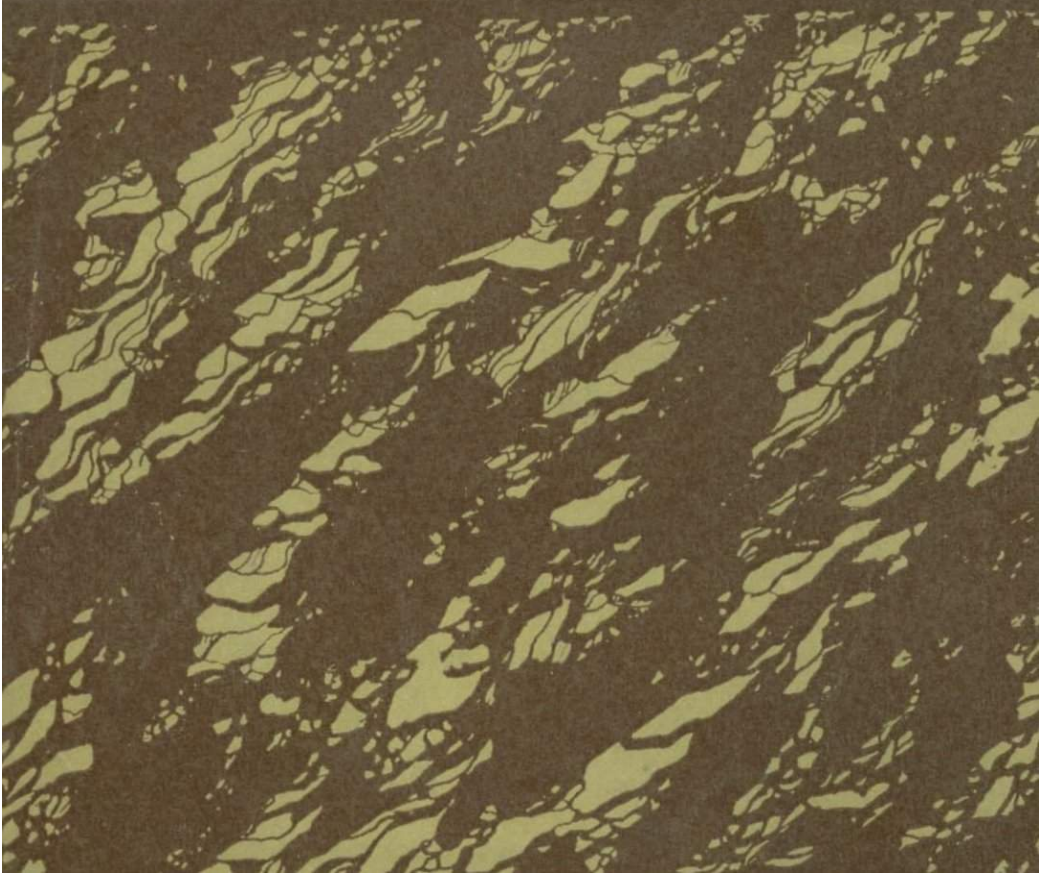


ВЕРНЕР ЭРНСТ

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ ФАЦИЙ





**GEOCHEMICAL
FACIES ANALYSIS**

by
Werner Ernst

Elsevier Publishing Company
Amsterdam (London) New York
1970

ВЕРНЕР ЭРНСТ

550.4.552.5

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЦИЙ

1960

Перевод с английского
кандидатов геолого-минералогических наук
В. З. Махлина и Э. Я. Яхина

Под редакцией профессора
И. С. ГРАМБЕРГА

Ленинград
«Недра»
Ленинградское отделение
1976



Эрст В. Геохимический анализ фаций. Пер. с англ. Л., «Недра», 1976. 127 с.

В книге дан обзор современного состояния геохимического анализа фаций — одного из направлений быстро развивающейся молодой отрасли науки — геохимии. На материале преимущественно Центральноевропейского бассейна осадкообразования показаны возможности и методика различных способов геохимического анализа фаций как составной части комплексного геологического исследования. Приведен обзор нехимических методов определения характера фаций, обобщен накопленный к настоящему времени опыт геохимической диагностики фаций, намечены тенденции будущего развития геохимического фациального анализа.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, геохимиков, палеонтологов и других специалистов.

Табл. 18, ил. 34, список лит. 357 назв.

Книга В. Эрста «Геохимический анализ фаций» принадлежит к серии работ, выпускаемой объединенным издательством трех стран (Голландии, Англия и США) под общим названием «Методы в геохимии и геофизике». Несмотря на то что впервые понятие «фация» было введено в геологию еще в XVII в., потребовалось более 100 лет, прежде чем это новое направление получило всеобщее признание. В настоящее время фациальный анализ стал неперменной составной частью любого комплексного геологического исследования.

Геохимическое направление в фациальном анализе еще находится в стадии становления. Далеко не полностью разработаны теоретические основы фациального анализа. Нуждаются в совершенствовании существующие методы исследований и остро ощущается необходимость поиска новых.

Наиболее привлекательным в работе В. Эрста является ее методическая направленность. Автор стремится к максимально полному охвату существующих методов геохимического анализа фаций и их критическому рассмотрению. На конкретном материале (преимущественно Центральноевропейского осадочного бассейна) оцениваются возможности методов и определяются границы их применения. Хотя В. Эрст и не выдвигает новых методов геохимического анализа фаций, обзор существующих является достаточно полным. Значительное внимание уделено предпосылкам, определяющим возможность использования тех или иных геохимических показателей. Учитываются физико-химические параметры среды осадкообразования, состав поступающего в бассейн материала, влияние постседиментационных процессов. Значительное место в книге уделено оценке роли органического вещества в геохимических процессах. Рассмотрено воздействие компонентов биогенного происхождения на ход формирования и преобразования осадков. Учтено осложняющее влияние процессов диагенеза

и эпигенеза на фациальный облик осадков и высказаны рекомендации относительно применения взаимоконтролирующих методов фациального анализа (геохимических, литологических, палеоэкологических).

В. Эрст хорошо знает западноевропейскую и американскую геологическую литературу. К сожалению, его знакомство с работами советских исследователей носит более поверхностный и ограниченный характер. Об этом свидетельствуют ошибки в изложении взглядов советских исследователей (см. замечания переводчика), а также отсутствие ссылок на ряд фундаментальных работ советских геохимиков и литологов (В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, Н. М. Страхова и других). Работы В. И. Вернадского, как известно, и сейчас остаются основополагающими в теории формирования природных вод. Многочисленные труды А. Е. Ферсма а посвящены миграции элементов, изучению форм и причин перемещения химических элементов на Земле. А. П. Виноградовым прослежена эволюция химического состава Земли и раскрыты основные черты геохимии океанических вод. Н. М. Страховым создана фундаментальная теория литогенеза. Большое значение для понимания геохимии осадочного процесса имеют труды Л. В. Пустовалова, А. Б. Ронов и ряда других советских геохимиков и литологов.

Недостаточное знание работ советских исследователей, несомненно, обедняет работу В. Эрста. Чтобы восполнить этот пробел, мы приводим список наиболее значительных работ советских литологов и геохимиков по теме исследований.

Необходимо обратить внимание читателя на некоторые спорные, а порою и просто ошибочные положения книги. В качестве исходной предпосылки при геохимических построениях В. Эрст принимает положение о неизменности солевого состава Мирового океана в течение длительного периода земной истории. Однако это положение не бесспорно. Имеются достаточно веские основания считать, что содержание некоторых компонентов природных вод претерпело заметные изменения в течение новейшего этапа развития Земли (500—600 млн. лет). Это прежде всего относится к соединениям углерода, серы, кальция и калия, накопление которых в природных водах связано и контролируется развитием живого вещества Земли (А. П. Виноградов, 1959 г.; Н. М. Страхов, 1963 г.; А. Б. Ронов, 1964 г.; И. С. Грамберг, 1973 г.). Недоучет данного обстоятельства может привести к ошибочному толкованию геохимических показателей при определении фациальной принадлежности отложений.

В. Эрст утверждает (см. гл. II), что песчаники и конгломераты являются неподходящими породами для выявления геохимических фаций. Положение это, конечно, полностью не может быть принято. Очевидно, что песчаные породы благодаря высокой проницаемости в большей степени, чем глинистые, подвержены постседиментационным изменениям. В то же время песчаные, алеври-

товые и глинистые породы являются составными частями единого литологического комплекса, где геохимические преобразования взаимосвязаны. Без знания процессов, происходящих в песчаных и алевроитовых пластах, нельзя правильно оценить информативность смежных глинистых пачек (Н. М. Страхов, 1960—1962 г.).

Ошибочным является утверждение В. Эрнста (см. гл. II), что при уплотнении глинистых пород в результате катионного обмена поровые воды обедняются натрием, магнием и калием. Работы советских и зарубежных исследователей показывают, что уплотнение глинистых пород действительно вызывает сдвиг адсорбционного равновесия, но следствием этого процесса может быть как обеднение поровых вод вышеупомянутыми элементами, так и их обогащение (Н. В. Тагеева, М. М. Тихомирова, 1962 г.; О. В. Шишкина, 1972 г.). Из трех названных элементов, пожалуй, лишь о калии можно говорить как об элементе, содержание которого в составе поровых вод обычно уменьшается с глубиной погружения. Это объясняется повышенной сорбированностью калия и его «сродством» к глинистым минералам. Однако известны примеры и обогащения калием поровых вод как за счет их концентрирования (при уплотнении глинистых пород), так и в результате разрушений калийсодержащих силикатных минералов (З. В. Пушкина, 1965 г.; Н. С. Спиро, 1969 г.).

Вряд ли можно согласиться с В. Эрнстом, что диагенез углей и вмещающих пород может протекать неодновременно (см. гл. II). Проявления диагенеза в разных компонентах осадочной породы различны, поскольку определяются не только физико-химической обстановкой в осадках, но и составом последних. Осадочная порода является многокомпонентной системой, и процессы уплотнения и диагенеза по-разному сказываются на ее составляющих (Н. М. Страхов, 1960—1962 гг.).

В книге читатель встретится с термином «битуминозные угли». Под этим неудачным названием, широко распространенным в английской и американской литературе, понимаются практически все разновидности каменных углей, обладающих спекаемостью. Данное свойство углей ранее связывали с гипотетическим присутствием в углях битумного вещества. Последующие исследования показали, что эти представления ошибочны.

В заключение следует сказать, что книга В. Эрнста, несмотря на некоторые недостатки, представляет несомненный интерес для советских литологов и геохимиков. Она посвящена новой и актуальной проблеме, в ней удачно обобщен накопленный к настоящему времени опыт геохимической диагностики фаций, привлекает и ее методическая направленность.

Д-р геол.-минералог. наук,
проф. И. С. ГРАМБЕРГ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимический анализ фаций — особый раздел геохимии и геологии. Первая попытка распознать осадочные отложения различного происхождения с помощью геохимии была сделана Г. Бишофом [12]. В своей ставшей теперь знаменитой работе он привел некоторые химические элементы и соединения, типичные для определенных фациальных обстановок, например бор, характерный для морских осадков, сульфиды металлов для зон, обогащенных сероводородом. Более того, он оказался первым исследователем, предположившим, что все «растворимые породы» континентов непременно присутствуют и в океанах. Такое первоначальное представление о фациях было дополнено Ю. Ротом [221], открывшим новые элементы в океанических водах и остатках морских организмов. Однако данные, использованные этими двумя исследователями, были малочисленны и их можно рассматривать лишь как качественные результаты несовершенных химических анализов.

Сомнительную ценность для диагностики фаций имели и другие анализы, относящиеся к первым десятилетиям нашего века. Например, Ф. Кларк [34] указывал в составе горных пород только 50 элементов, что составляет лишь половину всех химических элементов, установленных в породах на сегодняшний день. В той же работе такие элементы, как медь, свинец, цинк и мышьяк, определялись только приблизительно. Тем не менее они, как и другие рассеянные элементы, исключительно важны для геохимического анализа фаций анаэробных обстановок. Дальнейший про-

гресс фациально-химических исследований зависел поэтому от развития методов химического анализа, а также от определения понятия «фа́ция», принятого после специальной сессии Геологического общества Америки в ноябре 1948 г., посвященной этой проблеме.

По упомянутым причинам проведение современных геохимических анализов стало возможным лишь после второй мировой войны. С тех пор по геохимическому изучению фаций было опубликовано множество работ, но они рассредоточены в различных изданиях в виде многочисленных мелких статей. Большинство результатов этих работ собрано здесь в специальной сводке по геохимическому анализу фаций. В основу книги положено представление о фациальном анализе, сформулированное К. Крейчи-Графом [149].

ПОНЯТИЕ «ФАЦИЯ»

Каждая область естественных наук имеет свои особые термины или выражения, отражающие влияние физических и химических процессов на объекты данной науки. В науках о Земле таким термином является «фация», а поскольку его впервые ввел в литературу Стено еще в 1669 г., термин этот претерпел много изменений. В 1838 г. выпла в свет работа А. Грессли, в которой автор, наблюдавший изменения литологического состава в юрских пластах Восточной Франции, выделил пресноводные, солоноватоводные и морские отложения. Он рассматривал изменения в петрографическом составе, геологических особенностях и палеонтологических признаках как критерий для выделения фации. Примерно в то же самое время Прево различал пелагическую, субпелагическую и литоральную фациальные зоны, а также коралловую и губковую фации. Таким образом, его понимание фации включает в себя отложения (осадки) и содержащиеся в них главные органические компоненты. Зюсс применял понятие «фация» в том же смысле.

Все приведенные фации относились к горизонтальному распространению отложений. Н. А. Головкинский [94] также ввел в 1869 г. в русскую литературу термин «фация», но особо подчеркнул изменение фаций не только по простиранию пласта, но и по разрезу*. Несколько отличное толкование этому термину

* При рассмотрении эволюции понятия «фация» автор не приводит определение другого известного русского ученого — А. А. Иностранцева, который писал: «Под именем фаций, типов, областей и провинций понимают различие в горизонтальном направлении одновременных образований как в палеонтологическом, так и в петрографическом отношении» (Иностранцев А. А. Геологические условия на севере Сибири в 1869 и 1870 гг. Спб., 1872. 484 с.). Там же он указывал, что «данная группа геологических образований может включать в себя фации: пресноводную, береговую, морскую, океаническую и т. д.» — *Прим. перев.*

дал в своей работе Ю. Вальтер [284], в представлении которого «отличительные признаки одновременно образованных горных пород называются фациями». Он считал также, что фация — это литологическое выражение условий образования отложений. Наиболее существенным вкладом Ю. Вальтера в учение о фациях явилась предложенная им «корреляция фаций».

Из многочисленных определений понятия «фация», предложенных в текущем столетии, для геохимических целей пригодны лишь несколько. Определение «фации» А. В. Казаковым [130] не учитывает связи с условиями осадконакопления, поскольку он понимает под фацией только отличие палеогеографических и геохимических особенностей. Этот же автор различал «современную» и «ископаемую» фации и определял современную фацию как часть земной поверхности, имеющую на всем протяжении одинаковые физико-географические и геохимические характеристики*. Л. В. Пустовалов [206] использовал наиболее существенную часть этого определения для выделения «ископаемой геохимической фации». При этом под фацией он понимает отдельный пласт или свиту пластов, которые в течение своего формирования находились в однородных геохимических условиях на значительных расстояниях (например, морская фация**). По некоторым особенностям среды осадкообразования Л. В. Пустовалов подразделил отдельную фацию на ряд подчиненных. Например, по различному потенциалу окисления среди морских геохимических фаций он выделил сероводородную и сидеритовую.

Далее Л. В. Пустовалов вводит термин «терригенно-минералогические фации», стремясь подчеркнуть, что различия в комплексе терригенных компонентов могут быть связаны не только с разными источниками сноса, но также и с изменениями в составе терригенных компонентов в ходе осадочного процесса. Тем самым сделана попытка учесть в определении «фация» происхождение материала. Для геохимических целей представляют интерес взгляды Н. Б. Вассоевича [272] на изменение фациальных характеристик (фации обстановок) отдельных этапов формирования горной породы. Так, Н. Б. Вассоевич выделяет:

- 1) «оригофации» — фации первичной обстановки осадкообразования;
- 2) «лапидофации» — фации обстановок диагенеза;
- 3) «денсофации» — фации обстановок метаморфизма;
- 4) «экседофации» — фации обстановок выветривания.

* Автором не затрагиваются работы Д. В. Наливкина, который первый дал различные определения современной и ископаемой фаций (Наливкин Д. В. Учение о фациях. Изд. 2-е. Л. — М., 1933. 282 с.) — *Прим. перев.*

** Автор книги недостаточно точно передает мысли Л. В. Пустовалова, который под ископаемой геохимической фацией понимал «пласт или свиту пластов, которые на всем протяжении обладают одинаковой изначальной геохимической характеристикой, возникшей в результате односторонних условий образования осадочной породы». (Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Ч. 1. Л.-М., 1940. 468 с.) — *Прим. перев.*

Эти определения фаций объединяют совокупность всех характеристик пород как в процессе литификации, так и после него. В 1948 г. Л. Б. Рухиным [225] было предложено еще одно определение фации. Оно основывается на выделении однообразных по литологическому составу отложений, характеризующихся одинаковыми условиями осадконакопления (например, песчаные фации). Автор также применяет термин «макрофация», под которым объединяются близкие по генезису фации.

Одновременно М. В. Кленова [135] дает новое содержание термину «морская фация», понимая под ним одинаковые физико-химические, физико-географические и биохимические условия и один и тот же источник сноса*.

Большинство из рассмотренных до сих пор определений касались лишь литологических особенностей и характерных условий седиментаций. Р. Мур [173, 174, 175] вводит новый термин «физиофация», который обозначает общую неорганическую характеристику осадочных пород. Р. Мур проводит различие между терминами «фация», которым следует называть обособленные части определенной стратиграфической единицы, и «литофация», применяемым им в самом широком смысле к осадочным отложениям (независимо от их стратиграфического расчленения, включая как неорганические, так и органические характеристики осадочных пород) и указывающим на условия их отложения. Введенный ранее Дж. Уэллсом [294] термин «литотип», по мнению Р. Мура, относится к самим окружающим условиям, а не к их проявлению в виде горной породы.

Соответственно термин «биофация», обозначающий общую биологическую характеристику осадочных образований, требует, по мнению Р. Мура, введения нового термина «биотоп», который обозначает окружающие органические условия. Л. Л. Слосс и др. [239] использовали термин «биофация» для обозначения фаунистических и флористических комплексов, в то время как У. К. Крумбайн и Л. Л. Слосс [151] использовали его для обозначения развития ископаемых в определенной органической среде (биотоп). Другой термин — «тектофация» — был предложен Л. Л. Слоссом и др. [239] для обозначения «группы слоев, отличающихся в тектоническом аспекте от смежных одновозрастных слоев». Эти же авторы предложили термин «тектотоп», обозначающий «слой или последовательность слоев, особенности которых указывают на их накопление в сходной тектонической обстановке».

