениях, глубинность поисков по гуматно-фульватным комплексам достигает 100 м и более. Например, на Коунардском рудном поле рудные зоны меди выявляются по металлоорганическим формам меди на глубине до 100—140 м. В то же время ореолы рассеяния по валовому содержанию элементов не обнаруживаются. Формы нахождения элементов позволяют также расширить радиус обследования околоскважинного пространства и глубже забоя скважин (в пределах 100—150 м).

#### НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ СЕДИМЕНТОГЕНЕЗА

1. Поскольку седиментогенез определяется сложным комплексом гетерогенных факторов, главной задачей геохимического изучения его всегда являлось и будет являться выяснение всей многообразной цепи механизма осадочных процессов в цикле выветривание — седиментогенез, поведения в этом цикле химических элементов и их подвижных и инертных компонентов. Особенно важным является экспериментально изучить в деталях и объяснить факторы и процессы, определяющие образование более или менее однородных (гомогенных) геохимических фаций.

2. Важнейшей проблемой изучения процессов и продуктов седиментогенеза является установление источников поступления материалов и их баланса в разных циклах выветривание — седиментогенез, в частности выяснение роли местного и принесенного материала, в том числе принесенных и образовавшихся *in situ* первичных и вторичных минералов; количественного и качественного участия различных геохимических групп соединений в отдельных литофациальных комплексах пород и сочетания в них подвижных компонентов в кислых и щелочных условиях. Изучение этих вопросов имеет большое значение для суждений о сложных взаимодействиях минеральных систем в ходе выветривания — седиментогенеза.

3. Хотя в изучении глинистых минералов в последние годы достигнуты значительные успехи, геохимический механизм процессов образования каолинита, гидрослюда, монтмориллонита, вермикулита, гиббсита и др., а также кристаллохимических взаимосвязей при этом между отдельными элементами пока объяснен недостаточно. Многие остаются еще неясным в отношении изоморфного замещения в структурах глинистых минералов, в образовании типов химической связи между слоями в них, в образовании структурного расположения слоев и др. Успешное объяснение этих вопросов будет в существенной мере зависеть от развития экспериментальных работ в области выветривания минералов и разработки теории кристалло- и минералообразования на геохимической основе. Результаты изучения глинистых минералов можно использовать для палеогеографических и палеогеохимических интерпретаций; ископаемые глинистые минералы могут указывать на источники сноса, палеогеохимические условия среды выветривания, седиментогенеза и диагенеза.

4. Для палеогеохимического истолкования процессов образования горных пород и определения абсолютного возраста все большее применение получают изотопы кислорода, водорода, серы, калия, аргона и др. К сожалению, развитие изотопных исследований пока не отвечает требованиям теоретического и экспериментального изучения осадочных пород.

5. Геохимический механизм новообразований в осадках в зоне выветривания и седиментогенеза может быть правильно объяснен лишь путем экспериментального изучения процессов сорбции, коллоидного синтеза, метасоматических реакций, кристаллизации минеральных систем и т. п. Очень важным для объяснения механизма седиментогенеза является изучение скорости протекания процессов, ведущих к изменению фазовых равновесий, переходу коллоидных метастабильных минеральных систем в стабильные — кристаллические, т. е. изменения от первичного осадка к конечному устойчивому твердому веществу.

6. Большого внимания заслуживает изучение взаимодействия в процессах седиментогенеза различных компонентов ландшафтного комплекса, отражения этого взаимодействия в литофациальных особенностях осадков. В геохимическом аспекте здесь наибольший интерес представляют такие вопросы, как формирование геохимической среды разрушения пород и миграции химических элементов, баланс механического и химического стока, взаимодействия минерального и биогенного вещества и др.

7. Заслуживает большого внимания проблема идентификации осадочных пород, особенно пресноводных и морских

глин, по содержанию в них рассеянных элементов (бора, лития, рубидия, галлия и др.). В настоящее время для этих целей наиболее хорошо изучен бор, содержащийся в морской воде в больших количествах, чем в пресных водах. Однако и в отношении этого элемента многое остается еще не выясненным.

8. Необходимы новые научные подходы в решении многих других проблем геохимического изучения седиментогенеза, в числе которых можно назвать следующие:

Изучение геохимических циклов седиментации разных фациальных условий, масштабов и продолжительности, например платформенных и геосинклинальных, зонально-климатических, локальных и других; циклов, однозначно направленных в течение продолжительного времени; циклов комплексного наложения разных геохимических процессов.

Более глубокое изучение энергетических источников седиментогенеза и связанных с ними процессов миграции вещества в земной коре и их основных форм (гравитационных, тепловых, радиоактивных процессов, химических реакций и фазовых превращений, биогенных и др.).

Количественное определение роли отдельных факторов и процессов в историко-геологическом аспекте развития осадочной оболочки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В книге изложены важнейшие вопросы и проблемы геохимической индикации процессов и продуктов гипергенеза и осадочного литогенеза. Нам представляется, что на современном этапе развития геохимических исследований земной коры разработка подобного рода вопросов представляет большой научный и практический интерес. Раскрытие литолого-геохимических закономерностей образования вещества земной коры и ее осадочной оболочки, геохимического поведения элементов и многообразных минеральных и органических соединений; разработка количественных и качественных параметров индикации геохимических процессов и их результатов, выражающихся в образовании различных осадочных пород и связанных с ними руд; использование геохимических критериев для восстановления палеогеографических и палеогеохимических условий среды литогенеза — выдвигают геохимию на самые передовые позиции в изучении настоящего и прошлого земной коры, объяснении химических и биогеохимических превращений, протекающих внутри Земли и на ее поверхности.

Обзор современного состояния и развития геологического и геохимического изучения осадочной оболочки земной коры позволил также автору наметить основные направления первоочередного изучения геохимических аспектов осадочного литогенеза, представляющих большое значение в решении проблемы геохимических индикаторов.

Большие возможности для учения о геохимических критериях открывает современное развитие новых методов исследований и анализа (флюоресцентный, рентгено-спектральный, лазерный, изотопный, активационный и др.), особенно связанных с исследованием закономерностей распространения элементов в отдельных минеральных ассоциациях, гипер-

генных новообразованиях, органо-глинистых комплексах.

Учение о геохимических критериях палеосред и коррелянтах будет способствовать дальнейшему развитию новой отрасли геохимии — палеогеохимии, главной задачей которой является изучение физико-химических процессов миграции элементов (атомов), их истории, распределения и генетических соотношений в пространстве — времени в ходе историко-геологического развития Земли и ее оболочек — литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы.

Палеогеохимическая реконструкция историко-геологического развития процессов гипергенеза, биогенеза, гидрогенеза, осадконакопления требует разработки физических, химических, гидрогеохимических, биогеохимических параметров и констант, характеризующих физико-химические процессы, протекающие в Земле и в отдельных ее геосферах, объяснение многообразных процессов миграции химических элементов в земной коре и на ее поверхности в зависимости от ритмических закономерностей их развития (тектонической деятельности, изменений климатических условий и др.).

Несомненно, что ближайшие годы принесут нам новые замечательные успехи в области геохимического изучения земной коры и разработки комплекса геохимических критериев, необходимых для познания и интерпретации закономерностей палеогеографического развития земной коры и взаимодействия многообразных природных процессов.

## ЛИТЕРАТУРА

Абельсон Ф. К. Геохимия органических веществ. В кн. «Геохимические исследования». ИЛ, М., 1961.

Абельсон П. Х., Холлинг Т. С., Паркер П. Л. Жирные кислоты в осадочных породах. В кн. «Органическая геохимия». М., 1967.

Алекин О. А. Ионный сток и средний состав речной воды для территории СССР. Тр. ГТИ, вып. 33 (87). Л., 1951.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеониздат, 1953.

Алекин О. А., Моричева Н. П. Стабильность карбонатной системы в природных водах. Тр. III Всес. гидрол. съезда, т. 10. Гидрометеониздат, Л., 1959.

Алекин О. А., Бражникова Л. В. Новые данные по стоку растворенных веществ с территории СССР. Тр. III Всес. гидрол. съезда, т. 10. Гидрометеониздат, Л., 1959.

Алекин О. А., Бражникова Л. В. К изучению стока растворенных веществ с земной поверхности. ДАН СССР, т. 131, № 4, 1960.

Алекин О. А., Моричева Н. П. К изучению состояния микроэлементов карбон. системы природн. вод. ДАН СССР, т. 133, № 4, 1960.

Александров В. Г. Силикатные бактерии, 1953.

Александрова Л. Н. Органо-минеральные соединения и органо-минеральные компоненты в почве. В кн. «Доклады сов. почв. к VII Межд. конгр. в США». АН СССР, 1960.

Александрова Л. Н. Современные представления о природе гумусовых веществ и их органо-минеральных производных. Проб. совет. почвоведения, вып. I. Изд-во АН СССР, 1962.

Альтовский М. Е. Органические вещества и микрофлора подземных вод некоторых районов СССР. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат, М., 1960.

Амшинский Н. Н. Некоторые закономерности распределения аксессуарных элементов в гранитоидах. Изв. АН СССР, сер. геол., 2, 1964.

Антипов-Каратаев И. Н. Вопросы генезиса коллоидно-дисперсных минералов в почвах. Почвоведение, № 3—4, 1942.

Антипов-Каратаев И. Н. Учение о почве как полидисперсной системе и его развитие в СССР за 25 лет (1917—1942). Почвоведение, № 6, 1943.

Антипов-Каратаев И. Н. Некоторые вопросы современной химии почв и исследование почвенных агрегатов. Тр. юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В. В. Докучаева, 1949.

Антипов-Каратаев И. Н. и Кадер Г. М. К вопросу о генезисе глинистых минералов при выветривании первичных минералов. Тр. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, т. VI, 1956.

Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Г. Роль почвенных микроорганизмов в образовании металлогенных компонентов и миграции элементов. Материалы к совещанию по геохимии гипергенеза. Тезисы докладов. Минск, 1964.

Антропова Л. В. Исследование форм нахождения элементов в ореолах рассеяния рудных месторождений. Автореферат диссертации. Л., 1971.

Андрусов Н. И. Современное состояние наших знаний о распределении осадков и организмов в глубинах океанов. Горный журнал, № 9, 1889, ст. 3.

Баас Беккинг Л. Г., Каплан И., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных сред. В кн. «Геохимия литогенеза», 1963.

Бабинец А. Е. О составе поровых растворов из глинистых пород кайнозоя Причерноморской впадины. В кн. «Исследование и использование глин». Отд. Львовского ун-та, 1958.

Базилевич Н. И., Родин Л. Е., Розов Н. Н. Сколько весит живое вещество планеты? Природа, № 1, 1971.

Барешова Н. М., Брагин Ю. Н., Геворкьян В. Х., Гойжевский А. А., Грязнов В. И., Кондрачук В. Ю., Корниенко С. И. Влияние корообразования на Украинском щите на состав осадочных отложений зоны его обрамления. Программа и тезисы докладов IX Всесоюзного литологического совещания. М., 1970.

Бархорн Э. С., Майншайн И. Дж., Шопф Дж. И. Палеобиология докембрийских глинистых сланцев (данные геологии, органической геохимии и палеонтологии в применении к решению проблемы обнаружения древней жизни). В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Бартон П. Б. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре. В сб. «Геохимические исследования». ИЛ, М., 1961.

Батурич Г. Н. Происхождение фосфоритовых конкреций в современных осадках океанских шельфов. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Батурич Г. Н. Глубоководные рудные осадки гидротермального генезиса. В кн. «История Мирового океана». «Наука», 1971.

Безруков П. Л. и др. Некоторые проблемы зональности осадкообразования в Мировом океане. В кн. «Морская геология и динамика берегов». Тр. ОК АН СССР, т. 10, вып. 3, 1962.

Безруков П. Л. и др. Карты донных осадков Мирового океана, АН СССР. М., 1961.

Безруков П. Л., Лисицын А. П. Классификация осадков современных морских водоемов. В кн. «Современные осадки Мирового океана». Изд-во АН СССР. М., 1961.

Безруков П. Л., Мурдмаа И. О. Осадочные формации океанов. В кн. «История Мирового океана». М., «Наука», 1971.

Белоусов В. В. О происхождении азота природных газовых струй. В кн. «Академику В. И. Вернадскому — 50 лет», т. 1, 1936.

Белоусов В. В. Очерки геохимии природных газов. ОНТИ. Л., 1937.

Белоусов В. В. Общая геотектоника. М., 1948.

Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники, изд. 2-е, переработанное. Госгеолтехиздат. М., 1962.

Белов Н. В. Геохимические аккумуляторы. Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, № 7.

Белов Н. В., Лебедев В. И. Об источниках энергии геохимических процессов. Природа, № 5, 1957.

Белякова Е. Е. Миграция металлов в подземных и поверхностных водах Верхнекайрактинского района в Центральном Казахстане. Геохимия, № 21, 1958.

Беляцкий В. В., Матвеева Л. А., Нужденковская Т. С., Рождественская З. С. Разложение минералов органическими кислотами. В кн. «Материалы к совещанию по геохимии гипергенеза». (Тезисы докладов). Ноябрь, 1964. Минск, 1964.

Берг Л. С. Жизнь и почвообразование на докембрийских материках. Природа, № 2, 1944.

Берг Л. С. Почва и водные осадочные породы. Почвоведение, № 9—10, 1945.