Все определения, касающиеся лито-, био- и тектофаций, претерпели некоторые изменения в американской геологии. К. Данбар и Дж. Роджерс [61] учитывают в своей концепции фаций все

* Автор привел неполное определение «морская фация», данное М. В. Кленовой, которое включает в себя также «одинаковый генезис как органогенных, так и минерогенных частиц с одинаковой флорой и фауной, пережившими одну и ту же геологическую историю» [135]. — *Прим. перев.*

литологические и (в широком смысле) все структурные и тектонические особенности вплоть до проявлений метаморфизма. К. Лохман [165] использовал термин *фа́ция* для подразделения нерасчлененных пород на основании их литологических особенностей. Б. Каммел [156] интерпретировал *фа́ции* как литологически различимые языкообразные тела. Однако для диагностики геохимических *фа́ций* эти определения, основанные сугубо на литологических особенностях, не имеют особого значения. То же самое относится и к другим известным в литературе терминам (геосинклинальные *фа́ции*, платформенные *фа́ции*, *фа́ции* предгорных прогибов), предложенным Л. Слоссом и др. [239].

Таким образом, из целого ряда определений для геохимических целей подходят лишь немногие. Геохимические *фа́ции*, по Л. В. Пустовалову [206], подразумевают наличие постоянных геохимических условий на значительных протяжениях, что характерно прежде всего для морских отложений. Дальнейшее выделение геохимических *фа́ций* (например, сероводородной и сидеритовой) возможно только в морских осадках, хотя и пресные воды могут обладать различным потенциалом окисления. Термин *терригенно-минералогические фа́ции*, введенный Л. В. Пустоваловым, выделяется по двум разным признакам: источникам минерального питания и изменениям в составе терригенных компонентов в ходе осадочного процесса. Более того, этот термин легко спутать с общепринятым понятием «терригенные *фа́ции*», которое относится к континентальным отложениям (например, угольным формациям).

Использование понятия «физиофа́ция» Р. Муром для геохимических целей имеет слишком широкий смысл, так как в его определение включаются все неорганические компоненты осадка: минералы, рассеянные элементы, связанные с глинистыми минералами, и поровая вода. Следовательно, физиофа́ция может рассматриваться только как *фа́циальное* подразделение высшего ранга (*super-unit*).

Поэтому для определения геохимических особенностей в качестве специального *фа́циального* подразделения предлагается термин «гидрофа́ция». Под геохимическими особенностями подразумеваются соленость, температура и окислительно-восстановительный потенциал; все эти характеристики способны определять *фа́циальную* картину в осадках, но они не являются единственными как для морских, так и континентальных областей осадконакопления. Как подчиненные понятия *фа́ции* солености, температуры и окислительно-восстановительного потенциала (первое из которых уже принято в литературе) подлежат особому рассмотрению.

Геохимический анализ *фа́ций*, который основан на изучении состава горных пород и содержания в них органики, связан, таким образом, с литофа́циями. Подобного рода *фа́циальный* анализ проводится для известняков, доломитов и рифовых комплексов.

Свойства фаций, в основе которых целиком или частично лежат органические компоненты, относятся к биофациям. Среди последних различаются диатомовые, радиоляриевые, кремнистые и углистые отложения. Эти понятия сохраняются даже в тех случаях, когда изучаемые породы подверглись процессам метаморфизма или выветривания (до тех пор, пока характерные особенности таких фаций не будут уничтожены).

Г Л А В А II

ПРЕДПОСЫЛКИ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

ПОСТОЯНСТВО СОСТАВА ОКЕАНОВ

Важнейшей предпосылкой, определяющей возможность проведения геохимического фациального анализа, является постоянство состава океанических вод в течение длительного периода истории Земли. Такое постоянство могло иметь место в том случае, когда привнос химически растворимых компонентов за счет континентального выветривания и вулканических эманаций компенсировался удалением этих компонентов организмами и осаждением. Следует также учитывать, что компенсация могла происходить за счет непрерывного увеличения водной массы в океанах. В то же время баланс растворенных компонентов мог нарушаться, если, например, из океанических вод за относительно краткий период происходило массовое осаждение солей.

Менее существенно для образования осадков наличие воды и выветривание. Выветривание может происходить как при процессах восстановления (железа, марганца), так и окисления и поэтому не зависит от первоначального состава атмосферы; однако в обоих случаях вода необходима как агент растворения и переноса. Существуют различные мнения о том, на какой из ранних стадий истории нашей планеты произошла конденсация воды. У. Руби [266, 268] предполагал, что конденсация воды не сопровождалась существенным изменением первичной атмосферы, состоявшей из углекислого газа, азота и сероводорода. По мнению Г. Юри [223, 224], ранняя атмосфера состояла из метана, аммиака, водорода, паров воды и азота, а также небольшого количества углекислого газа и сероводорода. В этом случае гидросфера могла, видимо, образоваться только после фотохимической диссоциации воды в высоких слоях атмосферы. Кроме того, отмечается возможность гравитационного разделения водорода и кислорода в верхней части атмосферы, а также частичного окисления CH_4 , NH_3 , H_2S , C , N_2 , Fe^{2+} [291]. При такой интерпретации примитивная атмосфера должна была существенно измениться, прежде чем

сформировалась водная масса. Соответственно конденсация воды должна была произойти позже, чем это имело бы место при соответствии атмосферы модели Руби *. В пользу модели Юри — Ведыполя свидетельствуют два обстоятельства. Во-первых, низкое (по сравнению с первоначальным) содержание в современной атмосфере водорода, количество которого составляет лишь десятую часть содержания кислорода. Во-вторых, возникновение жизни требует наличия предполагаемых моделью Г. Юри веществ, таких как метан и аммиак [191].

Начальное количество воды в первичном океане оценить трудно. Ввиду высоких температур на поверхности вода находилась преимущественно в парообразном состоянии, а остаток был распределен, вероятно, в различных бассейнах. По сравнению с другими компонентами первичной атмосферы вода значительно раньше достигает точки конденсации (точка кипения аммиака $33,4^{\circ}\text{C}$ и сероводорода $60,75^{\circ}\text{C}$). Поэтому вода могла оставаться устойчивой в процессе геохимического развития, при котором физико-химическая активность в несколько раз выше, чем при температурах, существенно меньших.

Дополнительными благоприятными факторами являются способность молекул воды поляризоваться, что, очевидно, способствует образованию агрегатированных комплексов, а также высокая диэлектрическая константа воды. Упомянутые свойства воды и высокие температуры могли обуславливать разложение и перевод в ионную форму многих веществ. Это, в свою очередь, приводило бы к интенсификации выветривания, которое, вероятно, началось бы задолго до того, как компоненты атмосферы и продукты их окисления (преимущественно углекислого газа) были растворены в достаточном количестве в океанах. Процессы выветривания усиливались, очевидно, благодаря образованию в воде агрессивного иона (HCO_3^-). В результате за счет выноса при разложении силикатов должно было бы увеличиваться в воде количество щелочей и щелочных земель.

Аналогичным образом восстановительная среда ранней первичной атмосферы и примитивной гидросферы должна была бы привести к возникновению преимущественно растворенных форм двухвалентных железа и марганца, а это, в свою очередь, — к реакции морской воды с сероводородом.

Ввиду указанных ограничений ранние отложения первичного океана могли быть представлены обогащенными магнием известняками и обогащенными марганцем железистыми осадками, которые

* Более подробно концепция У. Руби рассмотрена в книге Р. Хорна «Морская химия» (М., «Мир», 1972. 399 с.). В работах А. П. Виноградова «Введение в геохимию океана» (М., 1967. 215 с.), Р. Гаррелса, Ф. Маккензи «Эволюция осадочных пород» (М., 1974, 272 с.) с большей детальностью освещаются затрагиваемые здесь вопросы: состав первичной атмосферы, история формирования океана и солевой состав массы океанических вод. — *Прим. перев.*

вряд ли сохранились к настоящему времени. С началом процессов выветривания часть летучих компонентов первичной атмосферы терялась при реакциях с попадавшими в нее таким образом веществами. Другая часть этих компонентов использовалась для формирования начальных органических веществ. Последний процесс мог иметь место уже в относительно ранние периоды развития первичного океана. По мнению А. И. Опарина [191], заметному развитию примитивной жизни должно было предшествовать образование комплексных углеводных соединений. Согласно Г. Юри, они присутствовали в начальной атмосфере и были растворены в воде как неокисленные остатки этой атмосферы. Объединение таких молекул в ограниченном объеме воды легко себе представить.

Другая возможность образования основного материала органической жизни состоит в разложении аммиака, метана и воды первичной атмосферы и образовании формальдегидов под воздействием ультрафиолетовой радиации. Проведено множество экспериментов, показывающих возможность реакций между продуктами разложения и образования формальдегида в водном растворе в присутствии кальция (гликольальдегид, фруктозы, гексода). Подобным же образом можно объяснить возникновение сахаров, аминокислот, пуриновых и пиридиновых оснований, которые в термодинамических поверхностных условиях на ранней стадии существования Земли могли находиться в полимерном состоянии.

Таким образом, процессы выветривания стали возможны уже после начальной конденсации первичной атмосферы и, очевидно, усиливались с постепенным поступлением в воду и смешиванием в ней атмосферных компонентов. Растворенные в воде газы первичной атмосферы расходовались как на реакции с продуктами выветривания, так и на формирование органического вещества. Усложнению этих простейших рассеянных органических веществ благоприятствовали, с одной стороны, ограниченный объем воды, а с другой — насыщенность растворов кальцием. Можно поэтому предположить, что эта первая фаза биохимического развития должна была происходить на относительно ранней стадии существования первичного океана. Она практически закончилась с расходом большим количеством первичных компонентов атмосферы и прекращением интенсивного выветривания силикатов.

В работах Э. Конвэя [39, 40], Дж. Л. Калпа [154], К. К. Турекьяна [262], О. Брайча [20], К. Ведепола [291] содержатся сведения о второй фазе развития океана. В течение первой фазы основное значение имели реакции воды и растворенных веществ. В течение второй фазы происходит увеличение объема воды в раннем океане за счет дегазации Земли. На этой стадии развития появляется уже большая часть углекислого газа, хлора, азота серы и бора. Появление столь значительного числа летучих компонентов (по У. Руби, избыток летучих) не может быть объяснено,

согласно подсчетам В. Гольдшмидта [91] и Э. Конвэя [39, 40], выделением их только за счет процессов выветривания. К. Корреис [42] и К. Ведеполь [291] подчеркивают, что дегазация в позднейшей истории Земли значительно уменьшилась, хотя в большей или меньшей степени продолжается до настоящего времени.

Последняя, и для геохимического фациального анализа наиболее важная, фаза развития океанов начинается с поступления в них переотложенного осадочного материала и образования осадков, связанных с развитием органической жизни. За этот период — с конца докембрия до настоящего времени — объем воды и осадков в океанах увеличился, согласно подсчетам К. Турекьяна, только на 15% (благодаря дегазации, выветриванию отложений и метаморфизму). Увеличение объема водной массы, по представлению этого и других авторов, показано на рис. 1.

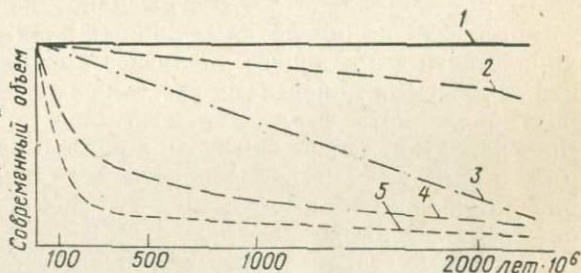


Рис. 1. Увеличение объема воды в океане [168].

1, 3 — по Э. Конвэю; 2 — по Кюнэну; 4 — по Твенхофелю; 5 — по Ю. Вальтеру.

В бассейны поступал материал, возникший в результате выветривания преимущественно осадочных образований. В течение предыдущих фаз, наоборот, в процесс были вовлечены вулканические породы. Преобразование вулканических пород в осадочные в результате выветривания сопровождалось, вероятно, трехкратным увеличением количества транспортируемого реками растворенного материала [291]. При этом в океан поступало больше кальция, чем натрия.

Биогенное влияние на состав морской воды очень существенно. Организмами усваивается углекислый газ, а кислород остается свободным. Кислород морской воды расходуется на дыхание живого и окисление погибшего и осаждающегося планктона. Сколько кислорода расходуется таким образом, можно оценить по годовой продукции планктонных организмов, составляющей 10^{12} — 10^{13} т (по данным К. Ведеполя на основании расчета Б. А. Скопинцева и С. Н. Тимофеева [240]). Для образования известковых скелетов извлекается также углекислый газ. Организмы с известковыми раковинами поглощают, кроме того, стронций, бор, медь, марганец, железо [44, 203]. Арагонитовые раковины в зависимости от фациальных условий могут концентрировать бор, барий, рубидий и стронций [61]. По сравнению с морской водой организмы в 100—400 раз больше обогащены медью, железом, ванадием, цинком, а некоторые даже и золотом [144].

Под влиянием бактерий в осадках происходит разложение органических веществ с выделением некоторого количества сероводорода. Сероводород взаимодействует с тяжелыми металлами, а также приводит к образованию в застойных частях бассейнов условий, препятствующих окислительному разложению погибших организмов. Азотные вещества образуются при разложении протеинов (протеин → амины → аммиак) и за счет дегазации мантии. Сходным образом за счет дегазации мантии компенсируется убыль углекислого газа, извлекаемого из морской воды при формировании осадков и известняковых раковин. Аналогичный подход, по мнению В. Рике [216], возможен и в отношении серы.

Многие компоненты морской воды участвуют в образовании глинистых минералов. Свежие аутигенные хлориты содержат 4% воды [129]. Вода поглощается также межслоевым пространством монтмориллонитов. Значительное количество воды содержится в нелитифицированных донных илах. Но более важны для химического фациального анализа адсорбция и полное поглощение глинистыми минералами рассеянных элементов. При переходе монтмориллонита в хлориты последние поглощают хлор [129]. Бор, вероятно, может замещать алюминий в четвертой координации в слюдах [104]. Неопределенное количество рассеянных элементов может также входить в состав органического вещества битуминозных осадков.

С другой стороны, рассеянные элементы могут извлекаться в раствор из глинистых отложений при их размыве. Таков же результат разложения органических остатков в морской воде и осадках. Несколько десятилетий назад предполагалось, что прогрессивное поглощение осадками рассеянных элементов должно существенно обеднить морскую воду в отношении этих элементов. Например, В. Гольдшмидт [92] пытался выявить эту тенденцию путем сравнения содержания бора в различных отложениях. Однако рассеянные элементы могли концентрироваться в осоложняющихся морских бассейнах, так что обогащение отложений такими элементами должно проявляться в слоях более молодого геологического возраста (например, распределение брома в сильвините). Важно выяснить, какое место занимают эти процессы в геологической истории, поскольку они влияют на общее распределение рассеянных элементов.

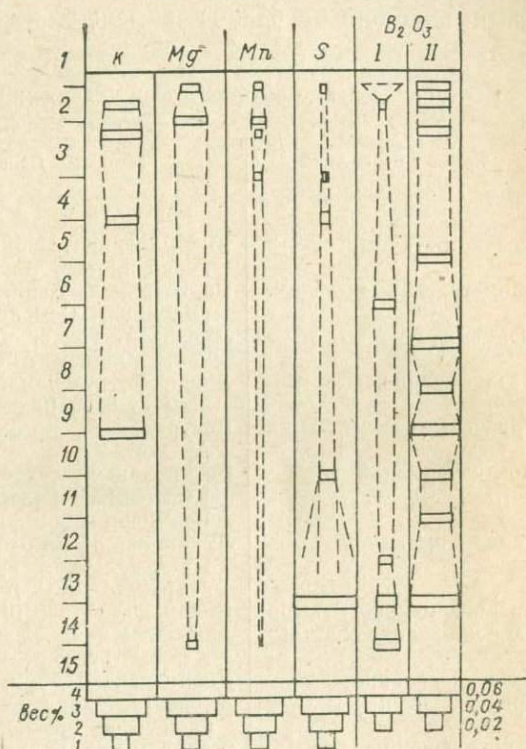
Имеющийся фактический материал довольно разнороден, но он в общем виде выявляет практически все изменения в распределении элементов. Примерная оценка распределения элементов в глинистых породах различного возраста в Северном полушарии показана на рис. 2. Имеются различия между данными по бору В. Гольдшмидта [92] и В. Эрста [71, 74], так как последний учел ошибки более ранних аналитических определений [7]. Последние сведения указывают на относительное постоянство содержания бора в течение длительных периодов времени [74, 104, 201]. Данные В. Рике [216], С. Ландергрена и Ф. Мангейма

[160] выявляют тенденцию уменьшения количества серы в послеордовикское время. Содержания марганца и магния, наоборот, увеличиваются к настоящему времени, тогда как суммарное количество общего железа остается примерно одинаковым.

Сказанное иллюстрирует только общую тенденцию распределения некоторых элементов. Значительно более представителен

Рис. 2. Среднее содержание некоторых элементов в отложениях различных систем [71, 74, 92, 160, 216].

Отложения: 1 — современные мелководные, 2 — глубоководные; 3 — третичные; 4 — мезозойские; 5 — верхнемеловые; 6 — нижнемеловые; 7 — лейасовые; 8 — среднетриасовые; 9 — нижнетриасовые; 10 — пермские; 11 — верхнекаменноугольные; 12 — девонские; 13 — силурийские; 14 — ордовикские; 15 — кембрийские.
I — по В. М. Гольдшмидту, II — по В. Эрнсту.



обзор поведения различных элементов в отложениях Русской платформы начиная с протерозоя [275]. Этот обзор указывает на последовательное уменьшение содержания калия, а также алюминия и титана в мезозое, тогда как отношение Ca/Mg возрастает от древних отложений к молодым. Максимальные концентрации алюминия и титана соответствуют времени трансгрессий или формирования континентальных, мелководных и угленосных отложений. Обзор данных по стронцию в известняках Северной Америки доказывает уменьшение содержания стронция от ордовикских к пенсильванским отложениям [155]. Количество кальция увеличивается от древних к более молодым отложениям [291].

Приведенные данные показывают, что в течение последней фазы развития океана не было постоянных соотношений между различными элементами. Это справедливо для всех подчиненных

компонентов морской воды, занимающих среди растворенных веществ места с пятого и ниже после H_2O , Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} . Колебания их концентраций могут объясняться различной интенсивностью процессов выветривания, а также разными масштабами трансгрессий. Согласно приведенному обзору значительно меньшие колебания содержания летучих компонентов обусловлены компенсационным балансом между их удалением с осадками

Таблица 1

Распределение эвапоритовых отложений (по О. Брайчу [20])

Возраст отложений	Области развития
Позднетретичные	Юго-Западная Сибирь, Предкарпатский передовый прогиб, Азербайджан, Иран
Раннетретичные	Центральная Азия, Верховья Рейна, Эбро (Испания), Сомали
Меловые	Луизиана, Техас, Флорида (США), Таджикистан, Южная Америка, Центральная Азия
Позднеюрские	Арканзас, Алабама, Юта, Техас (США), Таджикистан, Западная Европа
Триасовые	Центральная и Западная Европа, Сахара, Апеннины
Позднепермские	Центральный Техас, Колорадо, Нью-Мехико, Юта (США), Северо-Германская низменность, Великобритания, Польша
Раннепермские	Луизиана, Западный Техас, Оклахома (США), Предуральский краевой прогиб, Каспийская депрессия (СССР), Австрия
Позднекаменноугольные	Колорадо, Юта (США)
Раннекаменноугольные	Дакота, Мичиган, Западная Виргиния (США), Канада, бассейн Амазонки
Позднедевонские	Днепровско-Донецкий прогиб
Среднедевонские	Альберта, Мичиган, Западная Виргиния (США), Саскачеван (Канада)
Раннедевонские	Северная Сибирь
Силурийские	Мичиган, Нью-Йорк, Западная Виргиния (США), Центральная Сибирь
Раннекембрийские	Ангарио-Ленский район, Индия, Иран

и привнесом за счет дегазации. С другой стороны, главные компоненты океанической воды, занимающие пять первых мест в шкале концентраций, могли испытывать большие колебания содержания, так как расходовались в некоторые периоды на формирование соляных толщ. В табл. 1 приведены данные о наиболее важных эвапоритовых толщах мощностью более 100 м. Точное количество солей, содержащихся в этих толщах, неизвестно. По оценке Г. Рихтера-Бернбурга [215], уточненной О. Брайчем [20], в послеварисцийских отложениях Европы распределено $2 \cdot 10^{14}$ т $NaCl$ (0,5% содержания в океанах). По подсчету О. Брайча [20], общее количество соли в осадочной оболочке Земли состав-

ляет приблизительно $2 \cdot 10^{15}$ т, т. е. примерно 5% от содержания поваренной соли в морской воде. Согласно О. Брайчу, в этом объеме солей содержится $1,2 \cdot 10^{15}$ т хлора по сравнению с $0,13 \times 10^{15}$ т хлора в остальных отложениях (исключая пелагические). Для CaSO_4 соотношение иное: примерно $7 \cdot 10^{15}$ т содержится в эвапоритах [216] и столько же в остальных отложениях [5].

Количество поваренной соли в эвапоритах и остальных отложениях незначительно по сравнению с содержанием в океане. Количество же CaSO_4 , напротив, примерно то же, что и в морской воде. Поэтому содержания в ней Ca^{2+} и SO_4^{2-} могли изменяться и убывать после каждого периода солезакопления, тогда как хлоридность и щелочность морской воды не менялись.

В заключение отметим, что в ходе третьей фазы развития океанов объем воды, привнос и осаждение химических компонентов были в среднем постоянны. Все второстепенные нелетучие компоненты, а также Ca^{2+} и SO_4^{2-} испытывали незначительные колебания. Однако для геохимического фацеального анализа эти элементы имеют ограниченное значение. Намного важнее некоторые летучие компоненты, которые в течение данной фазы развития океана характеризовались равновесием между привносом и осаждением. Колебания содержаний в течение двух ранних фаз развития океана для геохимического анализа фацций несущественны, поскольку отложений соответствующего возраста практически не сохранилось.

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТА

Климатические колебания по сравнению с медленными изменениями состава океанических вод были более частыми. Влияние климатических изменений сказывается прежде всего на процессах выветривания и формирования континентальных и шельфовых отложений. Периоды геологической истории Земли с характерными климатическими условиями легко устанавливаются по таким специфическим типам пород, как эвапориты, угли и тиллиты.

Образование эвапоритов (за редким исключением) связано с периодами относительно сухого жаркого климата. Эвапориты, как отмечалось, содержат лишь около 5% поваренной соли от ее количества в океанических водах, но примерно равное количество CaSO_4 . Второстепенные компоненты морской воды связаны с климатическими изменениями более тесно. Магний образует ряд слаборастворимых соединений и осаждается в составе доломита, магнезита, гидромагнезита, гидрокарбоната магния, а также аутигенного хлорита, тогда как кальций вступает в реакцию с сульфатом морской воды и осаждается в виде гипса лишь при более сильном испарении [20]. Ангидриты центральной части цехштейнового бассейна обогащены бором до 600 г/т, тогда как в периферических отложениях бассейна его содержание составляет только 20 г/т [20, 104]. Количество стронция (в целестине и за

счет замещения кальция в ангидрите) также увеличивается в начальной стадии осаждения солей и достигает максимальной величины в прибрежных отложениях. Бром постепенно накапливается в остаточной рапе эвапоритового бассейна, и поэтому его наибольшие концентрации характерны для сформированных в последнюю очередь слоев калийной соли (за счет замещения хлора в сильвине).

При возобновлении связи эвапоритового бассейна с морем химический состав осаждающегося материала быстро изменяется. С другой стороны, эвапориты, сформированные в закрытом бассейне, не имеющем связи с океаном, обедняются некоторыми элементами. В этом случае следует, например, ожидать уменьшения содержания бора вверх по разрезу эвапоритовых толщ. Отложения бассейнов, характеризовавшихся смешением остатков морской воды и вод континентального стока, обогащены сульфатом натрия.

Жаркий сухой климат приводит к специфическим процессам выветривания на континентах. В этих климатических зонах при отсутствии осадков или малом их количестве продукты выветривания не выносятся. Испарение при периодическом увлажнении почв вызывает эфлоресценцию — образование соляных выцветов (налетов) на поверхности. Образование поверхностных известковых, кремнистых, гипсовых, соляных корок за счет растворенных в грунтовых и приповерхностных водах соединений при смене сухих и влажных периодов вполне закономерно. Для субтропических и тропических умеренно влажных климатических зон характерным продуктом выветривания являются красноцветы. М. Шварцбах [231] отметил, что они типичны для современных саванн, но ископаемые красноцветы приурочены, видимо, к областям со скудной растительностью и чередованием аридного и гумидного климата (например, пермо-триасовый красный лежень). Красная окраска этих пород часто вторична. Красный лежень Центральной Европы связан с выносом продуктов выветривания каменноугольных отложений.

Для многих красноцветных отложений типично обогащение медью. В Марокко шесть меденосных горизонтов среди пермо-триасовых красноцветов с растительными остатками содержат около 0,7% меди. Сходные концентрации меди в красноцветах аридной зоны отмечены в СССР (Предуралье) и США.

Многие красноцветные отложения обогащены бором. Содержание бора в глинистых красноцветах вдвое или втрое больше, чем в морских глинах [71]. Поскольку бор весьма устойчив при выветривании ввиду прочного внедрения в кристаллическую решетку слюд, то повышение его концентрации связано, скорее, с осолонением при выпаривании мелководных морских бассейнов, а не с привносом бора грунтовыми водами.

В этих богатых бором отложениях среди глинистых частиц содержатся обычно зерна ангидрита, указывающие на диагене-

тическое изменение глинистого осадка. Растительные остатки по соседству с глинами, содержащими включения ангидрита, не найдены, но они присутствуют в стефанских слоях и в нижнем красном лежне, где имеются даже углистые пласты, сингенетичные красноцветам. Красноцветность же среди угленосных серых отложений, например среднего карбона Уэлса [16] и карбона Рура [233], может рассматриваться как постседиментационная. Угли ассоциируют не только с красноцветами, но и с отложениями, указывающими на относительно холодный климат: в Австралии наиболее древние пласты углей найдены сразу над серией тиллитов, а в Южной Африке маломощные угольные прослойки вскрыты бурением непосредственно в верхней части более чем 300-метровой толщи тех же тиллитов [200].

Э. Плумштед указывает также на присутствие *Gangamopteris* и *Glossopteris* до и во время оледенений. О прохладном климате при формировании позднекарбонных углей на южных континентах свидетельствуют не только тиллиты, но и присутствие листовых растений и стволов с годовыми кольцами роста. В свою очередь автохтонные угли среди красноцветов указывают если не на жаркий, то по меньшей мере на теплый климат с периодическим увлажнением. Эти примеры приводят нас к выводу о том, что угленосные отложения могут формироваться в широком диапазоне климатических зон, а не исключительно в теплых гумидных областях (угленосный пояс позднего карбона). Следовательно, значение угленосных отложений как климатического индикатора ограничено. Подобное же ограничение может быть применено к эвапоритам мелких внутриконтинентальных впадин. Например, глинистые прослойки среди олигоценовых калийных солей в верхах отложений Рейнского грабена содержат хорошо сохранившиеся растительные остатки, свидетельствующие о близости к эвапоритовому бассейну тропических лесов, что указывает на влажный климат.

Надежными свидетелями теплого климата являются древние латериты (бокситы), морские известняки и рифы. При определенных условиях (в случае гранитного субстрата) о теплом влажном климате свидетельствуют каолинитовые породы, подстилающие слои бурых углей. Спорными признаками холодного климата в геологическом прошлом являются эрратические валуны, абразионные поверхности, морены и другие ледниковые формы ландшафта.

Приведенные примеры показывают, что не все так называемые климатические индикаторы определяют климат. Если мы хотим проследить влияние климата на состав океанических вод, то должны ограничиться климатическими явлениями, более или менее синхронными на обширных территориях Земли.

Соленакпление известно в силуре, среднем девоне, пермтриасе, поздней юре и в третичное время (см. табл. 1). О. Брайч [20] показал, что отмеченные отложения солей не оказали реша-

ющего влияния на химический состав вод Мирового океана. В то же время химизм эпиконтинентальных замкнутых морских бассейнов испытывал существенные изменения, выразившиеся в обеднении осадков малыми элементами. Это необходимо учитывать при геохимическом фаціальном анализе.

Замкнутые окраинные бассейны могут являться временными областями речного стока. Длительное осаждение солей из океанической воды этих бассейнов приводит к изменению ее химического состава. В результате не только отложения указанных бассейнов отличаются от отложений нормального морского режима, но появляются также сообщества специфичной фауны (типа солонатоводной фауны Каспийского моря). Такого типа эпиконтинентальные бассейны в зоне аридного климата вероятны для некоторых периодов геологической истории: девона (древний красный песчаник), перми и триаса (красный лежень, пестрый песчаник и кейпер).

Периоды формирования угленосных отложений часто предшествуют соленакоплению.

Уголь	Соли
Верхний карбон	Пермь
Верхний * кейпер	Средний кейпер
(глинистый уголь, ФРГ)	(гипсовые слои, ФРГ)
Третичные отложения	Третичные отложения
Эоцен	Олигоцен
Миоцен	Миоцен-плиоцен (Карпаты)

* Автором допущена ошибка, следует читать «нижний». — Прим. перев.

Можно предполагать взаимосвязь между выделением углекислого газа на ранних стадиях углеобразования и увеличением его количества в атмосфере (тепличный эффект). Упомянутые К. Ведыполем [291] исследования П. Клауда [38] и Г. Пласса [199] подтверждают предположение Г. Аррениуса [3] о сильной зависимости климата от содержания углекислого газа в атмосфере, температура которой возрастает при этом прямо пропорционально. Изучение земного газовыделения [76] показало, что заметное выделение газов возможно из околоповерхностных слоев при раскрытии и закрытии протяженных трещин под влиянием суточного ритма Луны (земные приливы и отливы из-за влияния силы тяжести этого спутника Земли). Благодаря очень широкому распространению угленосных отложений в позднем карбоне, формирование которых длилось начиная с вестфалиа D и до наступления трансгрессии в цехштейне, в атмосферу могло поступить довольно большое количество углекислого газа. Подобная же ситуация возникает при формировании вблизи земной поверхности скоплений нефти.

Угольные бассейны, подобно эвапоритовым, могли быть ловушками для химических компонентов, выносимых реками. Известно, что в Вестфалии реки в позднем карбоне обычно сильно

меандрировали на прибрежных равнинах. Они разделялись на множество рукавов, которые часто сливались и образовывали большие водоемы, затопляющие покрытые растительностью районы. В результате зола растений из угленосных толщ содержит многие рассеянные элементы, характерные для углей, причем концентрации некоторых из элементов часто весьма значительны (германий, бериллий, мышьяк, медь, цинк, свинец).

Таким образом, определенная часть элементов не попадает в периферийные моря (моря передовых прогибов) до тех пор, пока соответствующие отложения не размыты последующей трансгрессией. В общем балансе океанов эти потери весьма существенны. Соответственно должно приниматься во внимание местное сокращение выноса химических компонентов в периоды сухого климата, а также во время формирования углей, что возможно при различных температурах. Продукты физического выветривания в условиях сухого жаркого климата, временно сцементированные в поверхностные коры, при трансгрессиях могут быть переотложены в морские бассейны. В связи с этим, как и при переотложении продуктов глубоко выветрелых пород (бокситовая формация), в бассейны за относительно короткое время поступает большое количество аккумулярованных химических компонентов. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов [275] показали, что наибольшие содержания алюминия и титана обнаруживаются в отложениях, связанных с подобными трансгрессиями. В данном случае при геохимическом фациальном анализе необходим учет влияния климата.

Суммируя сказанное, отметим, что кратковременные периодические изменения климата не оказывают заметного влияния на состав океанической воды, но существенно отражаются на составе вод окраинных бассейнов. Угли и отложения мелких эвапоритовых бассейнов не могут быть региональными климатическими индикаторами, так как их образование возможно в различных климатических зонах. Следовательно, указанные отложения не могут использоваться как сравнительные стандарты при оценке геохимических показателей особенностей климата.

ВЛИЯНИЕ ТЕКТОНИКИ

Интенсивность выветривания и транспортировки его продуктов реками зависит не только от климата, но и от тектоники. Образование внутренних морей (Черное и Красное) и развитие передовых прогибов у поднимающихся гор также контролируется тектоническими процессами, равно как и морские трансгрессии, которые проникают далеко на сушу в пределах платформ.

Интенсивность выветривания зависит от климата и положения выветриваемой поверхности. В пределах ограниченного района разница между уровнем поверхностных вод и высотой окружающих гор может достигать нескольких сотен метров.

Даже в случае однообразного климата это приводит к совершенно различным по интенсивности процессам выветривания. В межгорных впадинах каменноугольного периода (внутренние молассы) теплый, периодически влажный климат привел к глубокому красноземному выветриванию в горах, тогда как в наиболее глубоких частях впадин одновременно существовали условия для углеобразования. В сходных климатических ситуациях влияние тектоники способно вызывать весьма значительные различия в характере выветривания.

От тектоники зависит также, какие породы обнажаются в зоне выветривания. Например, Богемский гранитный массив был выведен в зону эрозии варисцийским орогенезом, и теплый, влажный климат на границе триаса и юры вызвал интенсивное выветривание и каолинизацию гранита. Поэтому мы находим заметные количества каолинита в юрских континентальных отложениях на западном крае массива [152]. Только в зоне, переходной к юрским морским отложениям, преобладающий каолинитовый состав сменяется на иллитовый*.

Тип и интенсивность тектонических движений контролируют перемещение продуктов выветривания. В равнинных районах продукты выветривания гранитных массивов не могут быть перемещены на значительное расстояние (Финляндия, Южная Швеция), но в гористых районах глыбы оболочечных пород перемещаются и накапливаются в широких конусах выноса на склонах долин. Так, на ранних стадиях развития передовых прогибов только грубый материал достигает места осадконакопления, а мощность отложений соответственно очень велика. С отступлением края эрозии или расширением бассейна седиментации глинистый материал также может доставляться в зону осадконакопления при одновременном понижении скорости седиментации (зрелый передовой прогиб, например субварисцийский передовой прогиб).

Эти простые соотношения в действительности имеют большое значение для анализа геохимических фаций. Нельзя рассчитывать найти рассеянные элементы, связанные первично или вторично с иллитом, в отложениях, преимущественно состоящих из каолина. В быстро накапливающихся отложениях содержится относительно мало глинистого или органического вещества. Более того, в таких зонах осадконакопления привнос рассеянных элементов в глинистые минералы постоянно затрудняется перемешиванием осадков (этот вопрос более детально будет рассмотрен в следующем разделе).

Возникновение и развитие передовых прогибов и периферийных морей — следующая область, в которой тектоника играет важнейшую роль. В передовые прогибы, возникшие в ходе отно-

* В отечественной литературе принят термин «гидрослюдистый». — *Прим. перев.*

сительно коротких периодов складкообразования, поступают осадки практически только с прилегающей складчатой зоны. Каждый передовой прогиб, таким образом, слагается до некоторой степени различными осадочными комплексами, что затрудняет проведение анализа геохимических фаций. Разделение периферийных морей поднятиями и впадинами в значительной степени обуславливает развитие соленосной формации в условиях сухого теплого климата, а также бедной кислородом среды в глубоководных впадинах при любом климате. Таким же путем возникает особая фациальная обстановка, изучение которой может быть проведено только специальными геохимическими методами (окислительные фации).

Прекрасными примерами современных внутренних морей, имеющих ограниченные поднятиями доступы в открытый океан, служат Средиземное море (Гибралтар) и Черное море (Дарданеллы). Крайними морями, возникшими в пределах грабенов, являются современное Красное море, а в геологическом прошлом — бассейн Верхнерейнского грабена. В районе Красного моря сухой жаркий климат приводил к формированию однотипных отложений как в морском бассейне, так и на прилегающей суше (отложения пустынь, соленосные образования). Однако в Верхнерейнской долине воздействие на формирование отложений теплого, но не всегда сухого климата в олигоцене было совершенно различным на суше (тропическая растительность) и в морском бассейне (эвапориты). Таким образом, можно предполагать, что обильные, первично концентрированные растворы поступали в тектонические ловушки Верхнерейнского грабена из передовых прогибов (Парижский бассейн, Пфальц).

Другие виды тектонических движений приводили к локальным фациальным изменениям, например вблизи воздымающегося соляного тела в случае соляной тектоники. По краям таких диапиров часто образуются депрессии [166, 261] и скапливается обломочный материал, поступающий со склонов. Помимо накопления таким путем совершенно различного исходного материала на ограниченной площади, в результате взаимодействия подземных вод с солью может произойти засоление континентальных фаций. Подобного рода депрессии выщелачивания существовали еще несколько десятилетий назад в районе Халле — Мансфельд. Они были связаны с подземными соляными карманами, образовавшимися в результате частичного выщелачивания соли. Эти соленые озера отличались от своих пресноводных соседей как по фауне (солонатоводные остракоды, гастроподы), так и по химическому составу.

Развитие таких депрессий, образовавшихся в результате растворения соли, не обязательно доходило до стадии соленых озер. Обширные болота и пресноводные озера могут также возникать в результате нормального растворения соли вдоль тектонических нарушений. В таких депрессиях в герцинском бассейне, к северу

от Гарца, прогрессивное погружение в третичное время способствовало образованию мощных пластов бурого угля. Соляные глетчеры в Загросских горах Юго-Западного Ирана также являются проявлением соляной тектоники. Их деятельность привела к тому, что первоначально свободные от соли зоны покрылись соленосными наносами. Под влиянием соляного метаморфизма картина происхождения этих зон полностью исказилась в более поздние фазы их геологического развития.

Великие трансгрессии в истории Земли также имели тектоническое происхождение. Они распространялись на площади окраин шельфа и равнины, перерабатывая ранее выветрившиеся слои. Согласно уже упоминавшимся исследованиям А. В. Виноградова и А. Б. Ронова [275], определенные элементы накапливаются при гумидном выветривании и тем самым обогащают морские отложения. Почти всемирные трансгрессии такого рода происходили в кембрии, на границе юры и триаса, в неокоме и на границе палеоцена и эоцена. Трансгрессия в Саксонскую впадину (нижний саксоний), связанная с формированием отложений железных руд, имеет более локальное значение.

Анализ геохимических фаций, который касается в основном отложений периферийных морей и передовых прогибов и редко связан с глубоководными морскими глинистыми образованиями, в значительной мере зависит от тектонических факторов.

ИСХОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ОСАДКОВ

Происхождение осадочного материала учитывалось уже в фациальных концепциях А. В. Пустовалова [206] и М. В. Кленовой [135], но на этот вопрос в первых опытах геохимического фациального анализа не обращалось достаточного внимания. В то же время насколько сильно влияние происхождения материала сказывается при геохимических исследованиях, показывают примеры выветривания гранитов и различия ассоциаций осадочных пород в передовых прогибах.