- Берг Л. С. О предполагаемой периодичности в образовании осадочных пород. Уч. зап. ЛГУ, сер. географ. наук, вып. 8, 1952.
- Берг Л. С. Географические зоны Советского Союза. М., 1947.
- Берлин Г. С., Звягин Б. Б. Исследование обменной способности глин. В кн. «Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин». Тр. ВСЕГЕИ, 1957.
- Бертин К. К. Осаждение молибдена в бескислородных водах. Тезисы Международного геохимического конгресса. М., 1971.
- Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеолтехиздат. М., 1956.
- Бетехтин А. Г. К статье В. Г. Боголепова «Об активном и пассивном поведении элементов при метасоматозе». Зап. Всес. минер. об-ва, 89, № 4, 1960.
- Билибин Ю. А. Основы геологии россыпей. М.—Л., 1938.
- Блинов Л. К. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. В кн. «Метеорология и гидрология», № 4, 1947.
- Блисковский В. З., Романова Л. В. О концентрации элементов — примесей в фосфоритах. Тезисы докладов I Международного геохимического конгресса. М., 1971.
- Богданов В. В. В кн. «Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на редкие элементы», 1967.
- Боголюбова Л. И., Тимофеев П. П. О постседиментационных изменениях глинистых минералов и органического вещества в торфяниках Колхиды. Литология и полезные ископаемые, № 5, 1969.
- Богомолов Г. В. Основы гидрогеологии. М., 1951.
- Богомолов Г. В. К вопросу о закономерностях распространения подземных вод в пределах Русской платформы. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат. М., 1960.
- Богомолов Г. В., Козлов М. Ф. Некоторые закономерности распределения различных химических типов подземных вод на территории БССР. Тезисы докладов Совещания по изучению геохимических и биогеохимических провинций территории Белорусской ССР. Минск, 1960.
- Богомолов Т. В., Яншина М. С., Плотникова Г. Н., Флорова Л. И. Подземные воды центральной и западной части Русской платформы (палеозой). Изд-во АН БССР. Минск, 1962.
- Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. «Наука», М., 1967.
- Богомолов Г. В. Состав подземных вод и водных вытяжек пород западной части Русской платформы. В кн. «Поровые растворы и методы их изучения». «Наука и техника», Минск, 1968.
- Богомолов Г. В., Лавров А. П., Шаповал Л. И. Особенности зональности подземных вод Припятской впадины. ДАН БССР, т. XV, № 3, 1971.
- Богомолов Г. В. Комплекс гидрогеохимических наблюдений при поисково-разведочных работах на нефть и газ. В кн. «Гидрогеохимические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы». «Наука и техника», Минск, 1971.
- Бор О. О. О структуре атомных ядер. Успехи физ. наук, т. 65, вып. 3, 1958.
- Бордовский О. К. К химии осадков центральной части Тихого океана. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 1960.
- Бордовский О. К. Происхождение и состав углеводов современных морских и океанических осадков. Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов. М., 1971.
- Борисов П. А. О некоторых наблюдениях над выветриванием хлоритовых сланцев из Кривого Рога. Тр. Сибирского об-ва естествоиспытателей, вып. 36, № 1, 1905—1906.
- Бражникова Л. Б. Карта ионного состава стока рек территории СССР. Гидрохим. материалы, 1960.

Брайч О. Температуры образования эвапоритов. В кн. «Проблемы палеоклиматологии». «Мир». М., 1968.

Брёкер У. Геохимия изотопов и реконструкция климатов плейстоцена. Четвертичный период в США. «Мир». М., 1968.

Брей Э. Е., Эвонс В. Д. Углеводороды в нефтематеринских отложениях. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.

Брод И. О., Еременко Н. А. Основы геологии нефти и газа, изд. 3-е. М., 1957.

Бродский А. Л. Современное состояние вопроса о роли простейших в почве. Природа, № 1, 1935.

Бруевич С. В. Элементарный состав воды Мирового океана. Тр. Ин-та океанологии, т. II, АН СССР, 1948.

Брукс Ч. Климаты прошлого. М., 1952.

Буркар Ж. Рельеф океанов и морей. ИЛ. М., 1953.

Бурков Ю. К. Линейные парагенезисы малых элементов в осадочных толщах как индикаторы условий седиментогенеза. В кн. «Физические и химические процессы и фации». «Наука». М., 1968.

Бурков Ю. К., Певзнер В. С. Корреляционный анализ поведения химических компонентов при образовании. Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.

Валяшко М. Г. Геохимические закономерности современного соле-накопления и образование современных соляных отложений на территории СССР. Тр. ВНИИГ, вып. XXIII, 1952.

Валяшко М. Г. Классификационные признаки соляных озер. Тр. ВНИГРИ, вып. 23, 1952.

Валяшко М. Г. Геохимия месторождений калийных солей. В кн. «Вопросы геол. агрономических руд». № 4, АН СССР, 1956.

Вант-Гофф Я. Г. Океанические соляные отложения. Химтеориздат. М.—Л., 1936.

Ваньшин Ю. В., Гудошников В. В. Метод графического изображения химического состава горных пород при выветривании. Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.

Варенцов И. М. К изучению формирования железомарганцевых конкреций и корковидных образований в современных водоемах. Тезисы докладов I Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Изменение нефтей в земной коре. Геологический сборник. II. М., 1953.

Вассоевич Н. Б. Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии. В кн. «Генезис нефти и газа». «Наука». М., 1968.

Вассоевич Н. Б. Источник нефти — биогенное углеродистое вещество. Природа, № 3, 1971.

Вернадский В. И. Биосфера, I—II. М., 1926.

Вернадский В. И. О классификации и химическом составе природных вод. Природа, № 9, 1929.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. М., 1934.

Вернадский В. И. О количественном учете химического атомного состава биосферы. М., 1940а.

Вернадский В. И. Биохимические очерки 1922—1923 гг., 1940б.

Вернадский В. И. О значении радиогеологии для современной геологии. Тр. 17-й сессии Международного геол. конгресса, 1942.

Вернадский В. И. О рассеянии химических элементов. Избр. соч., т. I. М., 1954.

Вернадский В. И. Избр. соч., т. I—V. Изд-во АН СССР, 1954—1960.

Викулова М. Ф. Современное состояние и пути развития методики минералогического изучения глин. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4. Изд-во Львовского ун-та, 1956.

Виноградов А. П., Бойченко Е. А. Разрушение каолина диатомовыми водорослями, ДАН СССР, № 4, 1942.

- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организма моря, ч. 1—3. М., 1935—1944.
- Виноградов А. П. Биохимические провинции. Тр. юбилейной сессии, посвященной столетию со дня рождения В. В. Докучаева. АН СССР, 1949.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. АН СССР, 1950.
- Виноградов А. П. Изотопный состав пород Земли и метеоритов. Атомная энергия, т. 4, вып. 5, 1958.
- Виноградов А. П. Возникновение биосферы. Возникновение жизни на Земле. Тр. Межд. симпозиума. Изд. АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР. М., 1959.
- Виноградов А. П. О происхождении вещества земной коры. Сообщение 1. Геохимия, № 1, 1961.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. «Наука», 1967.
- Воейков А. И. К вопросу о колебании климата. Метеоролог. вестн., СПб, 1902, № 1.
- Виноградов Б. В. Растительные индикаторы и их использование при изучении природных богатств. М., 1964.
- Виноградов Б. В. Особенности формирования химического состава поверхностных вод в различных географических зонах. ДАН СССР, № 2, 1954.
- Воронков П. П. Общие закономерности формирования химического состава поверхностных вод Европейской территории СССР. Гидрохимические материалы, т. XXIV, 1955.
- Выветривание и почвообразование. Тр. Почвенного ин-та АН СССР, т. 34, 1950.
- Галимов Э. М., Гирин Ю. П. Изменение щелочного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций. Геохимия, № 2, 1968.
- Тампльтон Е. И. Прикладная геохронология. «Недра», Л., 1968.
- Таррелс Р. М. Скорости химических реакций при низких температурах и давлениях. В кн. «Геохимические исследования». ИЛ, М., 1961.
- Гармонов И. В. Зональность грунтовых вод европейской части СССР. Тр. лабор. гидрогеол. проблем, т. 3, 1948.
- Гвоздецкий Н. А. Карст, изд. 2-е. М., 1954.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв, 1933.
- Генезис нефти и газа. (Доклады к Всесоюзному совещанию по проблеме происхождения нефти и газа, состоявшемуся в январе 1968 г.). «Недра», М., 1967.
- Геохимические провинции покровных пород БССР. Ред. К. И. Лукашев. Минск, 1969.
- Германов А. И. Кислород подземных вод и его геохимическое значение. Изд-во АН СССР, сер. геол., № 6, 1955.
- Германов А. И., Волков Г. А., Лисицын А. К., Серебренников В. С. Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Геохимия, № 3, 1959.
- Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. «Наука и техника». Минск, 1971.
- Гинзбург И. И. Стадийность процессов выветривания минералов. В сборнике, посвященном памяти А. Е. Ферсмана, АН СССР, 1946.
- Гинзбург И. И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала, ч. II. Геохимия и геология древней коры выветривания. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, 1947.
- Гинзбург И. И. Роль микроорганизмов в выветривании пород и образовании минералов. В кн. «Кора выветривания», вып. 1, АН СССР, 1952а.

Гинзбург И. И. Мезозойские коры и связанные с ними полезные ископаемые на Урале. В кн. «Кора выветривания», вып. 1, АН СССР, 1952б.

Гинзбург И. И., Кабанова Е. С. Содержание кремнезема в природных водах и формы его присутствия. В кн. «Кора выветривания», вып. 3, АН СССР, 1960.

Гинзбург И. И., Наждакова Г. Э. Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы. В кн. «Кора выветривания», вып. 4, АН СССР, 1962.

Тирин Ю. П. Геохимическая стадийность диагенеза. Геохимия, № 12, 1967.

Глаголева М. А. Формы миграции элементов в речных водах. В кн. «К познанию диагенеза осадков», АН СССР, 1959.

Глазовская М. А. Влияние микроорганизмов на процессы выветривания первичных минералов. Изв. АН КазССР, сер. почв., вып. 6, № 86, 1950.

Глазовская М. А. Геохимия ландшафтов и поиски месторождений на южном Урале. Изд-во МГУ, 1960.

Глинка К. Д. Исследования в области процессов выветривания. СПб., 1906.

Глинка К. Д. К вопросу о минералогическом составе почв и методах его исследования. Почвоведение, № 1, 1908.

Глинка К. Д. Почвоведение. М., 1935.

Глины, их минералогия, свойства и практическое значение. Под ред. В. Ф. Чухрова. «Наука», М., 1970.

Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия (перевод с нем.). Химтеоретиздат, 1937.

Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. ОНТИ, 1938.

Голева Г. А. Гидрогеохимические поиски скрытого оруденения. «Недра», М., 1968.

Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. Изд-во АН СССР. М., 1963.

Грамберг И. С. Основные направления диагенетического преобразования поровых вод и поглощенного комплекса морских глинистых отложений. В кн. «Физические и химические процессы и фации». «Наука», М., 1968.

Грим Р. Е. Минералогия глин (перевод с англ.). М., 1956.

Григорян С. В., Янишевский Е. М. Эндогенные геохимические ореолы рудных месторождений. «Недра», М., 1968.

Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М., 1966.

Губкин И. М. Учение о нефти. М., 1931.

Гурьянова А. П. Основные черты распределения кислорода и щелочности в воде атлантического происхождения арктических морей. Тр. Арктического и Антарктического научно-исслед. ин-та, 218, 1960.

Дацко В. Г. Вынос биогенных веществ реками и его значение для продуктивности водоемов на примере некоторых морей СССР. Тр. III Всес. гидрол. съезда, т. 10. Гидрометеоиздат, 1959.

Дафф П., Халлам А., Уолтол Э. Цикличность осадконакопления. «Мир», М., 1971.

Девис С., Уист Р. Д. Гидрогеология (перевод с англ. В. А. Иванова). «Мир», М., 1970.

Дегенс Э. Поведение кремнезема в диагенезе. В кн. «Геохимия литогенеза». ИЛ, М., 1963.

Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований, 1967.

Дегенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.

Дегенс Э. Т., Чилингар Дж. В., Пиерс У. Л. Об образовании нефти внутри карбонатных конкреций в миоценовых пресноводных отложениях. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.

Дзенс-Литовский А. И. Карст в галоидных горных породах и соляные пещеры. Тезисы докладов карстовой конференции, 1947.

Дзенс-Литовский А. И. Подземные воды и рассолы озерных соляных месторождений. Тр. лабор. гидрогеол. проблем АН СССР, т. IX, 1950.

Дзенс-Литовский А. И. Соляные озера аридной зоны земного шара. Тр. лабор. озероведения АН СССР, т. X, 1960.

Дзенс-Литовский А. И. Соляной карст СССР. «Недра». Л., 1966.  
Добровольский В. В. География и палеогеография коры выветривания СССР. «Мысль». М., 1969.

Добровольский В. В. К минералогии гипергенеза четвертичных отложений. Бюл. Москов. об-ва испыт. природы, сер. геол., № 32, № 3, 1957.

Добровольская И. А., Лукашев К. И., Шкодина Л. П. Микроэлементы в поглощенном комплексе глинистых фракций покровных отложений Белоруссии. Материалы IX Пленума Всесоюзн. комиссии по изуч. и исполъз. глин. «Наука и техника». Минск, 1971.

Додатко А. Д. Древняя кора выветривания ультраосновных пород среднего Приднепровья и ее никеленосность. Автореферат диссертации. Львов, 1966.

Доктуровский В. С. Торфяные болота, изд. 2-е М.—Л., 1935.

Докучаев В. В. О зональности в минеральном царстве. 1899.

Докучаев В. В. К учению о зонах природы. Горизонтальные и вертикальные почвенные зоны, 1899. Изб. соч., т. 3. Изд-во АН СССР. М., 1949.

Дорофеев П. И. О флоре горизонта пестрых глин у дер. Дошкевичи на юге Белоруссии. ДАН БССР, т. XI, № 12, 1967.

Дорфман М. Д., Буссен Н. В., Дудкин О. Б. Некоторые данные по избирательному растворению минералов. Тр. минералогического музея АН СССР, вып. 9, 1959.