Совершенно необходимо знать, с какими исходными породами связаны отложения и из каких пород могут быть вынесены химические элементы. Летучие компоненты обогащают обычно гидротермальные и пневмоталитовые породы. Граниты и большинство кислых магматических пород содержат слюды и полевые шпаты, с которыми, с свою очередь, связаны определенные рассеянные элементы (мышьяк, бериллий, галлий, германий, ванадий, уран); при выветривании и седиментации эти элементы обогащают формирующиеся глинистые минералы. Базиты, наоборот, содержат повышенные концентрации хрома, меди, молибдена, титана и олова. Этот обзор не является полным и предназначен лишь показать, что выветривание гранитов приводит к образованию совершенно других ассоциаций рассеянных элементов, а также минералов, чем выветривание основных пород. Более подробно

распределение некоторых рассеянных элементов обсуждается в следующей части этой книги.

Сходным является положение с осадочными породами: известняки дают помимо кальция подчиненное количество магния, а также барий, железо, стронций, тогда как глины содержат широкий набор рассеянных элементов. Метаморфические породы в среднем беднее рассеянными элементами.

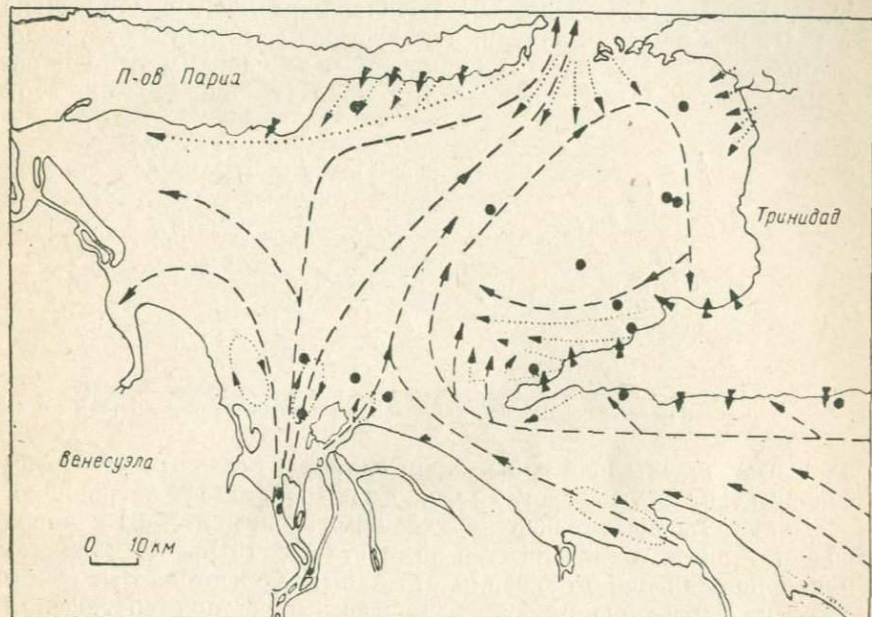


Рис. 3. Направление переноса осадочного материала в зал. Пария [115].

— — — глина; ... — Песок; ▼ — гравий.

Как проявляются указанные особенности при сравнении рассеянных элементов в отложениях отдельных зон седиментации и в породах областей сноса? К сожалению, геохимические исследования слишком мало касались этой проблемы вследствие главным образом того, что основная часть минералов подверглась неоднократному переотложению. Поэтому установить связь с исходными породами нелегко.

Некоторые исследования дают следующие результаты. Г. Мюллер и К. Ган [181] на водосборной площади Рейна в Альпах, в окрестностях озера Констанц, смогли выделить области распространения трех карбонатных и шести тяжелых минералов. Эти минералы указывают на области сноса, сложенные гранитами и кристаллическими сланцами, флишем, гельветскими покровами, а также средним и верхним покровами Восточных Альп. Сходный результат получен В. фон Энгельгардтом и др. [279] для района к северо-западу от озера Констанц. М. Бранденштейн и др. [21] указывают, что редкие элементы в углях и торфах Австрии выне-

сены из пород Богемского массива Альп. Ф. Лейтман и Г. Ресслер [156] установили область размыва по редким элементам в углях Центральной Европы. Источники урана в реках и породах Австрии исследованы Ф. Гехтом [110], а Т. Г. Сахама [226], давая обзор рассеянных элементов в породах Финляндии, нашел, что отношение Fe^{2+}/Mn в изверженных и осадочных породах сходно (за исключением черных сланцев). В карбонатных породах Т. Г. Сахама обнаружил обогащение марганцем сравнительно с Fe^{2+} . Редкие земли лантан, церий, неодим ассоциируют с молодыми гранитами, а также гранулитами, зеленокаменными породами и долеритами, а в основных породах концентрации этих

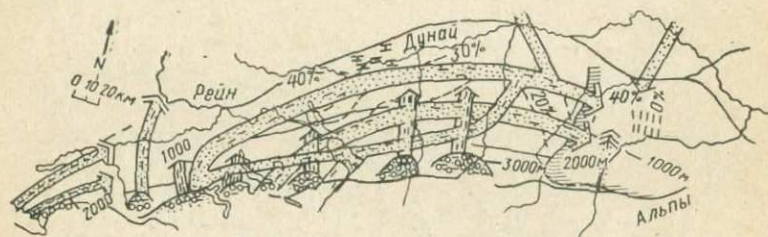


Рис. 4. Транспортировка осадочного материала при формировании верхнеолигоценовой — среднелигоценовой молассы севернее Баварских Альп [85].

элементов значительно ниже. Хром является типичным элементом основных и ультраосновных пород, а в карбонатах его очень мало.

Дополнительные связи между химическим составом пород областей сноса и связанных с ними отложений можно получить при сопоставлении отношений отдельных элементов. Эти сопоставления подробно будут рассмотрены ниже при обсуждении анализа фаций. Большинство отношений указывает, что распределение редких элементов в отложениях в значительной мере определяется составом пород в области сноса. Когда при выветривании гранитов образуется только каолиновый материал, то высокое содержание бора или хлора в отложениях бассейна седиментации вполне естественно. Напротив, высокое содержание бора или хлора в глинах внутренней зоны морского бассейна обусловлено фациальным влиянием области седиментации.

Влияние, оказываемое на озерные осадки химическими особенностями морских отложений в области сноса, показано А. Бауманном [40] на примере третичной передовой молассы юга ФРГ. А. Бауманн обнаружил высокие содержания бора (в среднем 0,03% B_2O_3) в несомненно озерной серии глин и мергелей верхней пресноводной молассы. Изучение микрофауны показало, что здесь присутствует перетолженный материал верхнемеловых морских отложений из гельветской зоны Альп.

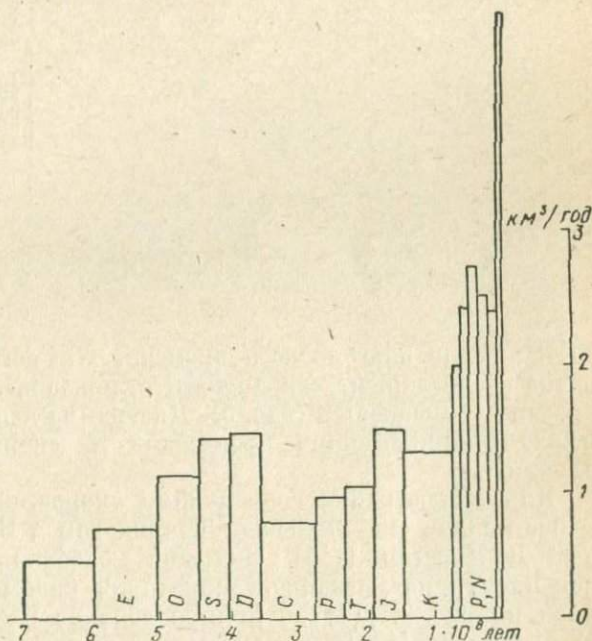
Сходный эффект может иметь место, если в пределах озерного бассейна вскрыты и размываются подстилающие морские отложения [104]. К сожалению, точно определить влияние пород из

области сноса удается лишь в очень редких случаях. Это возможно, если на переотложение указывают органические остатки или имеются явные признаки путей транспортировки. Насколько могут быть сложны пути переноса обломочного материала, показано на примере дельты Ориноко (рис. 3) и третичной передовой молассы юга ФРГ (рис. 4).

СКОРОСТЬ ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ

Определение типа исходных пород в значительной мере, как показано в предыдущем разделе, основано на химическом составе отложений. В какой степени и какой химический компонент отложений может быть использован в этом отношении, зависит не только от природы исходного материала, но и от скорости осадконакопления и состава морских вод.

Рис. 5. Степень сохранности отложений в зависимости от их возраста [95].



Скорость осадконакопления зависит, во-первых, от климатических и тектонических условий на континенте и, во-вторых, от палеогеографической ситуации в конкретных бассейнах седиментации. Необходимо иметь в виду, что сравнение скоростей современного и древнего осадконакопления весьма затруднено, так как лишь часть древних отложений сохранилась к настоящему времени. К. Грегор [95], из работы которого взяты последующие данные о скоростях осадконакопления, разделил объем сохранившихся отложений различных систем на длительность систем согласно геологической шкале и пришел к понятию «средняя

скорость осадконакопления». Согласно А. Б. Ронову [218], времени $265 \cdot 10^6$ лет от девона до юры соответствуют $268 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ отложений, что дает среднюю чистую скорость накопления примерно 1 км^3 за год.

Недостаток этого расчета состоит в том, что смятие и разрушение отложений ограничены сравнительно короткими отрезками времени, так что фактически скорость осадконакопления является непостоянной [164]. А. Холмс [119] в своем расчете степени сохранности отложений принял во внимание максимальные мощности

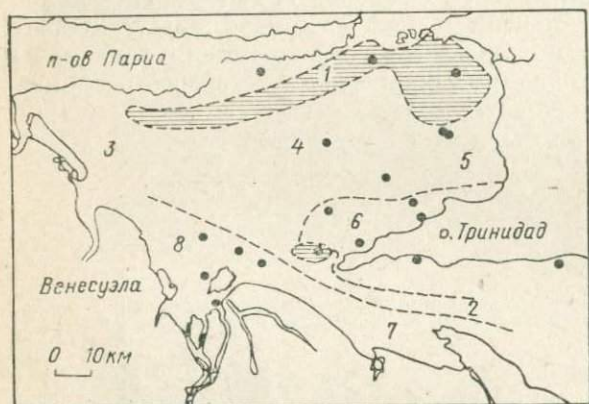


Рис. 6. Скорость современного осадконакопления в зал. Париа [115].

1 — отсутствие осадконакопления; 2 — активный размыв. Скорость осадконакопления, см/100 лет: 3 — 30, 4 — 50, 5 — 12, 6 — 20, 7 — 60, 8 — 100.

систем после альгонкского времени. К. Грегор [95], вводя понятие «коэффициент сохранности отложений», также исходил из указанных мощностей (рис. 5). Диаграмма ясно показывает связь между орогеническими процессами и скоростью осадконакопления*.

Для иллюстрации современных скоростей осадконакопления выбран залив Париа (между Тринидадом и Венесуэлой), изученный Д. Херстом [115]. Большие колебания скорости осадконакопления на указанной территории видны совершенно отчетливо на рис. 6. Другой пример взят из работы Г. Мюллера и У. Ферстнера [180] и показывает непостоянство количества взвешенного материала, выносимого в настоящее время реками (рис. 7).

Как правило, высокая скорость осадконакопления не позволяет глинистому и органическому материалу находиться длительное время в контакте с морской водой и поглощать из нее химические компоненты. Например, Г. Гардер [104] считает, что для полного насыщения слюдястых минералов бором необходимо около 10^4 лет.

* Более подробно этот вопрос рассматривается в работе Р. Гаррелса, Ф. Маккензи «Эволюция осадочных пород» (М., 1974. 272 с.). — Прим. перев.

Он также напоминает, что слюдястые минералы в течение этого времени могут не находиться в постоянном прямом контакте с морской водой, и тогда должен пройти сравнительно больший период, чтобы осуществилось насыщение этих минералов некоторыми рассеянными элементами. Это показано также в опыте с дробленным хлоритом который 6 месяцев обрабатывался $MgCl_2$. В течение этого времени У. Д. Джонс [129] не смог установить заметного увеличения содержания хлора в минерале. Конечно, нельзя исключить возможность того, что поглощение хлора в межслоевое пространство дробленного и новообразованного хлорита происходит неодинаково.

Несмотря на сказанное, замедленная седиментация ведет во многих случаях к согласованному повышению содержания рассеянных элементов. В определенных районах седиментации именно различие скоростей осадконакопления обуславливает подчас распределение элементов совершенно независимо от фациальной обстановки. Это, конечно, связано со скоростью поглощения глинистыми минералами указанных элементов. Органическое вещество в глинистых осадках адсорбирует, вероятно, рассеянные элементы в заметно больших количествах, чем глинистые минералы.

К увеличению концентраций рассеянных элементов приводят также условия формирования аутигенных сульфидов.

ГРАНУЛОМЕТРИЯ ОТЛОЖЕНИЙ

Рассеянные элементы связаны преимущественно с глинистыми минералами, присутствуя как в адсорбированной форме, так и непосредственно в кристаллической решетке. Кроме того, рассеянные элементы содержатся в тяжелых минералах (турмалин, авгит, роговая обманка и др.), зерна которых по размеру отличаются от глинистых частиц. Поэтому гранулометрический состав отложений влияет на распределение в них рассеянных элементов. Наиболее важные элементы-индикаторы, связанные с относительно грубыми фракциями, это хром, бор (в турмалине), фтор (в апатите, биотите, роговой обманке), кобальт, селен, сера (в пирите), германий (согласно П. Херману [122], наряду с другими элементами связан со сфалеритом). В относительно грубом материале присутствуют практически одни обломочные минералы и редко аутигенные глинистые минералы. В тонком материале (менее 0,001—

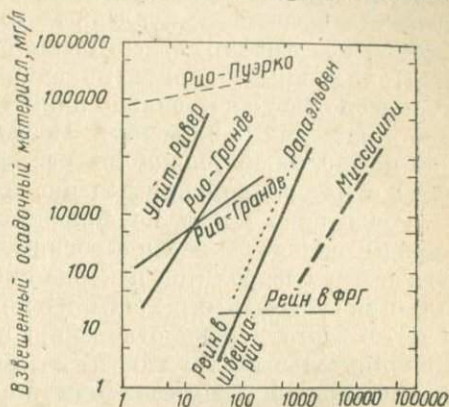


Рис. 7. Взвешенный осадочный материал некоторых рек [180].

0,002 мм), наоборот, ограничено количество обломочных минералов, а также аутигенных глинистых образований. Именно в этом материале находятся главные концентраторы бора (иллит, глауконит), хлора (хлориты) и фтора (гидрослоуды). С органическим веществом связаны преимущественно уран, ванадий, медь, фосфор и, согласно М. Гроссу [100], отчасти бор.

Приведенные данные показывают, что гранулометрический характер отложений сильно влияет на особенности распределения в них рассеянных элементов. Поэтому надежным является сравнение между собой только тех рассеянных элементов, которые связаны с материалом определенного размера.

Разделение пород на фракции весьма затруднительно, если породы сильно консолидированы. Так, частицы менее 0,002 мм из глин и алевролитов в керне скважин в предгорьях Баварских Альп могут быть выделены из пород только до глубин 2000 м, а ниже этого уровня отложения очень сильно литифицированы. Дополнительные трудности возникают при стратиграфической и фациальной идентификации пород в тех случаях, когда нет поверхностных обнажений и отложения вскрыты только скважинами. Поэтому разделению на фракции подвергаются преимущественно образцы из поверхностных обнажений. Распределение химических элементов в неразделенных образцах должно контролироваться сравнением с данными по фракциям препарированных образцов. При сравнении содержаний отдельных элементов в глинистой фракции и в породе в целом часто обнаруживаются различия более чем на порядок. Однако для некоторых элементов и пород уровень концентрации рассеянных элементов в глинистой и тяжелой фракциях близок, так что сравнение содержаний в различных по размеру фракциях вполне возможно, но для этого необходимо иметь большое количество тщательно отобранных представительных образцов.

Вопрос о влиянии гранулометрического состава пород на отношения отдельных элементов, например V/Cr, труден. Ванадий связан с глинистым или органическим материалом, тогда как хром тяготеет к грубым осадкам [10, 89]. Если сравнивать V/Cr в алевролите и аргиллите из одной и той же морской фации, то хром будет представлен преимущественно в грубой фракции, а ванадий в тонкой, т. е. сравниваются элемент, который способен концентрироваться в морских условиях (ванадий), и элемент, концентрация которого контролируется в основном количеством обломочного материала. Поэтому в данном случае должны сравниваться содержания элементов в глинистой фракции пород, а если выделить последние невозможно, то должна исследоваться большая серия неразделенных образцов.

Песчаники и конгломераты являются породами, неподходящими для выявления геохимических фаций, так как они практически не содержат глинистого и органического материала, и поэтому в этих породах присутствуют только те рассеянные элементы

которые полностью связаны с обломочным материалом. Кроме того, цемент песчаников является обычно диагенетическим и его химизм может существенно зависеть от вещества других горизонтов осадка. Ни в коем случае нельзя использовать для определения фациальных условий на основе геохимических особенностей глинистый материал, содержащийся в песчаниках, поскольку песчаный осадок может формироваться за счет размыва и перетолжения подстилающего осадка, обстановка накопления которого несколько не соответствует условиям образования самих песчаников. Интерес в этом случае могут представлять лишь верхние 2—3 см пласта, залежавшие некоторое время у поверхности осадка.

Как известно, подобные песчаники могут, например, формироваться в условиях морского побережья. Исследования А. Бауманна [10] показали, что в этих случаях некоторые химические компоненты находятся в глинистом материале, который попадает в песчаники из подстилающих глинисто-мергельных отложений. Последние же были сформированы за счет размыва более древних, неморских, отложений и находились в морской среде недостаточно долго, чтобы существенно обогатиться рассеянными элементами перед тем, как этот глинистый материал был перетолжен в песчаный осадок. В другом случае глинистый материал песчаников был связан с подстилающими отложениями, которые формировались в результате ингрессии моря, что подтверждается наличием в глинистых породах и глинистых включениях среди песчаников одних и тех же фораминифер. Песчаники же в этом примере имеют явно речное происхождение. Подобные случаи обычны в нижней части верхнекаменноугольных отложений северо-запада ФРГ.

ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Компоненты биогенного происхождения также попадают в разные фракции обломочного материала горных пород и служат дополнительным источником обогащения их микроэлементами. Однако нужно различать обломки тонкоизмельченных раковин в грубых фракциях и органическое вещество, равномерно распределенное в тонкозернистых фракциях. Само собой понятно, что присутствие раковинного детрита повышает содержание кальция в породе. А это может существенно повлиять на отношения Mg/Ca или Sr/Ca. Важно также помнить о больших различиях в содержании стронция в раковинах (или других скелетных элементах) гастропод, гидроидных и коралловых полипов, головоногих, фораминифер и замковых брахиопод [255]. Водоросли и кораллы (у тех и других — арагонитовый скелет) имеют высокие содержания стронция [190]. Кроме того, на содержание стронция влияет скорость роста раковин [247].

В известковых раковинах организмов содержатся не только кальций, магний и стронций, но и бор, медь, железо и марганец [149, 205, 273], а также (особенно в арагонитовых раковинах) барий и рубидий. Как показали недавние исследования [161], обогащение этими элементами существенно зависит от особенностей гидрофаций, главным образом от солености вод.