Дрозд В. В. О карстовых явлениях в Белоруссии. Изд-во Всес. геогр. об-ва, т. 96, в. 1, 1964.

Дроздова Т. В. Аминокислоты в органических остатках осадочных пород. Тр. биогеохимической лаборатории, т. XII 1968.

Дроздова Т. В. Органическое вещество, как показатель некоторых геохимических процессов в осадочных отложениях. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Дуров С. А. Связь между поверхностными сульфатными водами и глубинными щелочными водами. ДАН СССР, № 4, 1951.

Еленкин А. А. Сине-зеленые водоросли СССР. АН СССР, 1936.

Ермоленко Н. Ф. Микроэлементы и коллоиды почв. Минск, 1960.

Желиговская Н. Н., Черняев И. И. В кн. «Химия комплексных соединений». «Высшая школа». М., 1966.

Жемчужников Ю. А. Общая геология каустобиолитов. М., 1935.

Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей, изд. 2-е. М., 1948.

Жуховицкая А. Л., Лукашев К. И., Хомич А. А. Геохимические особенности современного карбонатообразования в озерных водоемах северной Белоруссии. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.

Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию, АН СССР, 1944.

Зайцев И. К. Вопросы изучения карста СССР. Госгеолиздат. М., 1940.

Занин Ю. Н., Козлова Л. Ф., Замирайлова А. Г. Бор в фосфоритах. Геохимия, № 11, 1971.

Зарицкий П. В. Об интенсивности диагенетического перераспределения вещества (на примере карбонатных конкреций угленосных толщ). Литология и полезные ископаемые, № 2, 1968.

Захарченко А. И. Минералообразующие растворы и генезис кварцевых жил. Материалы ВСЕГЕИ, вып. 6. Госгеолтехиздат. М., 1955.

Зверев В. П. О гидрогеохимии части баланса территории СССР. ДАН СССР, т. 198, № 1.

Земятченский П. А. Выветривание полевых шпатов в связи с почвообразованием. Тр. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, АН СССР, вып. 1, 1933.

Земятченский П. А. Глины СССР. М.—Л., 1935.

Земятченский П. А. К вопросу о зависимости характера выветривания минералов от климатических условий. М., 1939.

Зерчанинов И. К. Об использовании гидрогенетических критериев при проведении поисковых и разведочных работ на нефть и газ. В кн. «Гидрогенетические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы». «Наука и техника». Минск, 1971.

Евстигнеев В. Б. Фотосинтез. Будущее науки. «Знание», 1970.

Емельянов Е. М., Лисицын А. П., Кошелев Б. А. Распределение и состав карбонатов в верхнем слое донных осадков Атлантического океана. ДАН СССР, т. 196, № 1, 1971.

Иванов В. В., Овчинников А. М., Яроцкий Л. А. Основные закономерности образования и распределения минеральных вод СССР. Проблемы гидрогеологии, доклады к собранию Международной ассоциации гидрогеологов. Госгеолтехиздат. М., 1960.

Иванов А. А., Левицкий Ю. Ф. Геология галогенных отложений (формаций) СССР. Гостехиздат. М., 1960.

Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. ДАН СССР, т. 45, № 3, 1944.

Игнатович Н. К. Зональность, формирование и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, сб. 13, 1959.

Имшеницкий А. А. Изменчивость и селекция микроорганизмов. Природа, № 5, 1954.

Исаченко Б. Л. Геологическая деятельность микробов. Природа, № 8, 1950.

Иткина Е. С. Методика определения окислительно-восстановительного потенциала в породах. Тр. Ин-та нефти АН СССР, т. 2, 1952.

Кабанова Е. С. Изучение процессов окремнения пород силикатно-никелевых руд. Автореф. канд. дисс. М., 1953.

Калесник С. В. Общее земледевие, 1955.

Каменский Г. Н. Зональность грунтовых вод и почвенно-географические зоны. Тр. лабор. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского, т. 6. Изд-во АН СССР. М., 1949.

Каменский Г. Н. Гидрохимическая зональность в распределении подземных вод. Тр. МГРИ, т. XXVI. Госгеолтехиздат, 1954.

Каплан М. Е. Критерии, используемые при выделении зон катагенеза в терригенных отложениях. Изд-во АН СССР, серия геологическая, № 11, 1970.

Казанский Ю. П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. «Наука», 1969.

Капустинский А. Ф. Геосферы и химические свойства атомов. Геохимия, № 1, 1956.

Карбонатные породы, т. I, II. Под ред. Дж. Чилингара, Г. Бисселла и Р. Фэйрбриджа. «Мир». М., 1970.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. «Недра». М., 1969.  
Карцев А. А., Вагин С. Б., Яворчук И. В., Уварова Т. И. О возможностях количественной оценки перспектив нефтегазоносностей по гидрогенетическим и палеогидрогенетическим показателям. В кн. «Гидрогенетические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы». «Наука и техника». Минск, 1971.

Катченков С. М., Дергачева Л. П., Флегонтова Е. И. Микроэлементы — индикаторы условий осадконакопления. Междун. геохим. конгресс. Тезисы докладов. М., 1971.

Катченков С. М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Тр. Всес. нефт. научн.-исслед. геологоразв. ин-та вып. 143, 1959.

Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. «Недра». Л., 1964.

Катченков С. М. Среднее содержание некоторых малых химических элементов в главных типах осадочных пород. Химия земной коры, т. 11. «Наука». М., 1964.

Каширцева М. Ф. Методы изучения эпигенетических изменений в рыхлых осадочных породах. «Недра». М., 1970.

Кац Н. Я. Болота и торфяники. М., 1941.

Келлер У. Д. Основы химического выветривания. В кн. «Геохимия литогенеза». М., 1963.

Келлер Б. М., Лаврушин Ю. А. Великие оледенения в истории Земли. М., «Знание», 1970.

Кизильштейн Л. Я., Минаева Л. Г. Аминокислоты в органическом веществе и сульфидах железа ископаемых углей. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Клубова Т. Т. Минералогическое и экспериментальное изучение устойчивости глинистых минералов в различных типах осадочных пород. В кн. «Физические и химические процессы и фации». «Наука». М., 1968.

Книпович Н. М. Гидрогеология морей и солоноватых вод. М.—Л., 1938.

Ковалев В. А. К химической характеристике торфов по составу зольной части. ДАН БССР, т. X, № 7, 1966.

Ковалев В. А., Генералова В. А. О взаимодействии гуминовых и фульвокислот торфяных почв с железом. Почвоведение, № 9, 1966.

Ковалев В. А., Бенсман В. Р. Болотные отложения. В кн. «Геохимические провинции покровных отложений БССР». «Наука и техника». Минск, 1968.

Ковалев В. А., Генералова В. А. Взаимодействие гумусовых кислот с элементами-гидролизатами. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.

Коваленко Л. Н. Фосфоритовые конкреции Приднестровья Украины. Конкреции и конкреционный анализ. Материалы первого семинара по изучению конкреций комиссии по осадочным породам при ОНЗ АН СССР и Отдела литологии ВСЕТЕИ. Л., 1970.

Ковальский В. В. Биогеохимические провинции в СССР и методы их изучения. Тр. биогеохимической лаборатории, т. XI, АН БССР, 1960.

Ковальский В. В., Петрунина Н. С. Геохимическая экология и эволюционная изменчивость растений. В кн. «Проблемы геохимии». «Наука». М., 1965.

Ковальский В. В. (с соавторами). Тр. биогеохимической лаборатории. «Наука». М., 1968.

Ковальский В. В. Регионы биосферы — основа биогеохимического районирования. В сб. «Биосфера и ее ресурсы». «Наука». М., 1971.

Ковалевский А. Л. О биогеохимических параметрах растений и некоторых особенностях изучения их. В кн. «Биогеохимия растений», 1969.

Ковалевский А. Л. Основные закономерности формирования химического состава растений. В кн. «Биогеохимия растений», 1969.

- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, 1946, 1967.
- Ковда В. А. Геохимия пустынь СССР. Доклад на V Международном конгрессе почвоведов, 1954.
- Ковда В. А. Минеральный состав растений в почвообразование. Почвоведение, № 1, 1956.
- Ковда В. А., Якушевская И. В., Тюрюканова А. Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. МГУ, 1959.
- Ковда В. А., Розанов Б. Г., Самойлова Е. М. Почвенная карта мира. Природа, № 12, 1968.
- Ковда В. А. Современное учение о биосфере. Ж. общ. биол., № 1, 1969.
- Ковда В. А. Биосфера и человечество. В кн. «Биосфера и ее ресурсы». «Наука», М., 1971.
- Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.
- Козлов М. Ф. Минеральные воды БССР и перспективы использования их в санитарно-курортном деле. В кн. «Физиотерапия и курортология». Медгиз, 1952.
- Колотов Б. А., Рубейкин В. З., Эленбоген А. И. О закономерностях миграции элементов в водах горных гумидных районов в связи с комплексообразованием. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.
- Комов И. Л. Соотношение аксессуарных элементов в гранитоидах. Изв. АН СССР, сер. геол., 6, 1968.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы. АН СССР, 1963.
- Конторович А. Э. Закономерности накопления и распределения органического вещества в древних осадочных толщах (на примере мезозойских отложений Сибири). Тезисы докладов МГУ, 1970.
- Конюхов И. А., Ларина О. Г., Остапенко Г. А. Опыт изучения обменной способности глинистых отложений как показателя геохимических условий осадкообразования. Нефтегазовая геохимия и геофизика, № 6, 1969.
- Копченова Е. В., Карюкина В. Н. Определение величин рН суспензии минералов и значение этого показателя при минералогических исследованиях. «Современные методы минералогического исследования», «Недра», М., 1969.
- Кордэ Н. В. Об условиях образования известковых отложений озер и болот. Тр. Ин-та леса АН СССР, 37, 1958.
- Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геохимии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1947.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн. «Основные проблемы и учение о магматогенных рудных месторождениях». АН СССР, 1953.
- Корценштейн В. Н. Методика гидрогенетических исследований нефтегазоносности районов. Гостехопиздат, М., 1963.
- К познанию диагенеза осадков. Сборник АН СССР. М., 1959.
- Костов И. Минералогия. «Мир», М., 1971.
- Красильников Н. А. Роль микроорганизмов в выветривании горных пород. Микробиология, т. XVIII, вып. 4, 1949.
- Красимов В. А. Палеоэкосистемы. Изв. АН СССР, сер. геол., № 4, 1970.
- Краускопф К. Б. Осадочные месторождения редких металлов. В кн. «Проблемы рудных месторождений и редких металлов». ИЛ. М., 1959.
- Краускопф К. Б. Разделение марганца и железа в осадочном процессе. В кн. «Геохимия литогенеза». М., 1963.
- Краускопф К. Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования. В кн. «Геохимия литогенеза», МЛ. М., 1963.
- Крашенинников Г. Ф. Фации, генетические типы и формации. Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 1962.

- Крайнов С. Р., Петрова Н. Г., Батуриная И. В. Соляные озера Восточного Памира — концентраторы редких элементов. ДАН СССР, т. 198, № 4, 1971.
- Криштофович А. Н. Эволюция растительного покрова в геохимическом прошлом и ее основные факторы. Мат. по ист. флоры и растительности СССР, вып. II, 1946.
- Криштофович А. Н. Палеоботаника, 1941.
- Кротов Б. П. Дифференциация элементов во времени при выветривании и закономерности распределения осадочных рудных месторождений. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1953.
- Кротова В. А. Гидрогеологические критерии нефтегазоносности. Труды ВНИТРИ, вып. 147. М., 1960.
- Крюков П. А., Манихин В. И., Номикос Л. И. О взаимосвязи состава горных растворов и вмещающих пород. В кн. «Поровые растворы и методы их изучения». «Наука и техника». Минск, 1968.
- Кудрявцев Н. А. Нефть — абиогенна. Природа, № 3, 1971.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. Изв. АН СССР. М., 1952.
- Кузнецов С. И. Основные пути образования осадков карбонатов кальция в пресных водоемах и роль микроорганизмов в этом процессе. Тр. Ин-та микробиологии. АН СССР, вып. 5, 1958.
- Кузнецов С. И., Ляликова Н. Н., Иванова М. В. Роль тионовых бактерий в выветривании горных пород и сульфидных руд. Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 1958.
- Кузнецов С. И. Геологическая деятельность микроорганизмов в связи с круговоротом серы. Достижения советской микробиологии. АН СССР, 1959.
- Куковский Е. Г. О минералогических превращениях в коре выветривания кристаллических пород юга Украинского кристаллического массива. В кн. «Кора выветривания», вып. 5, 1962.
- Куковский Е. Г. Закономерности в структурных превращениях минералов при выветривании. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.
- Кухаренко А. Минералогия россыпей. М., 1961.
- Лаврухина А. К. Радиоактивные изотопы в земной коре. Хим. наука и промышленность, № 4, 1959а.
- Лаврухина А. К. Роль ядерных процессов в образовании химических элементов. Успехи химии, № 11, 1959б.
- Лазаренко А. А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны. (На примере Днепра, Десны и Оки). «Наука». М., 1964.
- Лазаренко Е. К. О гидрослюдах глинистых образований. Сборник Львовского геол. об-ва, № 3, 1949.
- Лазаренко Е. К. Некоторые вопросы изучения глинистых минералов глин. В кн. «Исследование и использование глин». Изд-во Львовского ун-та, 1958.
- Лазаренко Е. К. Курс минералогии, изд. 2-е. М., 1971.
- Лапутъ В. А. Геохимическая характеристика палеозойских отложений Припятской впадины. «Недра». М., 1970.
- Ларина О. Т., Подгорная Т. А. Результаты изучения состава поглощенного комплекса глинистых пород морских и континентальных отложений. Вестник МГУ, сер. геол., № 4, 1966.
- Ларионов А. К., Приклонский В. А., Ананьев В. П. Лесовые породы и их строительные свойства, 1959.
- Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.
- Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. АН СССР, 1936.
- Лебедев Б. А. Использование малых химических элементов для изучения условий образования юрских и нижнемеловых отложений северо-

запада Западно-Сибирской низменности и востока Прикаспийской впадины. Автореферат диссертации. Л., 1967.