В ходе раннедиагенетических изменений материала раковин количественные соотношения элементов, входящих в их состав, могут стать такими же, как во вмещающих осадках. Так, Дж. Калп и др. [155] показали, что содержание стронция в отложениях с карбонатным цементом примерно вдвое ниже, чем в раковинах. При значительной степени перекристаллизации раковин это соотношение изменяется в пользу карбонатного цемента. С другой стороны, до полного распада призматического слоя первоначальный материал раковин может в определенной диагенетической обстановке (бедной кислородом) заместиться вторичными минералами (сидерит, пирит). Это привносит в материал раковин новые микроэлементы, не связанные непосредственно с первичными гидрофациями. Знание таких процессов особенно важно для диагностики литофаций (риффы, береговые валы). Важно и распределение органического вещества в тонкозернистых отложениях. Не совсем верно считать, что это органическое вещество содержит лишь вторичные микроэлементы. Жидкости в телах живых организмов и в органической оболочке планктона обогащены как раз теми компонентами морской воды, которые в других случаях редко попадают в осадки (кроме бора, хлора, брома и иода, по К. Крейчи-Графу [139]). После бактериального разложения планктона эти элементы, подобно азоту и до некоторой степени фосфору, остаются в осадках. Разумеется, впоследствии, при уплотнении глин, они частично теряются вместе с выделяющейся при таком процессе водой.

Л. Уикс [293] и Дж. Хант [124] подсчитали, что в глинистых породах содержится органического вещества в среднем около 2,1%, в карбонатах 0,29% и в песчаниках 0,05%. На основании этих данных Э. Дегенс [53] рассчитал, что осадочные породы содержат $3,8 \cdot 10^{15}$ т органического вещества, в том числе $3,6 \cdot 10^{15}$ т в глинистых породах (по сравнению с $3,6 \cdot 10^{12}$ т в углях). К сожалению, неясно, к каким геологическим периодам относятся подсчеты Э. Дегенса. В этой огромной массе органического вещества, играющего существенную роль в процессе диагенеза осадков, присутствуют многочисленные комплексы, которые очень важны при диагностике геохимических фаций (к ним относятся, например, аминокислоты, углеводы, углеводороды и др.).

Еще один важный биологический фактор — жизнедеятельность растений. По-видимому, уже на ранних стадиях истории Земли примитивные лишайники и мхи могли заселять поверхность скал и благодаря фотосинтетическим процессам ассимиляции вызывать химические изменения породы в зоне непосредственного контакта

с ней. Наряду со способностью к фотосинтезу и образованию газов во время своего распада растения могут также связывать микроэлементы, всасывая их из почвы и концентрируя в клеточной ткани. Тем самым в процессе отмирания и fossilization растений вмещающие отложения обогащаются такими микроэлементами. Кроме того, обширные пояса болот (например, те, которые существовали в поздне меловое и триасовое время) могли, как губки, впитывать все поступающие к ним химические растворы. В настоящее время подобным образом функционируют мангровые леса, выполняющие роль своеобразной ловушки прибрежного ила. В результате в угленосных болотных отложениях концентрируются многие микроэлементы.

ВЛИЯНИЕ ДИАГЕНЕЗА, КАТАГЕНЕЗА И МЕТАМОРФИЗМА

Первоначальные геохимические особенности фаций могут изменяться в результате диагенеза, катагенеза и метаморфизма. Диагенез и катагенез приводят к изменению некоторых минералов и состава поровых вод; происходит обмен оснований и перестройка цемента в порошковой породе. Значительно изменяется и органическое вещество, содержащееся в породах. Диагенез, согласно Г. Риду и Д. Уотсону [178] *, может быть определен следующим образом: «Диагенез охватывает все изменения осадков, происходящие вблизи земной поверхности при низких температурах и давлениях без непосредственного вовлечения в движения земной коры. Он охватывает постседиментационную историю осадков и при возрастании температур и давлений переходит в метаморфизм».

Таким образом, развитие осадочных пород продолжается в определенном смысле при диагенезе и катагенезе, тогда как метаморфизм приводит к столь сильным изменениям пород, что нельзя рассчитывать на сохранение первоначальных геохимических особенностей фаций. При метаморфизме высоких ступеней практически не сохраняются ни первичные, ни аутигенные минералы. При таком метаморфизме происходит энергичная миграция ионов и даже рассеянные элементы концентрируются в совершенно новых минералах. Так, в условиях эпизоны регионального метаморфизма содержание бора в первично морских и солоноватоводных глинистых отложениях уменьшается почти в два раза: соответственно от 0,04 до 0,018 и от 0,03 до 0,013%. В Альпах (Австрия)

* Переводы работы Г. Мюллера о диагенезе и катагенезе глинистых отложений и упоминаемых ниже статей Р. Фербриджа, Э. Дегенса, Дж. Чилингара и В. Энгельгардта содержатся в книге «Диагенез и катагенез осадочных образований». М., 1971. 464 с.). Там же напечатаны статьи Э. Дегенса по диагенезу органического вещества, М. Тайхмюллера и Р. Тайхмюллера по катагенезу углей, подробно освещающие некоторые вопросы, затронутые в данной главе. — *Прим. перев.*

породы мезозоны и катазоны содержат обычно только 0,010% V_2O_5 [79]. Следовательно, в условиях мезозоны и катазоны геохимический фациальный анализ практически невозможен; исключение составляет лишь установление магматического или осадочного типа исходных пород.

Границу между диагенезом и метаморфизмом только по минеральному составу пород установить трудно, так как в обоих случаях могут встречаться сходные ассоциации минералов [278]. К. Корренс [44] допускал возможность скользящей границы, но рассматривал образование слюд и хлорита как признак метаморфизма.

Для практических целей можно считать, что завершение диагенеза и катагенеза соответствует закрытию в результате физических или химических процессов сообщавшихся между собой поровых каналов породы. В этих условиях реакции протекают в твердой фазе или путем диффузии вдоль границ минералов [278].

При указанных обстоятельствах можно учитывать влияние на первоначальные особенности фаций лишь диагенеза. По мнению многих авторитетных исследователей [83, 178, 278], диагенез начинается сразу после накопления осадка. Г. Мюллер [178] между отложением и ранним диагенезом выделяет еще один процесс, определяемый как гальмиролиз (в понимании К. Хюммеля [123], Г. Пэкхема, К. Крука [194]) для морской среды и как акватоллиз для пресноводных условий; последний термин в равной степени пригоден и для морских, и для пресноводных условий, так как в обоих случаях указанный процесс состоит в растворении минералов водой (аквализ).

Для отдельных стадий диагенеза Г. Мюллер [178] вводит следующие названия: стадия до захоронения осадка, стадия начального (неглубокого) захоронения и стадия глубокого захоронения. На первых двух стадиях диагенеза минералы осадка еще контактируют с морской водой неизмененного состава, т. е. могут продолжаться вовлечение в реакции и адсорбция малых элементов. На этих стадиях, как отмечает К. Корренс [44], может происходить трансформация минералов и образование аутигенных минералов за счет магния морской воды, кремнезема и глинозема в осадке. Может происходить также формирование триоктаэдрических хлоритов и смешаннослойных минералов этой группы [44, 96, 198, 203]. Формирование же в раннем диагенезе иллита определенно не установлено.

Р. Гримм и др. [98] описали новую разновидность деградированного иллита. Р. Гримм и Ф. Лаугнэн [97] установили, что в морской среде при деградации вермикулита (14 \AA) образуется иллит. Переход монтмориллонита в хлорит или в sudoит и иллит доказан экспериментально [297]. Указанные изменения при использовании суспензии монтмориллонита в искусственной морской воде происходят в течение 3 лет. Значительная часть минеральных новообразований связана тем не менее только с поздними стадиями диагенеза.

Образование серпентина, пирофиллита, монтмориллонита и корренсита происходило, вероятно, в раннем диагенезе, как и талька в ангидритовых осадках цехштейнового бассейна [87]. Эти минеральные новообразования связаны со средами повышенной солености, когда концентрация магния в морской воде резко увеличена. В тех же условиях наблюдается формирование аутигенных полевых шпатов [83, 87].

Хорошо изученным аутигенным минералом являлся глауконит. Его основное отличие от иллита состоит, согласно Р. Гримму и др. [98] и Г. Мюллеру [178], в более высоком отношении Fe^{2+}/Fe^{3+} , а также в повышенном содержании общего железа за счет замещения алюминия в октаэдрических слоях. Исследования И. Берста [27, 28], Ж. Милло [172]* и Р. Фейрбриджа [80] показали, что глауконит может образовываться до захоронения осадка. Большое содержание бора в глауконите (по сообщению Г. Гардера, несколько тысяч граммов на тонну) связано с поглощением бора из поровых вод, которые на данной стадии имеют, видимо, состав, аналогичный составу морской воды [44]. Мы обязаны, следовательно, считаться с возможностью аналогичного накопления бора в обломочных иллитовых минералах глин, и можно предположить, что накопление некоторых малых элементов происходит в глубине осадка за счет поровых вод примерно того же состава, что и наддонная морская вода. Следовательно, реальные геохимические особенности фаций формируются лишь после накопления осадка, но не во время, как принято считать, осаждения осадочного материала.

Определенное значение имеет уменьшение в диагенезе объема порового пространства. Для глинистого материала, наиболее важного при геохимическом фаціальном анализе, средняя пористость уменьшается от 0,8 в свежем поверхностном осадке до 0,65 в осадке на глубине 7 м [277]. Первое всестороннее исследование пористости современных и древних глинистых отложений выполнено Г. Хедбергом [111], показавшим постоянное уменьшение пористости с глубиной залегания. Это уплотнение глин и в меньшей степени песчаников подтверждено впоследствии многими авторами. Согласно некоторым исследованиям пористость глин на глубине 2000 м составляет 0,1, т. е. 1/8 часть от пористости свежего осадка. Соответственно уменьшению пористости уменьшается и содержание воды в глинах. Могут измениться и содержание солей, рН, окислительно-восстановительный потенциал и температура остаточных поровых вод. Для развития геохимического фаціального анализа важно хотя бы приблизительно знать, когда и на какой глубине происходят указанные изменения поровых вод.

К. Эмери и С. Риттенберг [66] установили возрастание рН в морских осадках южнее Калифорнии от 7,59 в верхнем слое

* Ж. М и л л о. Геология глин, Л 1969. 359 с. — Прим. перев.

до 8,5 на глубине 8 м (рН придонной воды 7,52). Это увеличение рН поровых вод осадка с глубиной не подтверждается для современных осадков Атлантического и Тихого океанов (от 7,2 до 7,7 [235]). Однако значения рН в осадке, которые в среднем ниже, чем для морской воды, уменьшаются, когда за счет бактериального разложения органического вещества парциальное давление углекислого газа становится больше, чем в атмосфере. Это явление характерно, видимо, для верхних 10 м осадка [178].

Последующее изменение состава поровой воды связано с уменьшением содержания сульфата. Это изменение вызвано деятельностью бактерий, которые, как правило, сохраняют активность в верхнем слое бескислородной части осадка. Соответственно содержание иона SO_4^{2-} с глубиной падает. Образование гидротроилита ($\text{FeS} \cdot n \text{H}_2\text{O}$), придающего осадкам темный цвет, обусловлено присутствием H_2S . В черных илистых осадках, обогащенных органическим материалом (гиттией), граница между светлой окислительной и темной восстановительной зонами лежит на глубине от нескольких сантиметров до десятков сантиметров от поверхности осадка.

Таким образом, наиболее ранние изменения поровых вод связаны с органическим материалом и зависят от его количества и распределения. В окислительной среде химическое преобразование минералов осадка выражено более отчетливо, чем в осадках, богатых органическим материалом. Можно только ориентировочно оценить мощность осадков, где состав поровых вод примерно тот же, что и состав морской воды. Это, вероятно, верхние 2—3 м осадка над зоной, условия образования которой соответствуют условиям формирования сапропелита. При средней скорости осадконакопления около 20 см в 100 лет, характерной для современных глинистых отложений в бассейнах со слабыми течениями (например, зал. Пария), получаем, что глинистые минералы находятся в непосредственном контакте с морской водой в течение 1000—1500 лет.

В дальнейшем ее состав меняется, прежде всего содержание SO_4^{2-} и кальция; присутствие кальция в растворе или его осаждение зависит от баланса углекислого газа. Кроме того, изменения связаны с катионным обменом, в результате которого поровые воды обедняются натрием и обогащаются кальцием. Особенно интенсивно глины сорбируют калий, участвующий также в формировании аутигенных слюдистых минералов. Происходит не только образование аутигенных минералов, но и растворение минералов осадка [277, 278]. Поэтому на несколько более поздней стадии диагенеза при растворении полевых шпатов освобождаются кремний, алюминий, а также щелочи и кальций. Наличие каолинита в песчаниках связано с удалением в раствор кремнезема.

Кроме того, в поровых водах присутствуют компоненты морской воды, поступающие при растворении планктона (иод и бор)

и скелетов организмов (см. гл. III). Химическое разложение мягких тканей организмов происходит одновременно, в основном после растворения раковин. В верхней хорошо аэрируемой зоне свежего осадка неустойчивые протеины почти полностью разлагаются. В условиях осадконакопления, переходных между условиями накопления черных илов (гиттии) и сапропеля, образуются так называемые «воски» [286], которые содержат свободные жирные кислоты и их NH_4 , Na, Ca-производные. Одновременно могут сохраняться некоторые ткани (оболочки, легкие, мозг, мышцы). Наличие этих органических структур указывает также на то, что в переходных условиях окислительно-восстановительного потенциала могут быть обнаружены и целые скелетные остатки. Сохранению хитина и склеропротейна способствует их инкрустация кальцитом.

При осаждении и раннем диагенезе осадков в условиях полного отсутствия свободного кислорода происходит лишь некоторое структурное изменение восков, а такие неустойчивые вещества, как протеин и глицерин, остаются неизменными (согласно К. Крейчи-Графу [141], этот органический материал некоторое время привносится в виде бактериальных остатков).

Данные о поведении порфиринов довольно многочисленны [15, 62, 109, 269]. Вероятно, порфирины образуются частично за счет хлорофилла, а частично за счет гемина. При наличии в воде кислорода хлорофилл разлагается довольно быстро, а при его отсутствии сохраняется в составе черных илов и сапропеля. С этим связано большое значение порфиринов для образования металлоорганических комплексов (ванадия, никеля, до некоторой степени урана).

Продукты разложения органического вещества скапливаются прежде всего вблизи мест захоронения органических остатков, что часто приводит к образованию зон, обогащенных указанными продуктами [53, 114]. В этих обогащенных зонах диагенез глинистых минералов и изменения поровых вод отличаются от соответствующих процессов в осадках других зон.

Сохранение в осадках углеводов зависит от многих различных факторов. Наиболее типичными для осадков углеводами могут быть соединения типа простых сахаров (моносахариды) или полисахариды. Свободные сахара в илах подвергаются активному воздействию слабых кислот, что приводит к постепенной деполимеризации олиго- и полисахаридов. Для разрушения целлюлозы, как отмечают некоторые упомянутые авторы, необходимы сильные кислоты, разрушающие гликозидные связи между отдельными полимерами. Хорошая сохранность целлюлозы объясняется тем фактом, что в водах, богатых гумусовым веществом, например торфяниках, кислород поглощается весьма быстро; в связи с этим даже малоустойчивая целлюлоза остается химически почти неизменной [149].

Свободные сахара, обычно моносахариды и олигосахариды (рафиноза, мальтоза), обнаруживаются в осадках, возраст которых, как правило, не более 10 000 лет. Количество сахаров в связи с деятельностью бактерий в пределах первых метров меняется от нуля до нескольких процентов [53]. Связанные сахара, например в целлюлозе, были выделены из раннетретичных углей [59]. В морских осадках содержание сахаров убывает следующим образом, мг/г на сухой осадок: 500—3000 на поверхности, 100 на глубине 0,03—0,05 м, 12—20 м на глубине 10—150 м.

Для установления особенностей уменьшения органического вещества в определенных организмах использовалась датировка раковин *Mytilus californianus*, возраст которых определялся с помощью ^{14}C . Отмечается четкое уменьшение количества органического вещества в раковинах животных возрастом 400—5500 лет по сравнению с современными организмами [105]. На основании полученных данных можно сделать следующие предварительные выводы об изменении органического и неорганического вещества в раннем диагенезе.

1. Повсеместно (за исключением зон резко повышенной солености) из аутигенных глинистых минералов образуется, вероятно, только хлорит.

2. Разложение органического вещества в осадках приводит к образованию углекислого газа и, следовательно, контролирует растворение и осаждение $\text{Ca}(\text{Mg})$.

3. Вследствие катионного обмена и изменений, происходящих при уплотнении глинистого осадка, поровые воды обедняются натрием, магнием, калием.

4. Изменения состава поровых вод не касаются хлора, а также большинства рассеянных элементов: бора, брома, иода; содержание в осадках SO_4 с глубиной существенно уменьшается вследствие разложения сульфат-иона.

Обстоятельство, отмеченное в пункте 4, указывает на вероятность того, что соотношение в осадках бора и хлора долгое время остается таким же, как и в морской воде. Это время, по-видимому, соответствует в общем периоду, необходимому для полного насыщения бором обломочного иллита. Поскольку трансформация монтмориллонита в иллит происходит до захоронения осадка [178] и продолжается по крайней мере до стадии неглубокого захоронения [44], то этот вновь сформированный иллит также способен извлечь из поровой воды достаточное количество бора.

При определенных обстоятельствах концентрации NaCl могут сохраниться в реликтовых водах до значительных глубин. Это отмечено А. Шустером [229], сумевшим на основе скважинных электроизмерений на глубинах 2000—4000 м выявить в отложениях верхнего карбона (по высоким отношениям Na/Cl) несколько морских горизонтов с высокими отношениями Na/Cl . Однако существование такой реликтовой воды в общем дискуссионно. Исследования К. Крейчи-Графа [147] и В. фон Энгельгардта

[277] ясно показали, что колебания отношения Na/Cl и концентрация хлора во внутриформационных водах контролируются петрографическим составом, тектоническим положением и глубиной залегания отложений. В водах нефтеносных бассейнов содержания электролитов могут увеличиваться по сравнению с морской водой в десятки раз. В поровых водах глубоко залегающих отложений уменьшаются отношения Na/Cl , K/Cl , Mg/Cl , HCO_3/Cl , SO_4/Cl и увеличивается отношение Ca/Cl [178]. Эти изменения проявляются прежде всего в поровых водах глинистых отложений и связаны, по мнению Э. Дегенса и Дж. Чилингара [56], с мембранной фильтрацией ионов через глины.

Формирование внутриформационных вод и их перемещение до сих пор удовлетворительно не объяснены. Поскольку формирование этих вод начинается при сильном уплотнении глинистых отложений и после преобразования органического вещества, то их влияние на геохимические особенности фаций является не столь уж существенным. Преобразование минералов на поздней стадии диагенеза (стадия глубокого погружения) касается в основном каолинита, который с увеличением глубины и уменьшением пористости замещается хлоритом [64, 88] или преобразуется в сулит [280, 150].

Вблизи границы между диагенезом (катагенезом) и метаморфизмом в результате переработки исходного материала (монтмориллонита, каолинита и частично также иллита) образуется довольно однообразный парагенез иллита и хлорита. При низкотемпературном метаморфизме доля хлорита увеличивается, а иллит трансформируется в серицит. Указанные тенденции изменения поровых вод и преобразования минералов в ходе диагенеза и катагенеза следовало бы специально изучить при геохимическом анализе фаций.