Лебедев Б. А. Распределение малых химических элементов в юрских и нижнемеловых отложениях северо-запада Западно-Сибирской низменности. Тр. Всес. нефт. и. геологоразвед. ин-та, вып. 279, 1969.

Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. М., 1957.

Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Успехи петрографии в России. Изд-во Геолкома, 1923.

Леворсен А. Геология нефти и газа. «Мир». М., 1970.

Левых Н. Н., Махнач А. С. Зональность древних кор выветривания БССР (по глинистым минералам). Материалы IX Пленума Всесоюз. комиссии по изуч. и исполъз. глин. «Наука и техника». Минск, 1971.

Леонтьев О. К. Дно океана. «Мысль». М., 1968.

Лисицын А. К. Метод определения Eh и pH химического равновесия водного раствора с горными породами и минералами. Геохимия, № 8, 1967.

Лисицын А. П. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. Тр. Океанографической комиссии АН СССР, 3, 1958.

Лисицын А. П., Живаго А. В. Рельеф дна и осадки южной части Индийского океана. Изв. АН СССР, сер. геогр., № 2, 3, 1958.

Лисицын Н. А. К методике геохимического изучения кор выветривания. Литология и полезные ископаемые, № 1, 1966.

Лисицын Н. А. Закономерности распределения и вынос химических элементов при формировании кор выветривания основных пород. Автореферат диссертации. М., 1969.

Личков Б. Л. О ритме изменений земной поверхности в ходе геологического времени. Природа, № 4, 1941.

Ломашов И. П., Лосев Б. И. Германий в ископаемых углях. Изд-во АН СССР. М., 1962.

Лондон Э. Е. Гидрогеохимические показатели нефтегазоносности и условия их применения для решения поисковых задач. В кн. «Гидрогеохимические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы». «Наука и техника». Минск, 1971.

Лукашев К. И. К вопросу о геохимической характеристике типов коры выветривания на территории СССР. Природа, № 10, 1938.

Лукашев К. И. Элементы генетического грунтоведения. Изд-во ЛГУ, 1938а.

Лукашев К. И. Область вечной мерзлоты как особая физико-географическая и строительная область, 1938б.

Лукашев К. И. К вопросу о географической зональности геохимических процессов в коры выветривания. Изв. Всес. геогр. об-ва, № 6, 1956.

Лукашев К. И. Основы литологии и геохимии коры выветривания. Минск, 1958.

Лукашев К. И. Основные вопросы геологии и палеогеографии антропогена. Минск, 1959.

Лукашев К. И. Генетические типы и фации антропогеновых отложений. Минск, 1960.

Лукашев К. И. Проблема лессов в свете современных представлений, 1961.

Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Изд-во АН БССР. Минск, 1963.

Лукашев К. И. Зональные геохимические типы коры выветривания на территории СССР, 1966.

Лукашев К. И. Геохимия четвертичного периода. «Высшая школа». Минск, 1971.

Лукашев К. И., Астапова С. Д. Геохимия моренного литогенеза. Минск, 1971.

Лукашев К. И., Гузовский Л. А. К вопросу о геохимической классификации кор выветривания. ДАН СССР, т. 185, № 2, 1969.

Лукашев К. И., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А. Карбонатно-кальциевые равновесия в озерном литогенезе гумидной зоны. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Лукашев К. И., Ковалев В. А. Некоторые особенности минерало-геохимической системы железа в современных торфяниках. ДАН СССР, т. 187, № 6, 1969.

Лукашев К. И., Ковалев В. А., Жуховицкая А. Л., Хомич А. А., Генералова В. А. Геохимия озерно-болотного литогенеза. Минск, 1971.

Лукашев К. И., Лукашев В. К. Геохимия ландшафта. «Высшая школа». Минск, 1972.

Лукашев К. И., Маркова А. П., Жуховицкая А. Л. Химический состав рассолов девонских отложений Стреличевской площади (скв. Р-1). ДАН БССР, т. 4, № 12, 1960.

Лукашев К. И., Петухова Н. Н. Химические элементы в почвах. «Наука и техника». Минск, 1970.

Лукашев К. И., Хомич А. А., Жуховицкая А. Л., Замяткина А. А. К геохимии железа в озерных водоемах Белоруссии с устойчивой окислительной средой. ДАН БССР, т. XII, № 7, 1968.

Лукашев В. К. Палеогеохимические исследования озерно-болотных осадков верхнего плейстоцена на примере Половецко-Купанского болотного массива. Весті АН БССР, сер. хіміч. навук, № 1, 1967.

Лукашев В. К. Геохимия четвертичного литогенеза. «Наука и техника». Минск, 1970.

Лукашев В. К. Геохимические индикаторы ледниковых и межледниковых отложений. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Магницкий В. А. Основы физики Земли, 1953.

Магницкий В. А. О физическом состоянии вещества в глубоких областях земного шара. Тр. Геол. ин-та АН СССР, 26, 1955

Мазарович А. Н. О ритме в истории Земли. Бюлл. МОИП, вып. 5—6, 1940.

Макаренко Ф. А. Термальные воды СССР как источник тепловой энергии. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат. М., 1960.

Макаренко Ф. А., Зверев В. П. Подземный химический сток на территории СССР. Литология полезных ископаемых, № 6, 1970.

Макеев З. А. Карст и вопросы подземного стока. Тезисы докладов карстовой конференции, 1947.

Максимович Г. А. Химическая география вод, суши. Географгиз, 1953.

Максимович Г. А. Генетические типы карстовых образований. ДАН СССР, т. 90, № 6, 1953.

Максимович Г. А. Районирование карста СССР. Доклады IV Всесоюзного совещания по физико-географ. и экономико-географ. районированию. Пермь, 1958.

Максимович Г. А. Основы карстоведения, т. 1, Пермское книжное издательство. Пермь, 1963.

Малюга Д. П. Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. М., 1963.

Малывкин С. Ф. К вопросу о генезисе месторождений бокситов в СССР. В кн. «Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия». Изд-во АН СССР, М.—Л., 1937.

Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., 1964.

Манская С. М., Кодица Л. А., Генералова В. Н. Ароматические соединения, их роль в геохимических процессах. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Манькин С. С. Пыльца верхнеплиоценовых и неогеновых отложений Белоруссии и ее стратиграфическое значение. Палеонтология и стратиграфия БССР, сб. V. Минск, 1966.

Марков К. К. Палеогеография, изд. 2-е (в двух частях). М., 1956.

Марков К. К. Палеогеография. М., 1960.

Маслов В. П. Известковые водоросли как указатели условий образования осадков. Советская геология, № 12, 1959.

Матвеева Л. А. О роли температурного фактора при выветривании минералов. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.

Матвеева Л. И. Поровые воды осадочных пород Припятской впадины. Автореферат диссертации. Минск, 1971.

Матсон С. Почвенные коллоиды. М., 1938.

Махнач А. С., Бурдон В. Е. Геохимические особенности девонских отложений Белоруссии. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Мейсон Б. Основы геохимии. «Недра». М., 1971.

Менард Г. У. Геология дна Тихого океана. «Мир». М., 1966.

Методическое руководство по изучению и оценке месторождений угля на германий и другие редкие элементы. Под общ. редакцией Ф. Я. Сапрыкина и В. В. Богданова. «Недра». М., 1967.

Меро Дж. Минеральные богатства океана (перевод с англ. И. М. Воренцова). «Прогресс». М., 1969.

Мигдисов А. А. Геохимия титана в гумидном бассейне осадко-накопления. Химия земной коры, т. 1. Изд-во АН СССР. М., 1963.

Милло Ж. Геология глин. «Недра». Л., 1968.

Мишустин Е. Н. Микробактерии, разлагающие целлюлозу. Микробиология, т. XVIII, вып. 3, 1948.

Муратов В. Н. Геология каустобиолитов. «Высшая школа». М., 1970.

Мэр Б. И. Терпеноиды, жирные кислоты и спирты — исходные материалы для нефтяных углеводородов. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.

Набоко С. И. Вулканические эксгальции и продукты их реакций. Тр. лабор. вулканологии АН СССР, вып. 16, 1959.

Несветайлова И. Г. Ботанические показатели полезных ископаемых. Геобот. методы при гидрогеологических работах. Тр. ВСЕГИНГЕО, вып. 20, М., 1962.

Нестеров И. И. Тайны рождения нефти. Серия наук о Земле. «Знание». М., 1969.

Нейштадт М. И. История лессов и палеогеография СССР в голоцене. Изд-во АН СССР. М., 1957.

Нейштадт М. И. Торф. «Голоцен», «Наука», 1969.

Номикос Л. И., Крюков П. А. Горные растворы осадочных отложений района Кавказских минеральных вод и некоторые вопросы формирования подземных вод. В кн. «Поровые растворы и методы их изучения». «Наука и техника». Минск, 1968.

Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава. В кн. «Проблемы общей и региональной геологии». «Наука». Новосибирск, 1971.

Носов Г. И. Опыт моделирования эпигенетических воздействий на глинистые минералы. В кн. «Исслед. и использ. глин и глинист. минералов». «Наука». Алма-Ата, 1970.

Носов Г. И., Владарская В. Р. Соотношение и минералы орг. в-ва в нефтематеринских отложениях южного борта Азово-Кубанского прогиба. Литология и полезные ископаемые, № 2, 1964.

Носов Г. И., Владарская В. Р. Генетические связи нефтегазоспособности Предкавказья и Закавказья с минералогическими типами глинистых пород, № 3, 1968.

- Овчинников А. М. Общая гидрогеология. М., 1955.
- Омельянский В. Н. Основы микробиологии. М., 1941.
- Опарин А. И. Возникновение жизни на Земле. М., АН СССР, 1957.
- Опарин А. И. Биология грядущего. В кн. «Будущее науки», «Знание», 1970.
- Опарин А. И., Фесенков В. Г. Жизнь во Вселенной. М., 1956.
- Остроумов Э. А. О формах соединения серы в донных отложениях Марианской впадины. ДАН СССР, т. 126, № 2, 1959.
- Панов Д. Г. Происхождение материков и океанов. Географгиз, 1961.
- Павлов А. Н., Шемякин В. Н. Опыт геохимической классификации природных вод. Геохимия, № 12, 1967.
- Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. «Мир». М., 1971.
- Пейве Я. В. Биохимия почв. 1961.
- Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географгиз, 1961.
- Перельман А. И., Батулин С. Г. Миграционные ряды элементов в коре выветривания. В кн. «Кора выветривания», вып. 4, АН СССР, 1962.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. «Недра». М., 1965.
- Перозо Г. Н. Вторичные изменения мезозойских отложений центральной и юго-восточной частей Западно-Сибирской низменности. В кн. «Постседиментационные преобразования осадочных пород Сибири». «Наука». М., 1967.
- Петриченко О. И., Сливко Е. П. Физико-химические условия формирования галогенных образований Украины по данным изучения включений в галите. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.
- Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. «Наука». М., 1967.
- Пидопличко А. А. Торфяные месторождения Белоруссии. Минск, 1961.
- Пилор И., Рёслер Х. И., Мюллер П. К проблеме геохимической эволюции морской воды и морских осадков в фанерозое на основе исследований изотопов S, O и C. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.
- Поваренных А. С. К вопросу о природе растворимости минералов. Зап. Всес. минер. об-ва, т. 7, № 2, 1958.
- Поваренных А. С. О влиянии структуры минералов на их растворимость. Зап. Киргизск. отд. Всес. минер. об-ва, вып. I, 1959.
- Поваренных А. С. Кристалло-химическая классификация минеральных видов. «Навукова думка». Киев, 1966.
- Погребной В. Т. Строение, состав и условия формирования коры выветривания гранитоидов восточного Приазовья. Автореферат диссертации. Киев, 1970.
- Полынов Б. Б. Процессы засоления и рассоления и солевой профиль почв. Тр. Комиссии по ирригации, вып. I, 1933.
- Полынов Б. Б. К вопросу о роли элементов биосферы в эволюции организмов. Почвоведение, № 10, 1948.
- Полынов Б. Б. Почвы областей Союза ССР со средиземноморским и влажным субтропическим климатом. В кн. «Почвы советских субтропиков», 1936.
- Полынов Б. Б. Геохимические ландшафты. В кн. «Географические работы». М., 1952.
- Полынов Б. Б. Учение о ландшафтах. Вопросы географии, 33, М., 1953.
- Полынов Б. Б. О геологической роли организмов. В кн. «Вопросы географии», 33, 1953.
- Пономарева В. В. О реакциях взаимодействия с гидроокисями оснований. Почвоведение, № 11, 1949.

Пономарева В. В. Теория подзолообразовательных процессов. «Наука», 1964.

Поровые растворы и методы их изучения. Краткое содержание докладов на симпозиуме. Минск, 1966.

Прасолов Л. И. География и площадь распространения типов почв. Почвоведение, № 3—4, 1945.

Природные газы, № 2, 3, 10, 1931—1935.

Природные газы СССР. Под ред. В. Д. Голубятникова и В. И. Рейнике. Проблемы химии моря. Тр. Ин-та океанологии АН СССР, 33, 1959.

Прохоров В. Г. Пирит. Красноярск, 1970.

Прошляков Б. К. Некоторые особенности распределения химических элементов в нефтесодержащих карбонатных породах. Тр. Моск. ин-та нефтехим. и газов. пром., вып. 25, 1959.

Прошляков Б. К., Т. И. Гальякова. Стадийность вторичных изменений кварца в осадочных породах. Литология и полезные ископаемые, № 5, 1971.

Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. Проблемы советской геологии, т. 1, № 1, 1933.

Пустовалов Л. В. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. Проблемы советской геологии, т. 1, 1938.

Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, ч. I, II, 1940.

Пустовалов Л. В., Соколова Е. И. Методы определения pH и Eh. Госгеолтехиздат, 1957.

Раковский В. Е. Общая химическая технология торфа. М.—Л., 1949.

Ратеев М. А. Глинистые минералы в донных осадках современных водоемов. В кн. «Образование осадков в современных водоемах». АН СССР, 1954.

Ратеев М. А. Распределение глинистых минералов в верхнеживетских и нижнешигровских отложениях Русской платформы. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3 и 4-я. Изд-во Львовского университета, 1956.

Ратеев М. А. Глинистые минералы и их фациальная приуроченность в водоемах гумидных зон. В кн. «Исследование и использование глин». Изд-во Львовского университета, 1958.

Ребиндер П. А. и сотрудники. Исследования в области поверхностных явлений. М., 1936.

Робинсон У. Э., Камминэ Дж. Дж. и Диннин Дж. У. Изменение с глубиной содержания и состава алканов в горючих сланцах свиты Грин-Ривер. В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Роде А. А. К вопросу о рыхлых наносах как продуктах выветривания. Проблемы современного почвоведения, № 7, 1938.

Роджерс Ш. Гелиносные природные газы. ОНТИ. Л., 1935.

Рождественская З. С. Разложение минералов органическими кислотами. Сборник экспер. исслед. по разложению минералов органическими кислотами. «Наука», М., 1968.

Розенберг Л. А. Физико-химические условия бактериального осаждения кальция. Микробиология, т. XIX, вып. 5, 1950.

Ромм И. И. Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова. В кн. «К познанию современных аналогов нефтеносных фаций». Тостоптехиздат. М.—Л., 1950.

Ронов А. В., Магдисов А. А. Соотношение кларковых и рудных концентраций алюминия в осадочном цикле. Геохимические циклы. Доклады советских геологов на XXI сессии Международного геологического конгресса. Гостехиздат, 1960.

Ронов А. Б. Эволюции состава осадочных пород и геохимических процессов в истории Земли. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Рубенчик Л. И. Микроорганизмы и микробиальные процессы в соленых водоемах УССР. Изд-во АН УССР, 1948.

Рухин Л. Б. Основы литологии. М., 1953.

Рухин Л. Б. Основы литологии, изд. 2-е. Гостоптехиздат, 1961.

+ Рухин Л. Б. Климаты прошлого. Изд. ВТО, вып. 2, 1955.

Рыжиков Д. В. О выветривании известняков. Тр. Горно-геол. ин-та, Уральский филиал АН СССР, вып. 42, 1959.

Самойлов Я. В. Очередные работы в области изучения осадочных пород. Тр. Ин-та кристалл. минералогии и петрографии, вып. 3, М., 1923.

Самойлов Я. В. Биолиты. М., 1929.

Савченко В. П. Об образовании свободного водорода в земной коре, обусловленном восстановительным действием продуктов радиоактивного превращения изотопов. Геохимия, № 1, 1958.

Сапропели и их использование. (По материалам конференции по сапропелям, 1956). Изд-во АН БССР, 1958.

Саркисян С. Г., Котельников Д. Д. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1971.

Сапрыкин Ф. Я., Богданов В. В., Кулачкова А. Ф., Луи Н. И., Монахов Н. Я., Свентиховская А. Н. Некоторые вопросы генезиса редкометалльного оруднения углей. Материалы по геологии и петрографии Института АН СССР. «Недра». Л., 1968.

Сафонова О. Ф. Об использовании состава поглощенного комплекса катионов для восстановления геохимической обстановки периода образования кор выветривания. Геохимия, № 1, 1971.

Сауков А. А., Перельман А. И. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Зап. Всес. минер. об-ва, № 2, 1957.

Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. МГУ, 1963.

Сафронов Н. И. Основы геохимических методов поисков рудных месторождений. «Недра». Л., 1971.

Свейн Ф. М. и Венгерис Т. Распределение флавиноидов и некоторых других гетероциклических соединений в озерных осадках. В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Свейн Ф. М. Геохимия некоторых четвертичных озерных отложений в Северной Америке. Четвертичный период в США, т. 1, «Мир», 1968.

Седлецкий И. Д. Коллоидно-дисперсная минералогия. Изд-во АН СССР, 1945.

Седлецкий В. И., Мельникова Е. М. Типоморфные особенности карбонатов на различных стадиях галогенеза. Литология и полезные ископаемые, № 1, 1970.

Сигов А. П. Металлогенический гипергенез. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.

Сидоренко А. В. Обезвоживание минералов в пустыне. Природа, № 12, 1952.

Сидоренко А. В. Эоловая дифференциация вещества в пустыне. Изв. АН СССР, № 3, 1956.

Сидоренко А. В. Известковые пустынные коры Египта. ДАН СССР, т. 128, № 4, 1959.

Сидоренко А. В., Сидоренко С. А. Об углеродном дыхании докембрийских графитосодержащих толщ. ДАН СССР, т. 192, № 1, 1970.

Сидоренко А. В., Лукашев К. И. Некоторые вопросы геохимии зоны гипергенеза. Советская геология, № 1, 1971.

Сидоренко А. В., Теняков В. А., Розен О. М., Борщевский Ю. А., Сидоренко С. А. Основные черты геохимии гипергенеза раннего докембрия. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Сидоренко А. В., Сидоренко С. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы. Советская геология, № 5, 1971.

Силвермэн С. Р. Миграция и сегрегация нефти и газа. В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Силвермэн С. Р. Исследование происхождения нефти и механизма ее эволюции с помощью анализа изотопного состава углерода. В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Силин—Бекчурин А. И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. Тр. лабор. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Савваренского, АН СССР, т. 4, 1949.

Синицын В. М. Введение в палеоклиматологию. «Недра», Л., 1967.

Сливко Е. П., Петриченко О. И. Акцессорные: литий, рубидий и цезий в соленосных отложениях Украины. «Наукова думка», Киев, 1967.

Смит Х. М. Некоторые важные данные о составе нефти. В кн. «Органическая геохимия». «Недра», М., 1967.

Смирнов А. А. О природе  $\text{CO}_2$  углекислых подземных вод. Советская геология, № 44, 1955.

Смирнов А. А. К вопросу о роли подземных вод в формировании, сохранении и разрушении залежей газов преимущественно углеводородного, гелиево-азотного, азотного и углекислого состава. Тр. ВСЕГИНГЕО, сб. 14, 1957.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений, М., 1936.

Смирнов С. И. Геохимия подземных вод в зоне гипергенеза сульфидных месторождений. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1960.

Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. «Недра», М., 1971.

Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. «Недра», 1965.

Смирнов В. И. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М., 1954.

Соколов В. А. Миграция газа и нефти. Изд-во АН СССР, 1956.

Соколов Д. В. О микроорганизмах в почвенных слоях и о биохимических факторах выветривания. Изв. АН СССР, сер. VII, отд. мат. и естеств. наук, № 5, 1932.

Соколов Д. С. Основные условия развития карста. М., 1962.

Соколов О. К. Содержание органических веществ в поверхностных водах лесной зоны Европейской территории СССР. Тр. III Всес. гидрол. съезда, т. 10. Гидрогеолтехиздат, 1959.

Соколов Е. И. О комплексных соединениях железа и алюминия с низкомолекулярными органическими кислотами. В кн. «Миграция химических элементов при процессах выветривания». «Наука», 1966.

Соколов Е. И. О роли фульвокислот при процессах выветривания силикатных материалов. В кн. «Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания». Минск, 1969.

Соловьев А. П. Основы теории и практики металлотрической съемки. Изд-во АН КазССР, 1959.

Соловьева Н. Ф. Солевой и биогенный сток р. Сыр-Дарья. Тр. лабор. озеровед. АН СССР, 8, 1959.

Спиро Н. С., Грамберг И. С., Вовк Ц. Л. Состав поглощенных оснований глинистых пород и его связь с фаціальными условиями осадкообразования. ДАН СССР, т. 105, № 4, 1955.

Спиро Н. С., Бонч-Осмоловская К. С. Изучение состава поглощенных катионов глинистых отложений триаса. В кн. «Геохимия осадочных пород», вып. 2, т. 119, 1961.

Спиро Н. С., Бонч-Осмоловская К. С. Исследование состава поглощенного комплекса четвертичных отложений. Сборник статей по геохимии осадочных пород, 1967.

Спиро Н. С., Грамберг И. С. О связи между составом карбонатных глинистых пород и фаціальными условиями осадкообразования.

Сборник статей по геохимии осадочных пород. Тр. НИИГ, т. 98, вып. 1, 1959.

Соляные озера, методы их изучения и пути использования. Тр. ВНИИГ, вып. XXIII, 1952.

Степанов Т. И. Геохимические особенности продуктивной толщи фосфоритного бассейна. В кн. «Металлогения осадочн. и осадочно-метаморфич. пород». «Наука», М., 1970.

Степанов П. И. Геология месторождений ископаемых углей и горючих сланцев. Л.—М., 1937.

Страхов Н. М. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. I. Черное море. Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 1947а.

Страхов Н. М. Железородные фации и их аналогии в истории Земли. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 73, 1947б.

Страхов Н. М. Об истинной роли бактерий в образовании карбонатных пород. Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 1948.

Страхов Н. М. К вопросу об общей теории осадочного процесса. Изв. СССР, сер. геол., № 4, 1950.

Страхов Н. М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 124, 1951.

Страхов Н. М. Проблема распределения и накопления основных химических компонентов в осадках современных и древних водоемов. В кн. «Совещание по осадочным породам», вып. 1, 1952.

Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1953.

Страхов Н. М. Закономерности возникновения и распределения осадочных полезных ископаемых. Природа, № 4, 1954а.

Страхов Н. М. Образование осадков в современных водоемах. АН СССР, 1954б.

Страхов Н. М. К познанию диагенеза. Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3—4. Львов, 1956.

Страхов Н. М. О фациальных соотношениях между рассеянными содержаниями элементов и их рудными накоплениями в отложениях гумидных зон. Зап. Всесоюзн. минералог. об-ва, № 2, 1957а.

Страхов Н. М. Химическое изучение осадочных пород в генетических и корреляционных целях. В кн. «Методы изучения осадочных пород», т. 2. Госгеолтехиздат, 1957б.

Страхов Н. М. Отражение в осадках водоемов физико-географических особенностей из водосборных площадей. В кн. «Методы изучения осадочных пород», т. 2. Госгеолтехиздат, 1957в.

Страхов Н. М. Факты и гипотезы в вопросе об образовании доломитовых пород. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1958.

Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для территории диагенеза. В кн. «К познанию диагенеза осадков». Изд-во АН СССР, М., 1959.

Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., 1960.

Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. Госгеолтехиздат. М., 1963.

Страхов Н. М. Зарубежные исследования современных доломитовых осадков в морских водоемах. Литология и полезные ископаемые, № 4, 1970а.

Страхов Н. М. Эволюция представлений о литогенезе в русской геологии (от 70-го года XIX в. до 70-го года XX в.). Литология и полезные ископаемые, № 2, 1970б.

Страхов Н. М. Развитие литогенетических идей в России и СССР. «Наука», М., 1971а.

Страхов Н. М. Бурение на дне океанов и его значение для познания послерифейского литогенеза. Литология и полезные ископаемые, № 5, 1971б.

- Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение в литологии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1955.
- Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калининко В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцоворудного процесса. Труды ГИН АН СССР, вып. 185, «Наука», М., 1968.
- Сукачев В. Н. Болота, их образование, развитие и свойства, 1929.
- Сукачев В. Н. О соотношении понятий географический ландшафт и биогеоценоз. Вопросы географии, № 16, 1949.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, 1946.
- Сулин В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод, ч. 1. М.—Л., 1948.
- Сулин В. А. Гидрогеология нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, М., 1948.
- Тагеева Н. В. О геохимии глинистых осадков Каспийского моря. ДАН СССР, т. 121, № 6, 1958.
- Тагеева Н. В. О геохимии вод нефтяных месторождений. Проблемы гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1960.
- Теодорович Г. И. Осадочные геохимические фации. Бюл. Московск. об-ва испытателей природы, № 1, 1947.
- Теодорович Г. И. О минерало-геохимических фациях и некоторых других основных вопросах древнего осадкообразования. Бюл. Московск. об-ва испытателей природы, отд. геол., 32, № 4, 1957.
- Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. Л., 1958.
- Теодорович Г. И., Похвиснева Е. А. Литология и диагенез юрских отложений северо-западного Кавказа. «Наука», М., 1964.
- Тихонов С. А. Минералогический и химический состав дерново-подзолистых почв Белоруссии, развитых на разных породах. Автореферат диссертации. Минск, 1966.
- Ткачук Л. Г., Афанасьев И. М. Геохимия акцессорных элементов карпатского флиша (Украины). Тезисы докладов Международного геохимического конгресса, М., 1971.
- Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР. Проблемы советской геологии, № 3, 1938.
- Траск П. Л. Материнские вещества нефти. Тр. XVII сессии Международного геол. конгресса, 1937, 1940.
- Тугаринов А. И., Войткевич Г. В. Докембрийская геохронология материков. «Недра», М., 1966.
- Тумс Дж. С. Прикладная геохимия при морских поисках полезных ископаемых. Геология и геохимия рудных месторождений. «Мир», М., 1971.
- Тюремнов С. Н. Торфяные месторождения и их разведка. М.—Л., 1949.
- Тюрин И. В. О количественном участии живого вещества в составе органической части почв. ДАН СССР, т. 1, № 4, 1946.
- Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Гостоптехиздат, 1956.
- Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. «Недра», Л., 1970.
- Ферсман А. Е. Соединения переменного состава в земной коре. Юбилейный сборник, посвященный В. И. Вернадскому, 1914.
- Ферсман А. Е. Геохимия России, М. 1922.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. I—IV, 1933, 1934, 1937, 1939.
- Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. АН СССР, 1940.
- Ферсман А. Е. Роль периодического закона Менделеева в современной науке, 1947.
- Ферсман А. Е. Избр. труды, т. I—IV, АН СССР, 1952—1959.