Особенности диагенеза углей более или менее ясны. Выделяются следующие стадии: болото — торф — мягкий бурый уголь — твердый бурый уголь. По мнению многих специалистов по петрографии углей, настоящие битуминозные (каменные)* угли являются продуктом слабого метаморфизма. Диагенетические изменения углей, как и неорганических отложений, связаны с окислительно-восстановительным потенциалом. Так, в окислительной зоне происходит интенсивное разложение растительных остатков. Большая часть последних сохраняется при погружении в болото ниже уровня воды или при перекрытии обломочными осадками; эти растительные остатки претерпевают структурную перестройку под влиянием анаэробных бактерий. Болота, торф и мягкий бурый уголь характеризуются в основном биохимическим преобразованием материала, тогда как в период перехода к твердым углям

* В зарубежной литературе битуминозными называются некоторые разновидности каменного угля. — *Прим. перев.*

преобладают физические процессы: уплотнение угля и удаление поровой воды.

Диagenез углей и вмещающих отложений может протекать неодновременно. Так, в отложениях верхнего карбона Саарского бассейна уголь достаточно уплотнен и разбит вертикальными трещинами, а в вышележащих глинах сохранилась заметная пористость и вертикальные трещины отсутствуют. Кальций, марганец и железо равномерно растворялись и перемещались вдоль вертикальных трещин, накапливаясь в кровле углей и покрывающих глинистых слоях. В последних зона обогащения достигает 2 м (сообщение А. Бауманна, К. Гиттенгера, 1967 г.). Такое распределение можно объяснить тем, что кальций, марганец и железо растворялись под воздействием углекислого газа и транспортировались по трещинам в сторону покрывающих слоев. Здесь же в результате уменьшения давления углекислого газа в менее уплотненных породах происходило отложение карбонатов перечисленных элементов. Диagenетическое состояние углей в это время соответствовало стадии мягкого бурого угля с выделением воды и углекислого газа, хотя образование вертикальных трещин указывает уже на переход к стадии уплотненного угля. Трещины не проникают во вмещающие отложения, и поэтому можно предположить, что перемещения флюидов определялись в целом наличием порового пространства. Следовательно, можно предполагать проницаемость породы, что соответствует сравнительно ранней стадии диagenеза глинистых отложений. На миграцию химических компонентов во вмещающих угли слоях угленосных разрезов указывал также Э. Дегенс [52].

Таким образом, в отношении пород с обильными растительными включениями нужно иметь в виду два момента: 1) диagenез органогенных и обломочных компонентов осадка протекает одновременно; 2) в породы, залегающие над пластами углей, содержащих легко растворимые элементы, может происходить химический перенос этих элементов, что приводит к изменению геохимического характера фаций.

Г Л А В А III

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ФАЦИЙ

Круг методических вопросов, относящихся к проблеме выделения геохимических фаций, чрезвычайно широк: отбор образцов и определение их числа (с. 46); аппаратура, используемая при химической подготовке и анализе образцов (с. 49); оценка резуль-

татов анализов с геологической, палеонтологической и минералогической точек зрения (с. 52); обобщение результатов исследования осадочной породы (с. 57) и т. д.

Трудности определения зависимости геохимических фаций от различных факторов, обсуждавшиеся в гл. III, предопределяют необходимость тщательного отбора и исследования возможно большего количества образцов. Только таким путем обеспечивается подлинно статистическая оценка всех литологических разновидностей и различных обнажений пород и сокращается число возможных ошибок. Другой прием заключается в тщательном исследовании распределения элементов в породах самых разнообразных типов, что позволяет получить надежную информацию о связи и зависимости элементов. Правда, подобные исследования действительны только в конкретных локальных условиях и могут быть распространены на более обширные площади лишь со значительными оговорками.

Расход времени на оба метода исследований геохимических фаций приблизительно одинаков. Метод выбирается в зависимости от того, что является главной целью исследований: установление соотношений между геохимическими элементами и минералами или же выявление распределения элементов в породах, связанных с определенными условиями осадконакопления. Ввиду быстрой изменчивости фаций статистический метод рекомендуется для исследования пластов большей мощности и обширных обнаженных территорий. Это, однако, не исключает детальных литостратиграфических исследований обычного типа на стандартных разрезах.

В связи с необходимостью исследования большого числа образцов возникают сопутствующие проблемы аналитического плана. Современные спектрографические приборы, в том числе приборы для рентгенофлюоресценции и локального исследования проб, позволяют проводить анализ одновременно на несколько элементов с сопоставимой точностью. В соответствии с этим время, затрачиваемое на анализы, так же как и на предварительную подготовку образцов, сравнительно невелико. Однако при многочисленных анализах возрастают трудности при стандартизации образцов для каждого анализируемого элемента: необходим сравнительный стандарт концентрации того же порядка, что и в самом образце. Когда обрабатывается ряд образцов, стандарт определенного элемента, пригодный для одного из них, может оказаться неприемлемым для других.

При обработке большого количества образцов, иногда бывает целесообразно ограничить исследование анализом всего на несколько элементов, наиболее характерных и важных для диагностики определенных фациальных зон. В таком случае возникает возможность применения быстрых стандартных методов анализа. К их числу относятся методы атомной абсорбционной спектрографии, спектральной фотометрии, пламенной фотометрии,

а также весового и объемного анализов. Правда, в данном случае много времени отнимает химическая интерпретация результатов анализа. Затраты времени возрастают и из-за того, что все элементы не могут быть определены одновременно. С другой стороны, стандартизация элементов становится более простой и точной, так как сводится к обработке только одного или нескольких элементов. Преимущества и недостатки некоторых указанных методов будут подробнее рассмотрены в последующих главах.

ОТБОР ОБРАЗЦОВ

При отборе образцов следует обязательно учитывать характер изменчивости фаций (локальный или региональный). На участках с частым чередованием различных осадочных пород (слои толщиной несколько миллиметров и сантиметров, которые отвечают хронологическим подразделениям и по простиранию переходят в явно выраженные и более мощные пласты) отбор образцов следует проводить с сантиметровым интервалом. Если этого не сделать, то в один образец могут попасть осадочные породы нескольких фаций. В мощных известняковых толщах без видимых характерных изменений или в монотонных красноцветах допускается значительно больший интервал отбора образцов. В обоих случаях отбор образцов следует предварять тщательным геологическим обследованием участка. Кроме того, целесообразно перед началом основных исследований выбрать небольшой эталонный профиль, отобрать по нему образцы с малым интервалом и провести их анализ на возможно большее количество элементов. Таким путем удастся получить сведения о возможных отклонениях от ожидаемых содержаний элементов, что важно знать при последующих химических исследованиях и физико-технических испытаниях образцов; кроме того, это позволяет предпринимать необходимые меры против возможного разложения некоторых химических соединений.

Как правило, образцы отбираются с интервалом 0,4 м, а в особенно интересных профилях — 0,2 м. При отборе образцов во временно доступных обнажениях (действующие карьеры и шахты, буровые скважины, туннели и временные откосы при дорожных работах) с самого начала исследований нужно выбрать уменьшенный интервал. В ходе исследования нижней пресноводной молассы в районе оз. Констанц (ФРГ) интервал отбора проб менялся от 0,4 до 0,2 м. На рис. 8 показано, как это изменение интервала отразилось на результатах. Уменьшенный интервал отбора образцов был принят и при исследовании мергелей кейпера близ Тюбингена, поскольку карьеры, из которых они брались, позже были засыпаны (рис. 9). Уменьшенный интервал безусловно оправдан при отборе образцов из отложений, перекрывающих угольные слои, поскольку это позволяет точнее фиксировать диагенетические изменения концентрации элементов в карбонатах. Указан-

ные требования в равной мере касаются и пород с резкими петрографическими переходами.

Благодаря более узкому интервалу отбора образцов любые неожиданные результаты анализа, обусловленные специфическими свойствами пород, включаются в представительный статистический ряд результатов. Это важно не только для стандартизации, но и для экстраполяции полученных результатов на те участки исследуемого района осадконакопления, где отбор образцов не проводился (см. с. 52, 57).

Выдерживание интервала отбора образцов неизменным по каждому

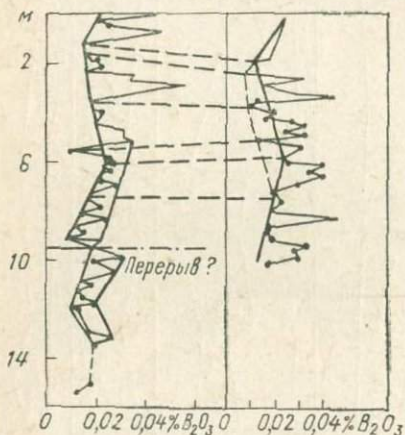


Рис. 8. Корреляция профилей по содержанию бора в нижней пресноводной молассе на границе с верхней морской молассой к северо-западу от оз. Констанц, ФРГ [10].

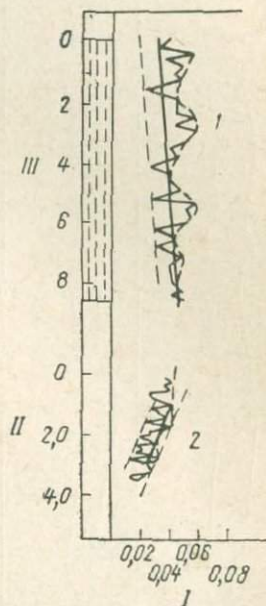


Рис. 9. Содержание бора (I — минимальное, II — среднее, III — максимальное) в серых пластах с эстерами (1), средний кейпер, по мере приближения к среднему прослою гипса (2), Преффинген и Тюбинген, ФРГ [74].

профилю или разрезу является необходимым условием для обоснованного геохимического сравнения. Однако, к сожалению, бывает невозможно придерживаться одного и того же интервала на различных обнажениях. При исследовании буровых скважин отбирать образцы с выдержанным интервалом чаще всего можно только из особенно важных стратиграфических или петрографических горизонтов. В шахтах последовательный отбор образцов нередко затрудняется наличием значительных завалов и осыпей рыхлой породы. Даже на поверхности изменение степени обнаженности часто препятствует непрерывному отбору образцов. Поэтому при исследовании большой площади необходимо стремиться найти на ней достаточно длинный подходящий разрез или профиль (буровую скважину, дорожную выемку

и т. п.) и произвести по нему непрерывный отбор образцов с узким интервалом.

На основе химического анализа этих образцов устанавливается характерный порядок измеряемых величин и тенденций их изме-

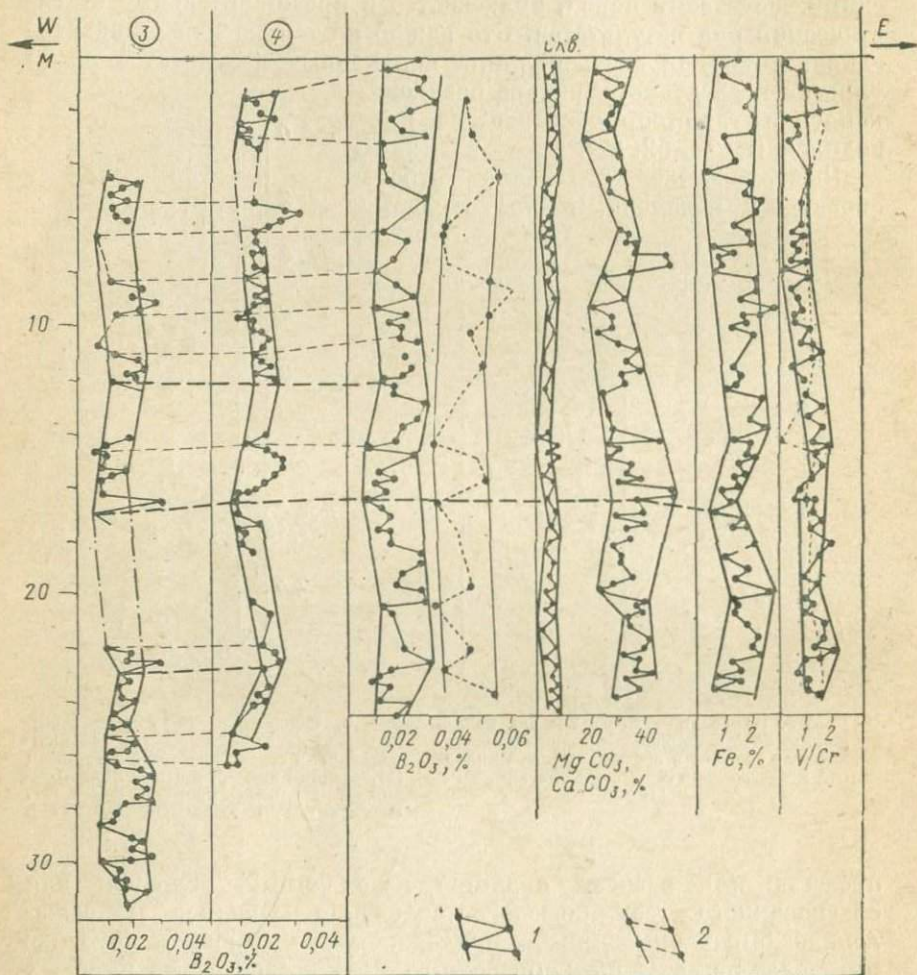


Рис. 10. Примеры корреляции по содержанию бора различных профилей нижней пресноводной молассы к северо-западу от оз. Констанц (фашия не нарушенной разломами молассы северной части Предальпийского бассейна) и морских отложений тех же пластов в скв. Теттанг-1, ФРГ [10].

1 — усредненные результаты анализа; 2 — анализ глинистой фракции.

нения, что в дальнейшем позволяет проводить экстраполяцию полученных результатов на неполные или плохо обнаженные разрезы и профили. На рис. 10 показаны некоторые геохимические кривые неполных разрезов нижней пресноводной молассы в сравнении с такими же кривыми непрерывного разреза в глубокой сква-

живе. Геохимическое опробование очень тонких пластов или пластов неопределенной стратиграфической принадлежности вряд ли оправдано. Установлено, например, что четкое представление о фациях дает только профиль длиной не менее 1 м.

Каждая точка, в которой отобран образец, должна быть точно привязана к разрезу или профилю, так как диагенетические и петрографические изменения пород могут встречаться буквально на каждом сантиметре. По этой же причине рекомендуется и сами образцы отбирать на предельно ограниченной площадке, не растягивая ее, например, поперек напластования или вдоль линии профиля. Так, при исследовании извлеченной из скважины 20-сантиметровой колонки породы, измельченной и разделенной для анализов на 4 части, опасность столкнуться с диагенетическими или петрографическими изменениями породы в 4 раза больше, чем если бы использовалась 5-сантиметровая колонка.

Число отбираемых образцов зависит от характера намеченных исследований и может быть специально подобрано так, чтобы полностью обеспечить достижение поставленных целей. Если, например, исследуется определенное стратиграфическое подразделение, то вполне вероятен отбор сравнительных образцов на значительном пространстве, что в случае большой мощности исследуемого подразделения может привести к избыточному количеству материала.

Количество материала, отбираемого в качестве образца, также определяется задачами предполагаемых исследований. При современной методике и технике анализов для обнаружения редких элементов вполне достаточно нескольких граммов породы, не говоря уже об определении кальция, магния и других карбонатов. Для облегчения перевозки и хранения образцов масса отбираемого материала может не превышать 100 г. Материал, который остался после анализа, необходимо в любом случае сохранить для повторных и контрольных анализов.

Упаковка образцов также зависит от типа запланированных исследований. Неорганические компоненты образцов не требуют в этом отношении специальных мер. Для их упаковки вполне подойдут пакеты из плотной бумаги, которые легко маркировать. Очень сырые или легко разлагаемые образцы лучше, конечно, отбирать и хранить в мешках из пластика. Это касается также образцов, которые после отбора желательно хранить герметически изолированными (в данном случае удобны плотно запечатывающиеся мешки из пластика со специальными зажимами). Если необходимо провести анализ в вакууме, то можно использовать латунные цилиндры с завинчивающимися крышками и двумя игольчатыми клапанами. После помещения образца в такой цилиндр воздух из него вытесняется аргоном.

При хранении специфических органических компонентов требуется определенная осторожность в подборе пластиковых мешков. Дело в том, что свойства полиаэфира и подобных веществ

могут изменяться с увеличением температуры и влажности (что нередко происходит вследствие выделения влаги из образца). Место отбора и номер образца должны быть ясно указаны на приложенной к нему этикетке. Все другие сведения об образце (геологическая формация, возраст, интервал отбора, описание обнажения) лучше вносить в специальный журнал.

Описание образца должно быть проведено вскоре после его отбора, так как вследствие высыхания и контакта с воздухом цвет породы меняется и может начаться ее химическое разложение. Как правило, описание охватывает все внешние характеристики, важные для анализа и оценки образца: тип породы, размер частиц песчаников, содержание илестых частиц в глинах, степень карбонатности (известковистости), твердость, включения (стяжения пирита и сидерита), структурно-тектонические характеристики (трещины, зеркала скольжения), окаменелости.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Перед химическим анализом образцы сортируют по типам пород и внешним характерным чертам. Керна из скважин очищают от следов бурового раствора и машинной смазки, присутствие которых ведет к ошибкам в анализе. Затем образцы высушивают (на воздухе или при 105°C), разрушают при помощи молотка или пресса, размалывают до размера частиц, благоприятного для анализов, и, наконец, делят на две части: для общих анализов и для разделения на фракции с различными размерами частиц. При разделении зерен по размерам главное внимание уделяется глинистой фракции (частицы менее 2 мкм) как наиболее важной для последующего анализа. Особенности различных методов разделения на фракции рассмотрены во многих специальных руководствах.

Дальнейшая обработка подготовленного образца зависит от выбранного метода химического анализа. Поэтому невозможно дать однозначные рекомендации по поводу выбора методов исследований. Самые существенные различия между наиболее важными процедурами исследований уже упоминались в гл. IV. Ниже будут затронуты только те основные вопросы методики, которые могут оказаться важными при фациально-геохимическом анализе.

Перед приготовлением новых растворов, которые используются при гравиметрическом разделении и титровании, необходимо проверить химикаты на присутствие в них элементов, подлежащих определению в породах. Даже в гарантированно чистых химикатах содержание этих элементов может иногда превышать границы допустимых значений. Свежие растворы химикатов повышенной реактивности необходимо хранить в сосудах, материал которых не реагирует с растворами. Поэтому, например, при анализе

пород на содержание бора рекомендуется применять синтетические или кварцевые сосуды, так как обычно стекло всегда содержит бор. Смеси различных соединений нельзя хранить слишком долго, так как они обычно имеют склонность к необратимому разделению на составляющие их компоненты.

Решающее значение для точности геохимического исследования имеет метод химического разложения анализируемого вещества на составные части. Выбор такого метода при гравиметрическом анализе, спектрофотометрии, пламенной фотометрии, а также атомной адсорбционной спектрометрии зависит от того, нужно ли выявить кремний и алюминий или только определенные микроэлементы. В первом случае для разложения анализируемого вещества необходимо применение фтористой кислоты, в то время как во втором для этого часто вполне пригодна простая сода. Перед началом серии исследований оба метода должны быть опробованы на одном и том же образце. Желательно также заранее определить оптимальную температуру и время плавления. От этого в определенной степени зависит консистенция расплава и последующая растворимость затвердевшего сплава. Именно при исследовании больших серий образцов важно, чтобы сплав легко растворялся и платиновые тигли быстро высвобождались под очередные образцы.