Фридман Дж. М., Сендерс Дж. И. Генезис и распространение доломитов. Карбонатные породы, т. 1. «Мир». М., 1970.

Хаин В. Е. О некоторых основных понятиях в учении о фациях и формациях. Бюл. Московск. об-ва испытателей природы, отд. геол., т. 25, 1950.

Хант Дж. М. Диагенез органических веществ в осадочных породах. Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971.

Хансон У. Э. Некоторые химические стороны генезиса нефти (1959). В кн. «Геохимические исследования». ИЛ. М., 1961.

Хетагуров Г. В., Рехвиашвили К. Л., Щепетова Л. В. О зональном распределении в эндогенных ореолах и рудах Pb, Zn, Cu, Ag, Co и Mo некоторых полиметаллических месторождений Северного Кавказа. Геохимия, № 9, 1970.

Херасков Н. П. Некоторые общие закономерности в строении и развитии структуры земной коры. Тр. ГИН АН СССР, вып. 91, 1963.

Холодный Н. Г. Новые данные о роли микроорганизмов в рудообразовании. Вестник геол. ком., № 5, 1928.

Холодный Н. Г. Микробиология, т. 2(4). М., 1933.

Холодный Н. Г. Железобактерии. М., 1953.

Холодов В. Н. О терминах, применяемых при изучении вторичных изменений осадочных пород. Литология и полезные ископаемые, № 6, 1970.

Ходьков А. Е. Геологическая роль процессов подземного выщелачивания галогенных пород. Тр. ВНИИГ, т. XXXV, 1959.

Ходьков А. Е. О формировании подземных вод седиментационного происхождения и геохимической роли их миграции. Тр. ВНИИГ, т. XXXV, 1959.

Хокс Х. Е., Уэбб Дж. С. Геохимические методы поисков минеральных месторождений. «Мир». М., 1964.

Холмовой Г. В., Цуриков А. Т. О составе поглощенных и легкорастворимых катионов в кайнозойских глинах Верхнего Дона. Научные труды Воронежского лесотехнического института, т. XXXII, вып. 3. Центрально-черноземное книжное издательство. Воронеж, 1969.

Чердынцев В. В. О происхождении химических элементов. Труды 1-й сессии Комиссии по определению абсолютного возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1954.

Чернов В. А. О природе почвенной кислотности. Изд-во АН СССР, 1937.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.

Чухров Ф. В. Некоторые итоги и задачи изучения глинистых минералов. Советская геология, № 12, 1967.

Чухров Ф. В. О состоянии изучения глинистых минералов в СССР. В кн. «Глины, их минералогические свойства и практическое значение». «Наука», 1970.

Шанцер Е. В. К учению о фациях континентальных отложений. Бюл. Ком. по изучению четвертичного периода, № 13, 1948.

Шанцер Е. В. Очерки учения о генетических типах континентальных осадочных образований. Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 161. М., 1963.

Шарапов И. П. Применение математической статистики в геологии. «Недра». М., 1971.

Швецов М. С. О некоторых вторичных изменениях известняков. Тр. Моск. геологоразв. ин-та, 23, 1958.

Швецов М. С. Петрография осадочных пород, изд. 2-е. М.—Л., 1948.

Шепард Ф. П. Морская геология (перевод с англ. С. С. Филатова). «Недра». Л., 1969.

Шишкина О. В., Богоявленский А. Н. О солевом составе глубинных вод Красного моря. Геохимия, № 5, 1970.

Шнитников А. В. Изменчивость общей увлажненности материков северного полушария. Зап. геогр. об-ва СССР, т. 16, нов. сер., АН СССР, 1957.

- Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. ДАН СССР, т. 22, № 8, 1939.
- Щербина В. В. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окислительности. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 39, № 8, 1940.
- Щербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных процессов. ДАН СССР, № 3, т. XXII, 1949.
- Щербина В. В. К геохимии зоны окисления рудных месторождений. Советская геология, сб. 43, 1955.
- Щербина В. В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. Геохимия, № 5, 1956.
- Щербина В. Н. Почвенный гипсовый горизонт как один из факторов формирования ископаемых гипсоносных отложений. ДАН СССР, т. XIV, № 5, 1949.
- Щербина В. Н. Глауберит, глауберитовые породы и их кора выветривания, 1952.
- Щербина В. Н. Кора выветривания ископаемых галогенных отложений. Материалы к совещанию по геохимии гипергенеза. Минск, 1969.
- Щербина А. В. Роль экзогенного метаморфизма в формировании природных газов литосферы и подземной гидросферы. Тр. Всес. науч.-исслед. ин-та гидрогеол. и инж. геологии, сб. 16, 1959.
- Щукарев С. А. Современные представления о составе и строении воды. Изв. ТТИ, № 64, 1934.
- Экспериментальные исследования по разложению материалов органическими кислотами. Отв. ред. Д. Г. Сапожников. «Наука». М., 1968.
- Эпштейн В. В. Современное состояние классификации минеральных озера по химическому составу их рапы. Горно-геол. ин-т. Уральский филиал АН СССР, вып. 48, 1960.
- Эпштейн С. Вариации коэффициента  $O^{18}/O^{16}$  в природе и некоторые предложения об их геологическом значении. В кн. «Геохимические исследования». ИЛ. М., 1961.
- Эрвин Зюсс. Взаимодействие органических веществ с карбонатом кальция — I. Явления ассоциации и их геохимические приложения. Геохимия, № 3, 1971.
- Эрдман Дж. Г. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.
- Юрганов Н. Н., Зиновьев А. П. Скорость растворения кальцита, доломита и магнезита в кислотах различной концентрации. Тр. Всес. науч.-исслед. и геологоразв. ин-та, вып. 155, М., 1960.
- Юрг И. У., Эйсма Э. Образование углеводов из жирных кислот. В кн. «Органическая геохимия». «Недра». М., 1967.
- Юркевич И. А. Исследования по методике фашиально-геохимического изучения осадочных пород. Изд-во АН СССР. М., 1958.
- Яковлева М. Н. Об аллитной коре выветривания во влажных субтропиках Закавказья. В кн. «Исследование и использование глин». Изд-во Львовского ун-та, 1958.
- Яковлева М. Н. О геохимии алюминия, титана, железа и кремния в условиях сернокислотного выветривания (в связи с вопросом о происхождении бокситов). В кн. «Бокситы, их минералогия и генезис». Изд-во АН СССР, 1958.
- Яночкина З. А. Корреляционные связи элементов в породах верхнепермского возраста Актюбинского Приуралья. В кн. «Вопр. геол. Южи. Урала и Поволжья», вып. 4, ч. 3. Саратовский ун-т. Саратов, 1969.
- Ястребов М. Т. Естественная радиоактивность зональных почв европейской части СССР. Изв. АН СССР, сер. биол., № 3, 1959.
- Яхонтова Л. К. Экспериментальное изучение окисления арсенидов и никеля в растворах, содержащих кислород и уголекислоту. Геохимия, № 1, 1958.

- Abelson Philip H. *Geochemistry of Organic Substances*. Res. Geochem. New York, 1959.
- Adams John A. S., Weaver Charles E. Thorium to uranium ratios as indicators of sedimentary processes: an example of the concept of geochemical facies. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 42, No 2, 1958.
- Ahrens L. H. The Use of Ionization Potentials. Part 2. Anion Affinity and Geochemistry. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 3, 1953.
- Ahrens L. H. The Use of Ionization Potentials. Part 1. The Ionic Radiation of the Elements. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, 1952.
- Alexander F., Somerville E. Observations on tropical weathering. A study of the movement of iron, aluminium and silicon in weathering rocks in Singapore. *Quart. Jour. Geol. Soc.* 115, No 2, London, 1959.
- Ames L. L. The Genesis of Carbonate Apatites, *Econ. Geol.*, 54, 1959, 829—841.
- Amphloiff C. B. Ion exchange in clay minerals. *Endeavour.*, 17, No 67, 1958.
- Armstrong L. C. Decomposition and alteration of feldspar and spodumene by water. *Amer. Min.*, 25, 1940.
- Anderson Ch. Oxidation of Copper Sulfides and Secondary Sulfide Enrichment. *Econ. Geol. Fiftieth Anniversary Volume*, 1955, 1905—1955.
- Anderson D. H., Hawkes N. E. Relative mobility of the common elements in weathering of some schist and granite areas. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 14, No 3, 1958.
- Arrhenius G. O. S. Sedimentation of the ocean floor. *Res. Geochem. New York*, 1959.
- Arrhenius G. Significance of carbonate stratification in pelagic deposits. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 65, 1954, 1228—1229.
- Arrhenius G. Geological record on the ocean floor, in *Oceanography publ.*, No 67, 129—148, 1961; *Amer. assoc. advanc. sci. Washington*.
- Bary A. N. Exchange behaviour of Cu, Mn, and Zn ions in clays. *Jour. Indian. Soc. Soil. Science*, 6, No 2, 1958.
- Bateman A. M. *Economic Mineral Deposits. 1942 and 1955.*
- Beers R. F., Goodman C. Distribution of radioactivity in ancient sediments. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 55, 1944.
- Beevers J. R. A chemical investigation into the role of sorption processes in ore genesis. «*Rept. Commonwealth Austral. Dept. Nat. Developm. Bur Mineral. Resources Geol. and Geophys.*», No 106, 63, 1966.
- Bellaïr P. La sédimentation et la sélection différentielle des évaporites. *Eclogae Geol. Helv.*, 51, No 3, 1959.
- Benfield A. E. The temperature of an accreting earth. *Trans. Am. Geophys. Union* 31, 53, 1950.
- Berhal J. D. The physical basis of life, 1951.
- Berry L., Ruxton B. P. Notes on weathering zones and soils on organic rock in two tropical regions. *Jour. Soil. Science*, 10, 161, 1959.
- Bischoff James L., Greer Randall E., Luistro Antonio O. Composition of interstitial waters of marine sediments: temperature of squeezing effect. «*Science*», 167, No 3922, 1970, 1245—1246.
- Blumer M. Porphyrinfarbstoffe und Porphyrin-Metall-komplexe in schweizerischen Bitumina, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, 1627—1637.
- Bradley W. F. The structural scheme of attapulgite. *Am. Min.*, 25, 1940.
- Bragg W. L. Atomic structure of minerals, 1937.
- Bramlette M. M., Riedel W. R. Stratigraphy of deep-sea sediments of the Pacific ocean. *Abstr. Preprints snt. oceanogr., congr. Amer. assoc. advanc. sci. Washington*, p. 86, 1959.
- Breger I. A. (ed) *Organic Geochemistry*. Pergamon Press. New York, 1964.
- Brindley G. W., Ruxton M. Adsorption and retention of an organic material by montmorillonite in the presence of water. *Amer. Mineralogist*, 43, No 7—8, 1958.

Broecker W. S., Turekian K. K., Heslen B. C. The relation of deep sea sedimentation rates to variation in climate. *Amer. J. Sci.*, vol. 256, pp. 503—517, 1958.

Brown G. Report of the clay minerals group sub-committee on nomenclature of clay minerals. *Clay Mineral Bull.*, 2, No 13, 1955.

Brown J. C. and Byers H. G. The fractionation, composition and hypothetical constitution of certain colloids derived from the great soil group. *Techn. Bull. Un. St. Dept. Agric. No.* 319, 1932.

Bruckner W. D. Laterite and bauxite profiles of west Africa as index of physical climatic variations in the tropical belt, with an appendix on laterite and bauxite. *Eclogae Geol. Helv.*, 50, No 2, 1957.

Bryner L. C., Jameson A. K. Microorganisms in leaching sulfide minerals. *Appl. Microbiol.*, 6, No 4, 1958.

Butler G. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, 6, 1954.

Caillaux A. Extension des actions eoliennes periglaciaires pres du'a Moscou. *Comp. Rend. Soc. Geol. France*, No 11—12, 1956.

Callender Edward. Geochemical characteristics of Lake Michigan and Superior sediments. «*Proc. 12th Conf. Gr. Lakes Res.*, Ann. Arbor, Mich., 1969». *Ann. Arbor Mich.*, 1969, 124—160.

Cannon H. L. Botanical prospecting for ore deposits, *Science*, 132, No 3427, 591—598, 1960.

Carroll D. Leaching of clay minerals in a limestone environment. *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 16, No 1, 1959.

Cartledge J. H. Studies on the periodic System, I. The ionic potential as a periodic function, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928.

Chilingar George V. Solubility of calcite, dolomite and magnesite and mixtures of these carbonates. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 40, No 11, 1956.

Chilingar G. V. Distribution and abundance of chert and flint as related to the Ca/Mg ratio of limestones. *Geol. soc. Amer. bull.*, 67, 1956, 1559—1561.

Chilingar George V. Ricke Herman H. 111 Some chemical alterations of subsurface waters during diagenesis. «*Chem. Geol.*», No 4, 1—2, 1969, 235—252.

Cimbalnicova Alena. Cation exchange capacity of glauconites. «*Cas. miner. a geol.*», 16, No 1, 1971, 15—21.

Clark F. W. The data of geochemistry, 1924.

Clark F. W. and Washington H. S. The composition of the earth's crust. *U. S. Prof. Paper*, 124, 1924.

Colby B. R., Hembree C. H., Reinwater F. H. Sedimentation and chemical quality of surface waters in the Wind River basin, Wyoming. *Survey Water Supply Paper*, No 1373, 1956.

Conway E. J. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. *Proc. Roy. Soc.*, 48, 1942.

Conway E. J. The chemical evolution of the ocean. *Roy. Irish. Acad.*, *Proc.*, 48, 1943.

Cooper J. E. Fatty Acids in Recent and Ancient Sediments and Petroleum. *Reservoir Waters*, *Nature*, 193 (1962) 744—796.

Correns C. W. Pelagic sediments of the north Atlantic ocean, in *Recent marine sediments*. *Amer. assoc. petrol. geol.*, pp. 373—395, 1939.

Correns C. W. und Engelhardt W. Neue Untersuchungen uber die Verwitterung des Kollifedspates. *Chem. Erde* 12, 1939.

Cronan D. S. Inter-element associations in some pelagic deposits. «*Chem. Geol.*», 1969, No 2, 99—106.

Daly R. A. First calcereous fossils and the evolution of the lime stones. *Bull. Geol. Society of America*, V. XX, 1909.

Damon P. E., Kulp J. L. Inert gases and the evolution of the atmosphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, New York, 1958.

Dasch E. Julius. Strontium isotopes in weathering profiles deep-sea sediments and sedimentary rocks «Geochim. et Cosmochim. Acta», 1969, 33, No 12, 1521—1522.

Davidson C. F. Further remarks on biogenic sulfides. «Econ. Geol.», 1962, 57, No 7, 1134—1137.

Degens E. T. Die Diagenese und ihre Auswirkungen auf den Cherusmus von Sedimenten. Neues Jahrb. Geol. und Palaentol. Monatsh. No 2, 1959.

Degens E. T., Williams E. J., Keith M. W. Environmental studies of carboniferous sediments, Part 11. Application of geochemical criteria. Bull. Amer. Assoc. Pet. Geol., 42, No 5, 1958.

Degens E. T., Hunt J. M. Thermal stability of amino acids in humic acids and Kerogens. Intern Meeting Org. Geochim. Paris. 1964.

Degens E. T. Geochemistry of Sediments A Brief Survey. Prentice-Hall. Inc., 1965.

Dickey Parke A. Increasing concentration of subsurface brines with depth. «Chem. Geol.», 1969, No 4, No 1—2, 361—370.

Dunning H. N., Moore J. W., Myers A. T. Properties of Porphyrins in petroleum. Industri, Engng. Chem., 46 (1954), 2000—2007.

Eglinton I. and Calvin M. Chemical Fossils. Scientific American, 216, 1967, No 1.

Emiliani C. Temperature and age analysis of deep-sea cores. Sci., vol. 125. pp. 383—387, 1957.

Engelhardt W. S. Der Porenraum von Tonen und Sanden und seine Veränderung während der Diagenese. Geol. foren i Stockholm forliandl., 81, No 2, 1959.

Engelhardt Wolf V., Gaida Karl H. Concentration changes of pore solutions during the compaction of clay sediments. «J. Sediment. Petrol.», 1963, 33, No 4, 919—930.

Epstein S., Mayela T. Variation of the  $O^{18}/O^{16}$  Ratio in Nature and some Geologic Implication in Researches in Geochemistry. New York, 1959.

Erdman J. G., Marlett E. M., Hanson W. E. Survival of amino acids in marine sediments. Science, 124, 1956.

Erdman J. G. Some Chemical Aspects of Petroleum Genesis as Related the Problem of Source Bed Recognition. Geochim. et Cosmochim. Acta, 22, 1961.

Erdman J. G., Ramsey V. G. Rates of Oxidation of Petroleum. Asphaltenes and Other Bitumens by Alkaline Permanganate, Geochim. et Cosmochim. Acta, 25, 1961, 175—178.

Fleischer M. Minor Elements in Some Sulfide Minerals Econ. Geol. 50th Anniv. Volume, 1955, 970—1024.

Fleischer M. Abundance and distribution of elements. Trans. Amer. Geophys. Union, 41, No 2, 1960.

Flügel H. W., Wedepole K. H. Die Verteilung des Strontiums in oberjurassischen karbonatgesteinen der Nordlichen Kalkalpen. Ein Beitrag zur Diagenese von Karbonatgesteinen. «Contribs Mineral. and Petrol.», 14, No 3, 1967, 229—249.

Foster M. D. Chemical study of the mineralized clays. Geol. Survey Professional Paper, No 320, 4959.

Fuchtbauer Hans. Der Einfluss des Ablagerungsmiliees auf die Sandstein-Diagenese im Mittleren Buntsandstein. «Sediment. Geol.», 1, No 2, 1967, 159—179.

Gafford Edward L. Determination of paleosalinity by the K/Rb ratio within the clay mineral illite. «Compass Sigma Gamma Epsilon», 45, No 4, 1968, 227—233.

Garrels R. M. Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits. Geochimica et Cosmochimica Acta, 5, 1954.

Garrels R. M., Siever R. Stability of some carbonates in aqueous solution. Bull. Geol. Soc. America, 69, No 12, Part 2, 1958.

Garrels R. M., Thompson M. E., Siever R. Solubility of carbonates in sea water, control by carbonate complexes. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, No 12, 1959.

Garrels R. M. *Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure*. New York, 1960.

Garrels R. M., Christ C. L. *Solutions, minerals and equilibria*. Harper and Row. New York, 1965.

Gavish Eliezer, Friedman Gerald M. Progressive diagenesis in Quaternary to Late Tertiary carbonate sediments: sequence and time scale «*J. Sediment. Petrol.*», 39, No 3, 1969, 980—1006.

Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 13, 2—3, 1958.

Goldberg E. D., Parken R. H. Phosphatized wood from the Pacific sea floor. *Bull. Geol. soc. Amer.*, Vol. 71, 1960, 631—632.

Goldich S. S. A study in rock weathering. *Jour. Geol.* 46, 1938.

Goldschmidt V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journ. Chem. Sci.*, 1937.

Goldschmidt V. M. *Geochemistry*, 1954.

Goldsmith J. A. Some aspects of the geochemistry of carbonates. *Res. Geochem.* New York, 1959.

Gleen H. Biological oxidation iron in soil. *Nature*, 166, 871, 1950.

Graham E. R. The weathering of some boron-bearing materials. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 21, No 5, 1957.

Graham E. R. Acid clay-an agent in chemical weathering. *Journ. Geol.* 49, 1941.

Gravenor C. P. Mineralogical and size analysis of weathering zones on Illinoian till in Indiana. *Amer. J. Sci.*, No 3, 1954, 252.

Gravenor C. P., Govett G. J. Weathering of silicate minerals. Discussion of a paper by W. D. Keller, «Argillation and direct bauxitization in terms of concent ratios of hydrogen and metal cations at surface of hydrobyzing aluminium silicates». Author's reply. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 42, No 10, 1958.

Grim R. E. *Clay mineralogy*. New York, 1953.

Grim R. E. Concept of diagenesis in argillaceous sediments. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 42, No 2, 1958.

Hallberg Rolfo. Some factors of significance in the formation of sedimentary metal sulphides. *Stockholm Contris Ged*, 15, 1968, 39—66.

Harrassowitz H. *Laterit*, 1926.

Harries Robert C., Troup Arthur G. Freshwater ferromanganese concretions: chemistry and internal structure. «*Science*», 166, No 3905, 1969, 604—606.

Hauser E. A. Genesis of clay minerals. Problem of clay and laterite genesis. *Symposium Amer. Inst. Min. and Metall. Engin.*, 1952.

Hawkes H. E. *Geochemical prospecting*. Res. Geochem. New York, 1959.

Hilly Jean, Haguenaer Bernard, Roche Hubert de la Moine B., Soudaut Michel. Essai de caracterisation chimique des flysches et des molases. «*C. r. Soc. geol. France*», No 7, 1970, 238.

Hunter W., Parkin D. W. Cosmic dust in recent deepsea sediments. *Proc. Roy. soc.*, 1960, 382—397.

Hunt J. M. Some Observations on Organic Matter in Sediments, Paper presented at the Oil Scientific Session, «25 Jears Hungarian Oil», 8—13 October, 1962, Budapest.

Hutchinson G. E. The problems of oceanic geochemistry. *Ecol. Monographs*, 17, 1947.

Jackson M. L. Frequency distribution of clay minerals in major soil groups as related to the factors of the soil formation. *Clays and Clay Minerals*, 1959.

- Jenny H. Factors of soil formation, a system of quantitative pedology. New York, 1941.
- Joder H. S. (Jr.) Role of water in metamorphism. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 62, 1955.
- Joly J. J. Radioactivity and Geology. London, 1909.
- Jones H. S. The evolution of earth's atmosphere. Science Progress, 38, 1950.
- Kayser H. Die Veredlung der Braunkohle und der geologische jungen Brennstoffe. In K. Winnacker, E. Weingaertner, Chemische Technologie, III, Organische Technologie, Hauser, Munchen, 1952, 123—124.
- Keeling C. D. The Concentration and Isotopic Abundance of Atmospheric Carbon Dioxide in Rural Areas, Geochim. et Cosmochim. Acta, 13, 1958.
- Keith M. L., Degens E. T. Geochemical Indicators of Marine and Fresh-water sediments in Researches in Geochemistry, edited by P. H. Abelson. New York, 1959, 38—61.
- Keith M. L. and J. N. Weber. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1964, 1787.
- Keller W. D. The principles of Chemical Weathering Lunos Bros., Columbia, Missouri, 1955.
- Kelley W. P. Cation exchange in soils. Am. Chem. Soc. Mon No 109, 1948.
- Kerr R. F. Hydrothermal alteration and weathering. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 62, 1955.
- Kolppe C. E., De Long G. C. Weather and climate. New York, Toronto, London, 1958.
- Krauskopf K. B. Sedimentary deposits of rare metals. Econ. Geol., Fiftieth Anniversary Volume (1905—1955), 1955.
- Krauskopf K. B. Dissolution and precipitation of Silica at low temperatures. Geochim. et Cosmochim. Acta, 10, 1956, 1—26.
- Krumbein W. C. and R. M. Garrels. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. J. Geol., 60, 1952, 1—33.
- Kuenen P. H. On the total amount of sedimentation in the deep sea. Am. Jour. Sci., 34, 1937.
- Kuenen P. H. Geochemical calculations concerning the total mass of sediments in the earth. Amer. Jour. Sci., 239, 1941.
- Kuenen P. H. Marine Geology, 1950.
- Kuhn W., Rittman A. R. Über den Zustand des Erdinnern und seine Entstehung aus einem homogenen Urzustand. Geol. Rundschau, 32, 1941.
- Kulp J. Z. Origin of the hydrosphere. Geol. Soc. Am. Bull., 62, 1951.
- Land Lynton S. Diagenesis of skeletal carbonates. «J. Sediment. Petrol.», 37 No 3, 1967, 914—930.
- Latimer U. M. The oxidation states of the Elements and their potentials in aqueous solutions (2 print), 1950.
- Laughlin R. J. W. Iron and titanium oxides in soil clays and silts. Geoch. et Cosmoch. Acta, No 6, 1954.
- Livingstone D. A. Chemical composition of rivers and lakes U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1963, 440.
- Lippman F. Ton, Geoden und Minerale des Barrome von Hohenggelsen, Geol. Risch., 43, 1955.
- Lovering T. S. Accumulator plants and rock weathering. Science, 128, No 3321, 1958.
- Lovering T. S. Significance of accumulator Plants in rock weathering. Bull. Geol. Soc. Amer., 70, No 6, 1959.
- Lovering T. S. Organic precipitation of metallic copper. U. S. Geol. Sur. Bull., 795, 1928.
- Manheim F. T., Bischoff G. L. Geochemistry of por waters from

Shell oil Company Drill Holes of the continental Slope of northern Gulf of Mexico. *Chemical Geol.*, No 4, 1969.

Morbut C. F. Morphology of laterites, 1961.

Marshall C. E. The colloid chemistry of the silicate minerals, 1940.

Martin H., Laudelout H. Role de l'ion hydrogene dans les reactions d'echange ionique des argiles. *Bull. Groupe Franc. Argiles*, 11, No 6, 1959.

Martell A. E., Calvin M. Chemistry of the metal chelate compounds, Prentice Hall, Pub., New York, 1952.

Mason B. Oxidation and reduction in Geochemistry, *Jour. Geol.*, 57, 1949.

Mason B. Principles of Geochemistry (second edition). New York, 1958.

McLanghlin R. T. W. The geochemistry of some kaolinic clays. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 17, No 1—2, 1959.

Menard H. W. Geology of the Pacific sea floor. *Experientia*, vol. XV/6, 1959 c, 205—213.

Michael Erhard. Der «Coccoliter-test» als Kriterium gegen Calcitauflösung in Tonsedimenten «*Neues Jahrb. Geol. und Paläontol. abhandl.*», 132, No 3, 1969, 301—308.

Miki H. Temperature distribution within the earth. *J. Phys. of the Earth*, 2, 1954.

Monaco Andre. Sur quelques phenomenes d'echanges ioniques dans les suspensions argileuses au contact de l'eau de mer. «*C. r. Acad. sci.*», D 270, No 14, 1970, 1743—1746.

Murray H. H. Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite. *Amer. Min.*, 39, 1954.

Murray G., Renard A. Report on deep-sea deposits. Cm. C. Wyville Thomson (Editor). Report on the Scientific Results of the Voyage of H. M. S. «Challenger», S., Eyer and Spottiswoode, London, 1891.

Nicholls G. D. Sedimentary geochemistry. A possible future method for correlation of strata. *Petroleum*, 21, No 9, 1958.

Nicholls G. D. Environmental studies in sedimentary geochemistry. *Sci. Progr.*, 51, 1963, 12.

Nicholls G. D. The Geochemistry of Coal-bearing Strata. «Coal and Coal-Bearing Strata» (eds Murchison and Westoll), Oliver and Boyd, Edinburgh, 1968.

Noll W. Über die biochemische Rolle der Sorption. *Chemie der Erde*, 6, 1931.

Noddack I., Noddack W. Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente, 1934.