Если предполагается, что определяемые микроэлементы связаны как с глинами, так и с органическим веществом, то необходимо использовать другие методы разложения вещества пород. Так, при помощи соответствующих растворителей можно провести экстракцию тонкодисперсного органического вещества, а затем анализировать его отдельно. Растительные и углеродистые включения в осадочных породах следует также извлекать отдельно с помощью соответствующих растворителей; извлеченные таким образом части образца затем прокаливаются. Весьма эффективна при извлечении тонкодисперсного органического материала одновременная обработка образцов пород с помощью ультразвука и подходящего растворителя [177].

Анализ содержащихся в осадочных породах аминокислот, углеводов и жиров требует особого внимания. В этом случае до анализа образцы должны храниться в охлажденном состоянии и без доступа воздуха, чтобы избежать бактериального разложения указанных органических соединений. К тому же тела и продукты жизнедеятельности бактерий сильно искажают результаты анализов. В работах М. Байора и Э. Дегенса [7, 54] детально рассматривается методика исследования этих соединений.

Специальный подход требуется и при фашиально-геохимических исследованиях глубинных горизонтов. Важное значение имеет, в частности, выявление и оконтуривание в региональном масштабе углистых сланцев, которые залегают не слишком глубоко под поверхностью, но не могут быть выявлены обычными методами геологического картирования.

Принадлежность пород к различным окислительно-восстановительным фациям может быть определена в результате анализа газовых образований [75]. С этой целью на глубину 20—40 м были пробурены скважины, из которых удалили воздух и оставили на некоторое время закрытыми. После определенного периода непосредственно у поверхности скважины измеряется количество метана и углекислого газа. Поднимающийся на поверхность газ обычно захватывается стеклянными ловушками, в которых он содержится до проведения анализов. Однако стандартные измерения с известным количеством исследуемого газа показывают, что утечка легких компонентов может происходить через впускные и выпускные краны. В течение 2,5 ч 80% метана улетучивается. Следовательно, измерения углеводородных газов должны производиться по возможности непосредственно на скважине.

Следует помнить, что серии химических анализов будут более точными, если их проводят одни и те же лаборанты с применением одних и тех же приборов и химикатов. Всякое изменение в этом отношении сказывается на результатах анализов. Повторные анализы рекомендуется проводить при наличии противоречивых результатов и после обработки большого количества образцов.

Концентрация определяемых элементов или смесей выражается различными способами: при весовом анализе обычно в процентах, а при спектрографических исследованиях — в граммах или миллионных долях грамма на тонну (в литературе значительно чаще употребляются миллионные доли). В данной процентной весовой характеристике количество значащих цифр не должно превышать число знаков, характеризующих экспериментальную точность анализов. Границы ошибок отдельных методов должны быть тщательно определены, особенно при геохимических анализах, где в каждом случае различия в массе образцов должны быть минимальны; при этом округление следует производить скорее в большую, чем в меньшую сторону. При проведении геохимического анализа фаций не следует применять методы, при которых порядок ошибки совпадает с порядком величин, отражающих фациальные различия.

ОЦЕНКА ФАЦИАЛЬНОЙ ЗНАЧИМОСТИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Результаты многих геохимических фациальных исследований, проведенных ранее, неопределенны и весьма противоречивы. В то же время возможности соотнесения геохимической информации и типовых современных условий осадконакопления полностью не использовались. Сколь возможны и насколько точны такие сопоставления?

Ясно, что выявление и описание современных фаций должны лежать в основе любой попытки типизировать древние условия осадконакопления, а необходимые для этого признаки следует

искать в литифицированных породах. Принцип выделения фаций (см. гл. II) вряд ли допускает сравнение между геохимическими условиями настоящего и прошлого, поскольку, как отмечалось, указанный принцип вообще не принимает во внимание геохимических данных. Соответствующие определения Л. В. Пустовалова приемлемы, но не вполне точны. Л. В. Пустовалов рассматривал только морские отложения и выделял среди них на основе окислительно-восстановительного потенциала окислительную (сидеритовую) и восстановительную (сероводородную) фации*. Но эти две фации свойственны как морским бассейнам, так и пресноводным озерам континента. Нельзя также предполагать, что вынос в морские бассейны растворенных продуктов выветривания приводит к более высоким концентрациям элементов в морских отложениях сравнительно с континентальными. Так, концентрации галлия, по данным Э. Дегенса и др. [58], в континентальных отложениях выше, чем в морских; впрочем, С. Ландергрэн и Ф. Манхейм придерживаются противоположного мнения [160]. В континентальных отложениях обнаружены также высокие содержания бора, например в борных озерах Северной Америки.

Типизация (стандартизация) древних фаций с определенной геохимической характеристикой должна основываться на точном знании особенностей современных обстановок осадконакопления и на фациальных индикаторах, общих как для древних, так и для современных фаций. Одним из лучших индикаторов этого рода являются остатки организмов, образ жизни которых не изменился до наших дней, позволяющие получить экологическую информацию. Среди них наиболее надежны бентосные формы, поскольку они, как правило, не могут избежать влияния неблагоприятных изменений среды. Но, как показали К. Крейчи-Граф [142] и А. Ремани [210], не все группы бентосных организмов пригодны в качестве индикаторов, так как некоторые из них могут приспосабливаться к значительным отклонениям от нормальных условий среды. Так, представитель иглокожих *Asterias rubens* может приспособиться к понижению солености до 8‰, что составляет менее четвертой части нормальной солености океанических вод; местное опреснение морской воды могут выдерживать *Balanus improvisus* и *Neomysis vulgaris* [210]. С другой стороны, некоторые лимнические формы [*Limnaeus (Radix) ovata*, *Theodoxus fluviatilis*] выживают при солености до 15‰. Мезозойские *Characea*, как показано К. Мадлером [167], обитали в солоноватоводных условиях, тогда как сейчас эти организмы являются преимущественно пресноводными. Дрейсениды и лимнокардииды в третичное время распространились из Паратетиса в воды солоноватых

* Это высказывание ошибочно. В работе Л. В. Пустовалова (Петрография осадочных пород. Ч. 1. Л. — М., 1940. 460 с.) выделены следующие морские геохимические фации: сероводородная, сидеритовая, шамозитовая, глауконитовая, окислительная, ультраокислительная, доломитовая и «морских солей». — Прим. перев.

и пресных бассейнов [142, 195]. Примерно в то же время в указанной области пресноводные гастроподы приспособились к солоноватоводным условиям, дав множество разновидностей.

Особенно трудно охарактеризовать солоноватоводные условия. В этих условиях преобладают представители родов, присутствующих чаще в морских, чем в пресных водах. Согласно А. Ремани [210], единственным исключением является Понто-Каспийская область, где солоноватоводные формы представлены множеством особей небольшого числа родов. Пресноводные ископаемые отличаются от морских размером, толщиной раковин, наружными особенностями. Они образуют обычно фаунистические комплексы, бедные видами, но богатые индивидами.

Надежная идентификация пресноводных и солоноватоводных осадочных образований геологического прошлого довольно трудна. Например, в отложениях верхнего карбона *Leaia* встречается как с агглютинированными фораминиферами, так и с пресноводными ископаемыми озерных бассейнов. Остракоды (группа *Jonesina*) встречаются и с лингулами, и с неморскими двустворками.

Часто комплексы ископаемых организмов, свойственных различным фациальным обстановкам, могут быть связаны с деятельностью течений или ветра. Озерные моллюски могут переноситься реками на большие расстояния и переотлагаться в море (А. Ремани отмечает, что увеличению дальности переноса способствуют пузырьки газа на спиральной поверхности моллюсков). Солоноватоводные гастроподы, например *Hydrobia ventrosa*, могут быть обнаружены во внутриконтинентальных соленых озерах (гл. III, с. 25). В солоноватоводном Балтийском море фораминиферы встречаются вблизи устьев рек [222], а *Vivipara* может обитать совместно с *Macoma*, *Cardium* и *Mytilus* на значительном удалении от устьев рек.

Все же некоторые стеногалинные организмы обитают только в морских или только в пресных водах. К первым относятся радиолярии, кораллы, известковые губки и головоногие, а также бурые и зеленые водоросли. Современные диатомеи преимущественно связаны с пресными и солоноватыми водами. Надежными индикаторами озерных фаций могут считаться пресноводные гастроподы, некоторые виды диатомей, а также высшие позвоночные. Сейчас практически все высшие растения обитают на суше; только мангровые, зостера и мох *Fontinalis* могут приспособляться к морским условиям. Конечно, возможен перенос растительных остатков (включая пыльцу) речными водами и ветром далеко в глубь морских бассейнов. В периоды пышного развития растительности, например в позднем карбоне, в морских отложениях обычны многочисленные остатки растений.

Таким образом, для надежного сравнения геохимических данных необходимо учитывать не столько отдельные, характерные в фациальном отношении, органические остатки, сколько их комплексы.

Для совокупности нескольких родов возможность несоответствия палеообстановок значительно меньше, чем для отдельных видов, но предварительно нужно, конечно, удостовериться, что эта совокупность представляет собой естественный комплекс ископаемых, которые не переотложены из различных по палеосолености зон. На рис. 11 показаны результаты предпринятой

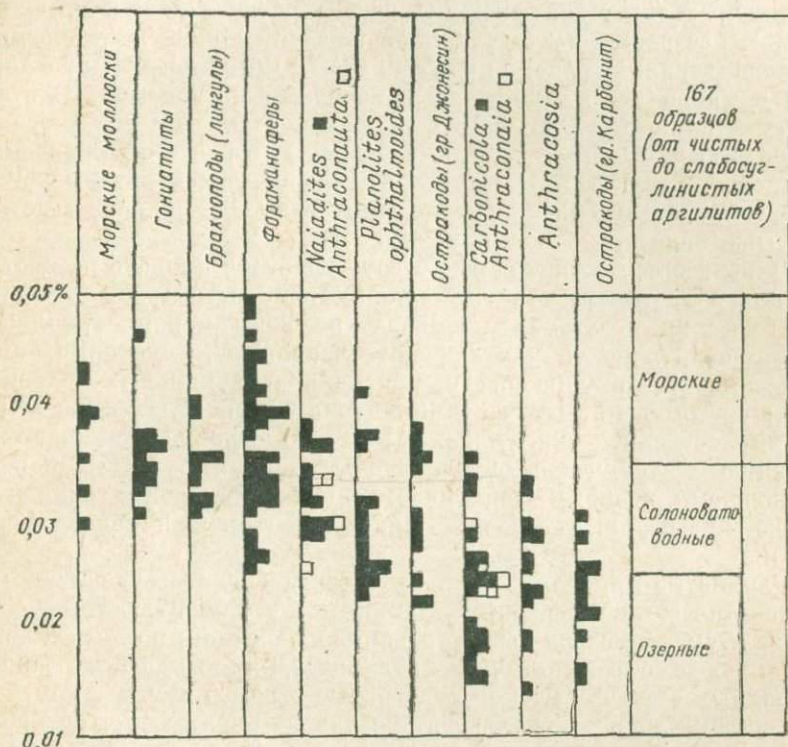


Рис. 11. Типичные содержания бора в глинистых отложениях, фациальный характер которых определен на основе сохранившихся органических остатков.

автором попытки типизировать содержания бора в аргиллитах верхнего карбона в соответствии с присутствующими в них органическими остатками. Морские двустворки и гониатиты, а также озерные двустворки и остракоды позволили определить характерные содержания бора для соответствующих условий осадконакопления. Отложения переходной солончатоводной обстановки с нечеткой палеонтологической характеристикой ввиду совместного присутствия неморских пелеципод и фораминофер, а также зарывающихся животных устанавливаются уже довольно неопределенно.

Характеристика условий осадконакопления на основе палеонтологических данных возможна не всегда. Собственно органические остатки (т. е. не перенесенные ветром споры) изначально отсутствуют в эвапоритовых отложениях; в слоях, подвергшихся постседиментационным изменениям, органические остатки часто разрушены. Даже в нормальных разрезах, например передовых прогибах, также часто нет подходящих в рассматриваемом плане ископаемых. Так, значительная часть красного лежня (нижняя пермь), пестроцветных песчаников (средний триас) и отложений кейпера (верхний триас) в пределах ГДР и ФРГ лишены характерных в фациальном отношении ископаемых организмов. В этих случаях в качестве индикаторов континентальных или морских фаций могут использоваться особенности строения отложений: с одной стороны, это речные террасы, дюны, ледниковые морены, с другой — бары, отложения приливно-отливной полосы, участки размыва, текстуры течения и т. д.

Окислительные фации можно грубо диагностировать по цвету, составу и характеру стратификации отложений. При отсутствии органических остатков о температуре воды можно приблизительно судить по типу отложений (эвапориты, некоторые типы известняков), наличию рифов, признакам гляциальных условий. Не могут быть климатическими индикаторами угленосные отложения, особенно если пласты углей быстро выклиниваются, а также тектонически обусловленные тела соленосных пород. Признаками водного осадконакопления (гидрофаций) являются также определенные особенности напластования и наличие цикличности.

Глинистые минералы, если они не подверглись существенным диагенетическим изменениям, также могут служить для оценки температурных условий формирования отложений; в этом отношении прежде всего пригоден каолинит. Для выявления фаций, связанных с очень высокой соленостью среды, наряду с другими минералами может использоваться тальк, образование которого связано, видимо, с изменением тяжелых минералов или с переработкой органических остатков. По глинистым минералам можно, кроме того, устанавливать степень постседиментационных изменений, особенно в областях, переходных к зонам метаморфизма. Приведенные сведения определяют возможности соотнесения известных фациальных критериев с геохимическими данными при фациальном анализе. Поскольку на больших площадях фациальные условия неустойчивы и изменчивы как латерально, так и по разрезу, то известная типизация результатов фациального анализа необходима. Во всех случаях надежность геохимического изучения фаций зависит от сопоставлений с типичными, стандартными материалами, и таким сравнениям должно уделяться большое внимание.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКОГО ФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Геохимический фациальный анализ немых отложений может или доказать очень многое, или оказаться бесполезным, так как отсутствует наиболее важный контролирующий фактор — органические остатки. Исследования поэтому следует начинать там, где органические остатки присутствуют, а затем, выяснив соотношения ископаемых организмов и состава пород, переходить к изучению немых толщ. Естественно, нет смысла исследовать единичные образцы, так как важно выявить характер распределения данного элемента по разрезу. При изучении распределения химических компонентов в отдельной области седиментации во всех случаях представляет интерес ответ на следующие вопросы: каково влияние трансгрессий и регрессий, климатических изменений, изменений скорости осадконакопления, тектонических движений, диагенеза? Если на эти вопросы есть удовлетворительные ответы, то можно приступить к детальной оценке геохимических данных и, основываясь на сравнительных стандартах, решать, где и какие фации следует выделять, памятуя при этом о влиянии трансгрессий, регрессий, климата. Большая часть исследований, в том числе и наших, была до сих пор неудовлетворительной, так как бассейновые фации (гидрофации) на больших территориях или в мощных толщах устанавливались на основе слишком малого фактического материала; продолжение работ вело к пересмотру полученных результатов.

Сколь необходима осторожность, видно на примере изучения параллельных отложений верхнего карбона на севере ФРГ. Изучение распределения бора велось здесь в ходе геологических работ. Для типизации (стандартизации) содержаний бора использовались ископаемые организмы из вестфала А и В. Более молодые отложения карбона были вскрыты бурением. Их фациальная принадлежность устанавливалась на основе содержаний бора, свойственных указанным слоям верхнего карбона. Но после многочисленных анализов выяснилось, что такой способ фациальной характеристики более молодых отложений ошибочен, так как вверх по разрезу содержание бора заметно увеличивается. В данном случае одинаковое содержание бора соответствует совершенно различным по степени солености фациальным обстановкам: 0,04% бора в вестфале А и В указывают на морские фации, тогда как та же концентрация в нижней части стефанских отложений обнаружена в слоях озерного происхождения (рис. 12). Видимо, постепенная аридизация климата обусловила увеличение количества бора в отложениях осолоняющихся остаточных бассейнов. Другим примером могут служить выводы, учитывающие нарушения в распределении некоторых элементов в слоях нижней пресноводной молассы; в этом случае аналитические результаты воспроизводимы.

Характер распределения элементов можно представить способом, показанным на рис. 10, где максимумы и минимумы содержания ограничены линиями. Эти линии параллельны друг другу на большей части мощности разреза, но в некоторых частях разреза направление линий относительно оси ординат меняется.

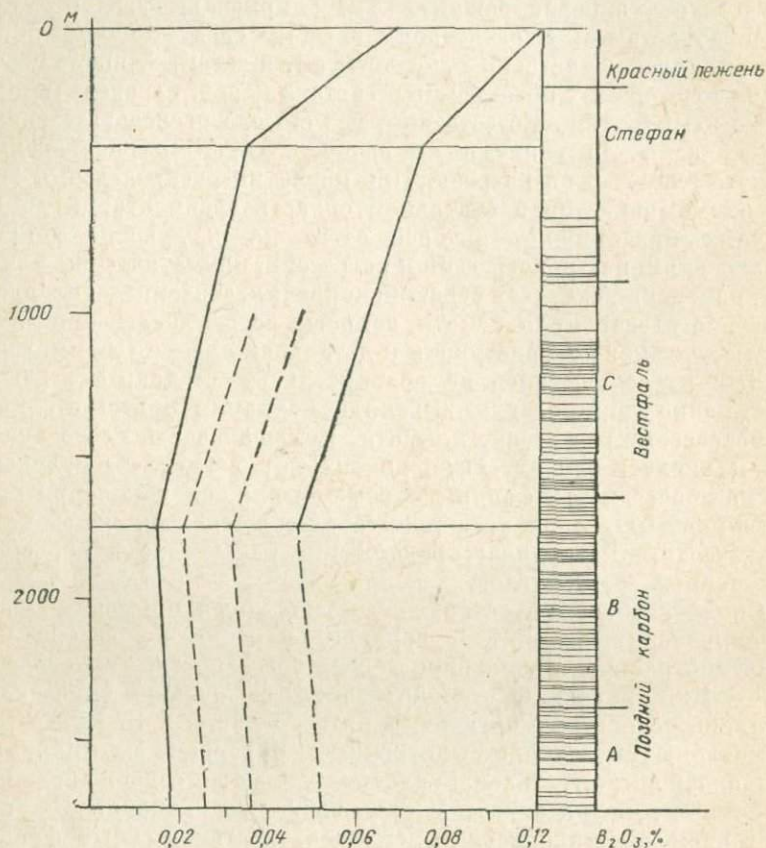


Рис. 12. Увеличение содержания бора в верхнекаменноугольных и нижнепермских отложениях на севере ФРГ.

Расхождение линий соответствует разбросу содержания элемента в данном стратиграфическом подразделении. Небольшое расхождение должно быть в наиболее однородных породах, т. е. там, где нет заметных колебаний в содержании кварца или карбонатов. Параллельность максимальной и минимальной линий указывает на одинаковое изменение концентраций данного элемента в песчаных и существенно глинистых прослоях. Это подтверждается также параллельностью различных в количественном отношении содержаний бора как в целом на образец, так и во фракции менее 0,002 мм.

Антагонистичность некоторых химических соединений, которая выражается обратным направлением соответствующих линий, обусловлена не фацальной обстановкой, а составом пород (например, B_2O_3 и $CaCO_3$). Если максимальные концентрации элемента ограничиваются кривой, то необходим более детальный подход (штриховая линия на рис. 9, 10). Общая касательная к минимальным точкам этих кривых в основном параллельна линиям наименьших содержания и примерно соответствует средним содержаниям элемента в отложениях. Изгибы кривой содержания бора за указанной линией соответствуют наиболее высоким концентрациям, обусловленным специфическим составом отложений или фацальным влиянием.