Obial R. C. Cluster analysis as an aid in the interpretation of multi-element geochemical data. «*Trans. Instn. Mining. and Metallurgy*», B79, Aug., 1970, 175—180.

Okamoto G., Okura T., Goto K. Properties of Silica in Water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, No 12, 1957.

Otsuki Akira and Hanya Takahisa. Some precursors of humic acid in Recent lake sediment suggested by infrared spectra. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, T 39, No 9 Sept., 1967.

Pettijohn F. J. Persistence of heavy minerals and geologic age. *Jour. Geol.*, 49, 1941.

Pettijohn F. J. Sedimentary Rocks (second edition). New York, 1957.

Pfeiffer G. P., Saal R. N. Asphaltic Bitumen as a Colloid System, *Jour. Phys. Chem.*, 44, 1940, 139—149.

Phillips F. C. Oceanic salt deposits. *Quart. Rev.*, 1, 1947.

Poldervaart A. Chemistry of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, 62, 1955.

Potter P. E., Shimp N. F. and J. Witters. Trace elements in marine and fresh-water argillaceous sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1963, 669.

- Pravdic V. Surface charge characterization of sea sediments. «Limnol. and Oceanogr.», 15, No 2, 1970, 230—233.
- Rakowski W., Baturó W., Pigulewska J. L. Die Humusbrennstoffe und ihre Bildung. Inter Peat. Congr., Leningrad, 1963, 1—35.
- Rankama K., Sahama Th. G. Geochemistry Univ. Chicago Press, 1950.
- Rankama K. A calculation of the amount of weathered igneous rock. Geochim. Cosmochim. Acta, 5, 1954.
- Rankama K. Isotope Geology. London, 1954.
- Rankama K. Geologic evidence of chemical composition of the pre-cambrian atmosphere. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 62, 1955.
- Raynolds R. G. The concentration of boron in Pre-Cambrian seas. Geochim. et Cosmochim. Acta, 29, 1, 1965.
- Riviere A., Vernhet S. Contribution a l'etude geochimique des mecanismes de la sedimentation carbonatee in milieu lagunaire. C. r. Acad. Sci., 246, No 19, 1958.
- Roberts F. H. The carbon 14 method of age determination. Smithsonian Inst. Publ. 4078, 1952.
- Rooksby H. P. Oxides and hydroxides of aluminium and iron. X-ray identification and crystal structures of clay minerals, 1951.
- Ross C. S. Clays and soils in relation to geologic processes. J. Wash. Acad. Science, 33, 1943.
- Ross C. S., Hendricks S. B. Minerals of the montmorillonite group. Their origin and relation to soils and clays. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1945.
- Ross C. S., Kerr P. F. The kaolin minerals. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1931.
- Ross C. S., Kerr P. F. Halloysite and allophane. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1934.
- Rossmann Ronald, Callender Edward. Geochemistry of Lake Michigan manganese nodules «Proc. 12th Conf. Cr. Kales Res. Ann. Arbor, Mich., 1969», Ann. Arbor, Mich., 1969, 306—316.
- Rubey W. W. Geologic history of sea water. Bull. Geol. Soc. Am., 62, 1951.
- Rubey W. W. Development of the hydrosphere and atmosphere, with special reference to probable composition of the early atmosphere. Geol. Soc. Am. Spec. Paper, 62, 1955.
- Ruxton B. P. Weathering and subsurface erosion in granite at the Piedmont angle. Balos. Sudan. Geol. Magazine, 95, No 5, 1958.
- Schreiner O., Shorey E. C. Some acid constituents of soil humus. Jour. Amer. Chem. Soc., 32, 1910.
- Schwendinger R. B., Erdman J. G. Carotenoids in Sediments as a Function of Environment, Sci., 141, 1963, 808—810.
- Seibold E. Kalk-konkretionen und karbonatisch gebundenes Magnesium. Geochim. et Cosmochim. Acta, 26, 1962.
- Sharma Ghanshyam D. Artificial diagenesis in quartz sand and carbonate rocks. «Mineral Deposita», 3, No 3, 1968, 232—241.
- Sharma Ghanshyam D. Sediment-seawater interaction in glaciomarine sediments of southeast Alaska. «Bull. Geol. Soc. Amer.», 81, No 4, 1970, 1047—1105.
- Shima M. On the weathering of rocks and rock-forming minerals. Scien. Papers Inst. Phys. and Chem. Res., 53, 1959.
- Shimp N. F., Witters J., Potter Paul, Edwin Schleicher J. O. Distinguishing marine and freshwater muds. «J. Geol.», 17, No 5, 1969, 566—580.
- Short N. M. Element variations during weathering of four residual soils. Bull. Geol. Soc. Am., 69, No 12, part 2, 1958.
- Siever R. Petrology and Geochemistry of Silica Cementation in some Pennsylvanian sandstones Soc. Econ. Paleo. Min., Spec. Publ. Tulsa, Oklahoma, No 7, 1959, 55—79.

- Siever Raymond. General theory of diagenesis. «Geol. Soc. America spec. Papers», No 87, 1966, 155.
- Silverman S. R., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials. Bull. Am. Ass. petrol. Geol., No 42, 1958, 998.
- Smith P. V. Studies on origin on petroleum occurrence of hydrocarbons in recent Sediments. Bull. Am. Assoc. Petroleum Geol., 38, 1954.
- Smith S. R. Physical geochemistry, 1963.
- Stubican V., Roy R. Boron substitution in synthetic micas and clays. Am. Min., 47, 1962, 1166.
- Sujkowski Zb. Average chemical composition of the sedimentary rocks. Am. Jour. Sci., 256, 1952.
- Sujkowski Zb. Diagenesis. Bull. Amer. Assoc. Petroleum, Geol., 42, No 12, 1958.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. The Oceans, their Physics chemistry and general biology. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1942, 1087.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. The Oceans. Prentice Hall, Inc. New York, N. Y., 1946, 165—266.
- Taft W. H. Cation influence on diagenesis of carbonate sediments. Geol. Soc. Amer. Progr. Ann. Meeting, 162 A, 1963.
- Taylor A. W. Concentrations of ions at the surfaces of clays. Jour. Amer. Ocean. Soc., 42, No 4, 1959.
- Tooms G. S. Review of knowledge of metalliferous brines and related deposits. «Trans. Instn. Mining and Metalurgy», 1970, B 79, Aug. 116—126.
- Tourtelot H. A. Minorelement composition and organic carbon content of marine and non-marine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1964, 1579.
- Trask P. D., Patnode H. W. Source beds of petroleum. Am. Assn. Petroleum Geologists, 1942.
- Treibs A. Chlorophyll and hemin derivatives in organic mineral substances (a review). Angew. Chem., 49, 1936, 682—686.
- Twenhofel W. H. Principles of Sedimentation N. Y.—London, 1950.
- Urey W. D. Significance of radioactivity in geophysics Thermal history of the earth. Trans. Am. Geophys. Union, 30, 1949.
- Vallentyne J. R. Biogeochemistry of Organic Matter, II, Thermal Reaction Kinetics and Transformation Products of Amino Compounds, Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1964, 187—188.
- Vallentyne J. R., Bidwell R. G. S. The relation free sugars and sedimentary chlorophyll in lake mud. Ecology, 37, 1956, 495—500.
- Vallentyne J. R. The Molecular nature of Organic Matter in lakes and Oceans, with lesser reference to sewage and terrestrial soils. J. Fisheries Resarch Boark Canada, 14, 1957.
- Vallentyne J. R. Biochemical Limnology, Sci, 119, 1954.
- Verhoogen J. Thermal expansion of solids and the temperature at the boundary of the earth's core. Trans. Am. Geophys. Union, 1955.
- Walker C. T., Price N. B. Departure curves for computing palaeosalinities from boron in illites and shales. Bull. Am. Ass. petrol. Geol., 47, 1963, 833.
- Walton H. F. Chelation, Sci. American, June issue, 1953, 68—78.
- Winogradsky S. Microbiologie du sol. Problemes et methodes. Cinquante annes de recherches. Oeuvres completes. Paris, 1949.
- Wickman E. E. Some notes on the geochemistry of the elements in sedimentary rocks, 1945.
- Yardley D. H. Significance of geochemical distribution trends in soil. Mining Engin, 10, No 7, 1958.
- Zo Bell C. E. Studies on redox potential of marine sediments. Bull. Am. Assoc. Petr. Geol., 36, 1943.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора . . . . .	3
---------------------	---

## Глава I

### Геохимические процессы гипергенеза и их индикация

Гипергенез — многообразный экзогенный процесс . . . . .	5
Выветривание — важнейший геохимический процесс гипергенеза . . . . .	7
Геохимия процессов и продуктов гидролиза . . . . .	15
Геохимия процессов и продуктов растворения и выщелачивания . . . . .	22
Геохимия процессов и продуктов гидратации . . . . .	24
Геохимия процессов и продуктов окисления и восстановления . . . . .	27
Геохимия процессов и продуктов карбонатизации . . . . .	36
Геохимия коллоидных процессов и продуктов . . . . .	40
Геохимия процессов и продуктов комплексобразования . . . . .	48
Геохимические классификации продуктов выветривания . . . . .	53
Новообразования выветривания и низкотемпературного минералообразования . . . . .	63
Геохимические типы кор выветривания . . . . .	66
Рудные образования процессов выветривания . . . . .	72
Геохимическая индикация процессов и продуктов выветривания . . . . .	74
Некоторые проблемные вопросы изучения процессов и продуктов выветривания . . . . .	84

## Глава II

### Биогеохимические процессы и продукты осадочного литогенеза и их индикация

Биосфера и ее геохимические функции . . . . .	86
Геохимическая роль организмов в осадочных процессах . . . . .	90
Первичные и вторичные продукты биогенеза . . . . .	99
Биогеохимические типы органического вещества осадочных пород . . . . .	103
Особенности фациального распространения органического вещества в осадочных отложениях . . . . .	116
Некоторые данные геохимического изучения кайнозойских биолитов . . . . .	123
Продукты выветривания биолитов . . . . .	138
Биогеохимические провинции и ореолы рассеяния . . . . .	140
Основные данные для индикации продуктов биогенеза . . . . .	143
Некоторые проблемные вопросы геохимического изучения органического вещества земной коры . . . . .	145

### Глава III

#### Геохимические процессы и продукты гидрогенеза и их индикация

Гидрогенез — важнейший осадочный геохимический процесс . . . . .	147
Некоторые вопросы геохимической индикации морских и пресноводных отложений . . . . .	203

### Глава IV

#### Геохимические процессы и продукты седиментогенеза, их индикация

Вводные замечания . . . . .	213
Условия, определяющие специфику седиментогенеза . . . . .	213
Палеоциклы (ритмы) седиментогенеза . . . . .	219
Палеогеохимические особенности литогенеза . . . . .	227
Геохимические аспекты теории осадочной дифференциации . . . . .	232
Геохимические классификации осадочных отложений и территорий. Критерии индикации . . . . .	238
Геохимическая классификация осадочных отложений по парагенезисам и ассоциациям элементов и минералов . . . . .	243
Геохимическая классификация фаций и формаций осадочных отложений . . . . .	248
Геохимические классификации территорий . . . . .	249
Некоторые вопросы геохимической индикации осадочных отложений и территорий . . . . .	250
Геохимические особенности ледникового литогенеза . . . . .	254
Геохимические процессы и продукты аллювиального литогенеза . . . . .	262
Геохимические процессы и продукты лессового литогенеза . . . . .	268
Рудные геохимические аномалии (месторождения и ореолы рассеяния) седиментогенеза . . . . .	271
Индикаторы рудоносности . . . . .	275
Оценка эрозионного среза . . . . .	280
Использование форм миграции элементов . . . . .	281
Некоторые проблемные вопросы геохимического изучения седиментогенеза . . . . .	282
Закключение . . . . .	285
Литература . . . . .	287

Лукашев Валентин Константинович  
**ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ  
ПРОЦЕССОВ ГИПЕРГЕНЕЗА  
И ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ**

Редактор *И. Шарафанович*  
Обложка художника *А. Корчагина*  
Художественный редактор *Н. Евменова*  
Технический редактор *А. Аглас*  
Корректор *С. Машканова*

Печатается по постановлению РИСО АН БССР

АТ 06294. Сдано в набор 28/IX-72 г. Подписано в печать 19/XII-72 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага тип. № 2. Печ. л. 20,0. Уч.-изд. л. 21. Изд. зак. 274. Тип. зак. 744. Тираж 1000 экз. Цена 1 р. 66 к. Издательство «Наука и техника», Минск, Ленинский проспект, 68. Типография имени Франциска (География) Скорины издательства «Наука и техника» АН БССР и Госкомитета СМ БССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Минск, Ленинский проспект, 68.

Лукашев В. К.

Л 84

Геохимические индикаторы процессов гипергенеза и осадкообразования. Мн., «Наука и техника», 1972.

320 с. с ил. (АН БССР. Ин-т геохимии и геофизики).  
1000 экз. 1 р. 66 к. В перепл.

Книга представляет новейшее изложение актуальных вопросов осадочной геохимии.

В ней рассматриваются геохимические индикаторы, их использование для характеристики процессов и продуктов гипергенеза и отдельных стадий осадочного литогенеза.

Под геохимическими индикаторами понимается комплекс физико-химических и минералогических показателей, отражающих специфику геохимических процессов и среду выветривания и литогенеза. Важнейшими из них являются рН и Eh, коэффициенты выветривания и миграционной способности элементов и соединений, геохимические типы продуктов выветривания и фаций седиментогенеза: силитизации, сиаллитизации, аллитизации, ферролизации, карбонатизации и др.

Особое внимание уделяется использованию геохимических показателей при палеогеохимических и палеогеографических реконструкциях древних условий литогенеза, рудообразования и поиска полезных ископаемых.— Библиогр. с. 287—316.

2-9-2

99-72

552

1 р. 66 к.

480