На основании таких кривых мы можем судить о существовании непосредственной зависимости распределения элемента от источника осадочного материала, его количества и скорости осадконакопления, фацальных условий. Можно ли выявить влияние столь различных факторов? Устойчивый источник сноса часто определяет и значительную мощность отложений, и их широкое распространение

в палеогеографически ограниченной области седиментации. В этих случаях характер распределения элементов довольно постояен, если, конечно, существенно не менялась скорость осадконакопления. По некоторым элементам можно судить об изменении фацальных условий (гидрофаций). В толщах циклического переслаивания для слоев с различной соленостью среды кривые распределения элементов различны, и если некоторые из элементов отражают морские условия, то соответствующие кривые могут коррелиро-

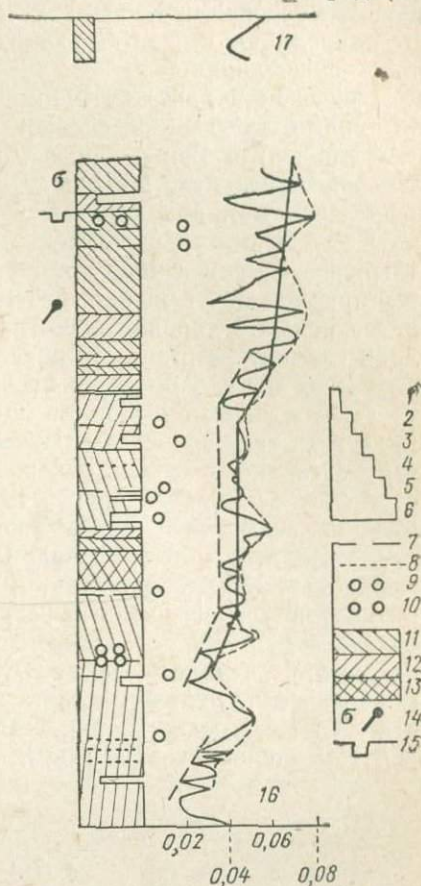


Рис. 13. Увеличение содержания бора в средней части кейпера (верхний триас) в Тюбингене, ФРГ [74].

1 — песчаники; 2 — алевролиты; 3 — доломиты; 4 — мергели; 5 — аргиллитоподобные глинистые мергели; 6 — аргиллиты; 7 — мергели, содержащие бор; 8 — прослой песчаников; 9 — гальки; 10 — глиняные гальки, Цвет отложений: 11 — красный и коричневый, 12 — зеленый и серый, 13 — серовато-зеленый и розовато-бурый; 14 — следы ископаемых; 15 — мелкие размывы; 16 — «кремнистые песчаники» (Kieselsandstone); 17 — «песчаники с корнями» (Stubensandstone).

ваться в большинстве разрезов. Ванадий и хром, как и отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} , позволяют выявлять различия фаций по окислительно-восстановительному потенциалу, но так как аэрация даже в пределах небольших зон может быть весьма неустойчивой, то корреляция соответствующих кривых в различных разрезах часто невозможна.

Приведем в качестве примера соотношение содержаний бора с фациями повышенной солености в средней части кейпера (верхнего триаса) в Вюртемберге (ФРГ). Наибольшие концентрации отмечаются там, где присутствуют пласты гипса (сейчас частично выщелоченные), а в верхней части разреза, где прослоев гипса нет, количество бора резко уменьшается. Эта тенденция подтверждается поведением линий содержания элемента. На повышенную соленость поздне триасового бассейна указывает осаждение гипса, что хорошо видно на рис. 13. Во всех случаях изучались глинисто-мергельные породы, которые встречаются в аллювиальных пачках вместе с песчаниками и конгломератами.

Одни и те же способы не могут применяться ко всем отложениям и ко всем элементам. Примеры каменноугольных отложений ФРГ и верхнетриасовых отложений юга ГДР и ФРГ лишь демонстрируют возможный способ интерпретации аналитических данных, помогающий воссоздать геологическую картину. Интерпретация при этом методе основана на общих статистических закономерностях. Лишь выяснив, как повлияли на распределение элементов трансгрессии и регрессии, климат, диагенез, можно судить о местных особенностях распределения и выделять среди отложений различные фации. Этот метод требует большого объема аналитических данных, и применение его для суждения о фациальных условиях осадконакопления при малом количестве анализов ведет к ошибочным выводам.

Г Л А В А IV

РЕЗУЛЬТАТЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Выявление геохимических фаций зависит от многочисленных геологических, петрографических и химических условий, а также аналитических возможностей (гл. II, III). Обязательной предпосылкой геохимического анализа является постоянство химического состава океанических и морских вод (и то, и другое предположительно имеет место с конца докембрия), так же как присутствие летучих компонентов (бария, брома, хрома, фтора, иода, сульфата) и органического вещества (аминокислот и т. д.). Необходимо также известная независимость от климатического влияния (выветривания, соленакопления) и тектонических процессов, кото-

рые могут обусловить климатическую дифференциацию и формирование эвапоритовых бассейнов. От климатических и тектонических условий особенно зависят алюминий, кальций, калий, магний, натрий, сульфат, титан и поэтому их распределение в отложениях разного возраста неодинаково.

Геохимический фациальный анализ зависит еще и от состава пород областей сноса и скорости осадконакопления. Фациальная обстановка осадконакопления в водной среде вряд ли может повлиять на породообразующие элементы. Это касается алюминия, калия, натрия, кремния, титана, а также бора в турмалине и переротленном иллите. Весьма сильно на химизм отложений (путем растворения, восстановления, обменных процессов, трансформации глинистых минералов) влияет диагенез, и поэтому древние или глубоко залегающие породы для геохимического анализа фаций непригодны. Диагенетические процессы особенно влияют на кальций, железо, калий, магний, сульфат, а также на аминокислоты (разложение гидролизом) и углеводы (бактериальное разложение).

Технические возможности играют большую роль при геохимических фациальных исследованиях из-за необходимости обеспечить высокую точность анализа. Определить аминокислоты и другие органические компоненты много труднее, чем, например, щелочи, щелочные земли, железо, галогены и тяжелые металлы. Некоторые элементы (бор, бром, хлор) быстро определяются в серийных анализах, другие (алюминий, кремний, натрий, калий) при отсутствии современной аппаратуры требуют анализа с разложением образца в плавиковой кислоте.

Из обзора видно, какие химические элементы пригодны, а какие непригодны для целей геохимического фациального анализа. Из предыдущих разделов должны быть также ясны условия эффективности этого анализа: он применим к малоизмененным глинистым и органогенным отложениям и неприменим к песчаникам, сильно метаморфизованным или измененным диагенетически отложениям; отложения с легко распознаваемыми фациальными особенностями полезны для сравнения. Весьма важен также и характер отложений. Например, определение в каолиновом материале бора не может, вероятно, дать существенной информации. В следующих разделах рассматриваются достаточно изученные элементы, а также те, дальнейшее изучение которых обещает полезную геохимическую информацию.

ГИДРОФАЦИИ

По нашему представлению, гидрофации образовались в результате физико-химического влияния воды на осадок в морских и озерных условиях. Эти фации разделяются на группы: солености, кислородные (окислительно-восстановительные) и температурные.

Фации солености

В осадках этих фаций отражаются (и впоследствии сохраняются) химические особенности воды, определяемые ее соленостью в области осадконакопления. Большинство геохимических фациальных исследований в данном направлении было нацелено на фациальное расчленение немых отложений, которые составляют 25—30% всех осадочных образований (исключая эвапориты) с конца докембрия.

Бор

Наиболее изученным элементом в качестве индикатора солености является бор (табл. 2, 3, 4). После работ В. Гольдшмидта и К. Петерса [93], выявивших по разным содержаниям бора морские и неморские железные руды, возрос интерес к этому элементу, концентрация которого в морских водах составляет 4,8,

Таблица 2

Распределение бора, г/т, в различных осадочных породах (по Г. Гардеру [104])

Тип пород	Пределы содержания	Среднее содержание
Глины и глинистые сланцы	25—800	100
Пески и песчаники	5—70	35
Известняки, мергели	2—95	27
Доломиты	10—70	28
Железные руды	20—200	
Глауконит	350—2000	
Вероятное среднее		85

Таблица 3

Распределение бора, г/т, в магматических породах (по Г. Гардеру [102])

Тип пород	Содержание
Фонолит	5
Сиенит, нефелиновый сиенит	9
Гранит, гранодиорит	10
Диорит	14
Кварцевый порфир, липарит	30
Андезит	20
Базальт, габбро	2,5—6

Таблица 4

Распределение бора, г/т, в минералах по Г. Гардеру [102]

Минерал	Содержание
Парагонит	50—250
Мусковит	10—500
Серицит	2000*
Иллит	100—2000
Монтмориллонит	5—40
Каолинит	10—30
Хлорит	до 50
Биотит	1—6
Кварц	0—35

* Содержание бора в тонкодисперсном иллите еще выше.

Переводной коэффициент: 10⁻⁴%
 $B_2O_3 = 0,31 \text{ г/т В}$

а в речных — 0,01 мг/л. Первая попытка различить морские и неморские глинистые отложения была предпринята С. Ландергеном [158, 159], и эти работы вызвали дальнейшие фациальные исследования [18, 24, 58, 79, 82]. При сравнении содержания бора (табл. 3) видно, что в магматических породах среднее содержание бора намного ниже, чем в осадочных. В табл. 4 приведены подробные данные Г. Гардера о содержании бора в отдельных минералах. (Сводка Г. Гардера по средним содержаниям бора в глинистых отложениях разного возраста по данным ряда авторов уже не является представительной. Соответствующие современные данные приведены в табл. 5). Метаморфические процессы, особенно контактовые и региональные, ведут к сокращению содержания бора [77, 79, 102].

Таблица 5

Содержание бора в отложениях различного возраста

Возраст отложений	B ₂ O ₃ , вес. %	Местонахождение
Четвертичные	0,01—0,03	Балтийское море, север ГДР, ФРГ
Третичные	0,02—0,04	Нижний и средний Рейн, северные предгорья Альп
Меловые	0,03—0,04	ФРГ
Триасовые:		
кейпер	0,03—0,05	ФРГ
средний	0,03—0,04	ФРГ
нижний	0,03—0,05	ГДР и ФРГ
Позднепермские	0,04—0,06	ФРГ
Раннепермские	0,04—0,08	ФРГ
Позднекаменноугольные	0,015—0,05	Рур, Саар. Бельгия, Австрия
Раннекаменноугольные	0,015—0,04	ГДР и ФРГ
Девонские	0,015—0,04	Эйфель (ФРГ)

Бор попадает в моря как составная часть продуктов выветривания и вулканических извержений. Значительное поглощение слоистыми минералами, в первую очередь иллитом и глауконитом, а также сильная адсорбция глинистыми минералами поддерживают равновесие между приносимым и фиксируемым в осадках бором [103, 211, 212].

Г. Гардер [103] экспериментально доказал поглощение бора слюдами и иллитом. Поглощение это зависит от температуры, и для насыщения минералов требуется довольно много времени. Г. Гардер допускает возможность замещения бором алюминия в тетраэдрической позиции. В свою очередь, К. Уолкер и Н. Прайс [283] предполагают возможность замещения бором в иллите и мусковите кремния. Связь бора с иллитом допускалась также А. Фредериксом Р. Рейнольдсом [82] и отчасти Г. Штадлером [243]. Многие авторы установили зависимость содержания бора от концентрации иллита [112, 201, 282, 238] или окиси калия,

присутствующей в иллите (рис. 14) [283, 45, 211, 212]. Бор входит в состав слюды и поэтому относительно устойчив к выветриванию. Извлечение бора из глинистого материала вряд ли возможно с помощью концентрированных соляной и азотной кислот; для этой цели необходимы сильные щелочные растворы [58, 90].

Содержание бора в отложениях не может быть полностью связано со слоистыми минералами. Анализ различных фракций глинистых пород показывает, что максимумы содержания бора [102] отмечаются как во фракции менее 0,002 мм, так и во фрак-

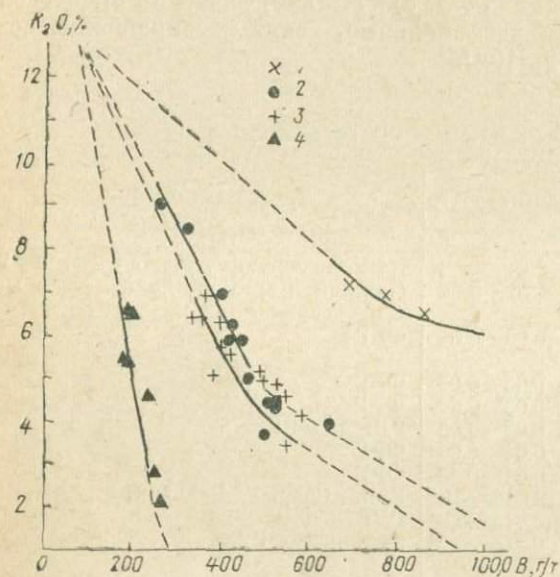


Рис. 14. Отношение В/К₂О в разных породах [283].

1 — доломиты; 2 — калькарениты; 3 — морские сланцы; 4 — неморские сланцы и известняки.

циях около 0,02 мм, хотя в последних содержание в целом более низкое (рис. 15, 16). Часть бора в грубых фракциях явно принадлежит турмалину. Все же основная часть элемента, по мнению А. Левинсона и Дж. Людвига [163], адсорбирована глинистыми минералами в соответствии с их поглотительной способностью: содержание бора в туфовых монтмориллонитах значительно больше, чем в каолините [300].

Бор входит в состав растительных и животных остатков. В углях бора мало, но в золе растений его содержание велико [128, 131]. Согласно Ф. Свейну [249], концентрация бора в морских растениях больше, чем в озерных. Содержание бора в раковинах, например, кардиумов также зависит от солености воды [161].

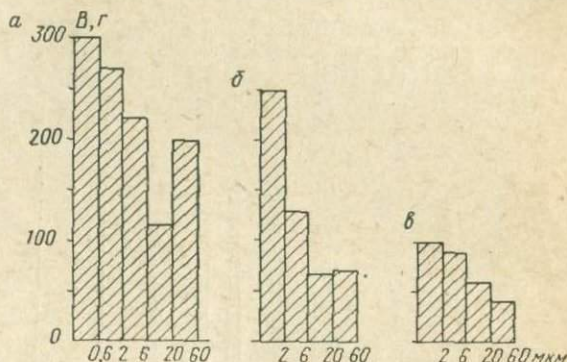
По Р. Эйгару [63], зависимости между содержаниями в осадках органического вещества и бора нет. В то же время количество бора зависит от содержания в воде кислорода: в случаях дефицита

кислорода корреляция между бором и степенью солености воды нарушается.

Зависимость концентрации бора от типа пород в области сноса показана Д. Геллинггом [111, 112] для песчаников верхнего триаса (кейпера) ФРГ и Д. Спирсом [241] для отложений верхнего

Рис. 15. Распределение бора по гранулометрическим фракциям морских глин.

Глины вблизи Геттингена, ФРГ: а — рэтские, б — планорбисовые (лейас); в — современные осадки в устье Амазонки (экспедиция «Метеора») [104].



карбона Англии. Д. Спирс связал изменения величины B/K_2O с влиянием процессов выветривания. Однако Д. Херст [116] считает, что различия в концентрациях бора могут быть обусловлены колебаниями скорости осадконакопления.

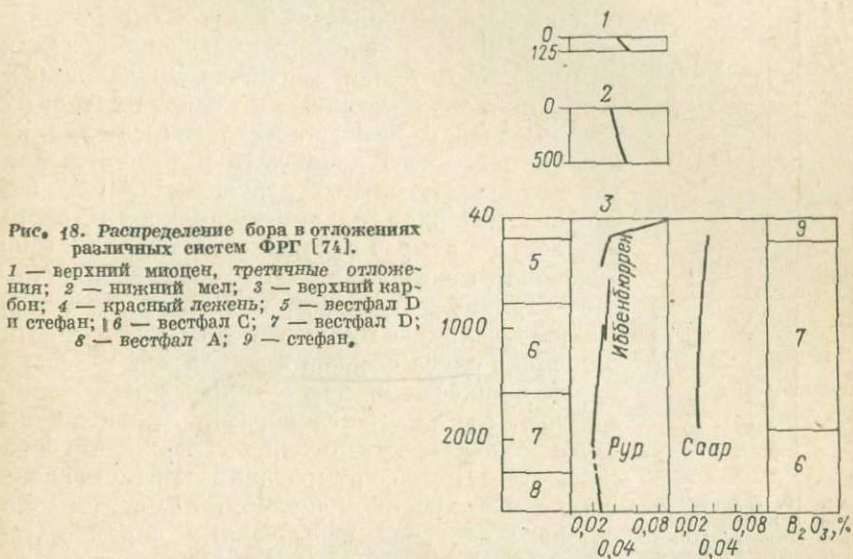


Рис. 16. Распределение бора по гранулометрическим фракциям озерных глин.

а — ленточных (Фармланд, Швеция); б, в — плейстоценовых ледниковых вблизи Вилсхауза, ФРГ [104].

В работе Г. Николлса [184] зависимость содержания бора от солености доказана не только с физико-химических позиций, но и статистически. А. Левинсон и Дж. Людвик [163] пришли к такому же заключению и рассматривают концентрацию бора в глинистых породах как показатель солености среды. Уточняют проблему фациального использования бора статистические результаты исследований В. Эрнста [73] по каменноугольным отложениям Рура, А. Бауманна [10] по нерасчлененной третичной молассе юга ФРГ, К. Гиттенгера [89] по отложениям верхнего триаса (кейпера) пограничных областей Люксембурга. На рис. 17

показано распределение бора в континентальных угленосных и морских фациях каменноугольных отложений ФРГ. Низкие содержания бора характерны для угленосных слоев, а высокие — для морских горизонтов (см. рис. 12). Общее увеличение концентрации бора в отложениях выше вестфала С уже независимо от влияния солености среды, хотя изучение немых пограничных слоев между горизонтами С и D вблизи Иббенбюрена (Вестфалия) показывает, что диагностика фаций различной солености все же возможна вплоть до нижней части горизонта D. Аналогичная картина наблюдается и в других районах развития верхнекаменноугольных отложений.



Влияние морских или континентальных условий формирования на уровень содержания бора в отложениях выявляется и при статистической оценке содержаний бора и других химических компонентов в нерасчлененной молассе на юге ФРГ. В отложениях раковинного известняка и кейпера в Люксембурге также статистически установлена зависимость содержаний бора от бассейновых и переходных фациальных условий.

Как уже отмечалось, содержание бора может отражать температурные особенности среды осадкообразования. Соответствующие примеры показаны на рис. 18. В верхнекаменноугольных отложениях Рура и Саара минимальное содержание бора заметно возрастает в слоях, сформировавшихся при аридном климате. В нижнемеловых отложениях Эмсланда (Нижняя Саксония), с другой стороны, содержание бора убывает от верхов юры к валажвиу, что, очевидно, также соответствует изменению палео-

температуры [6, 8]. При образовании верхнемиоценовых отложений, слагающих верхнюю часть Рейнского грабена, количество бора уменьшалось по мере приближения более холодного плиоценового времени. Каждое из перечисленных исследований основывается на нескольких сотнях анализов образцов из соответствующих формаций.

Влияние постседиментационных процессов на распределение бора не установлено столь же надежно, как влияние климата.

Содержание бора в многочисленных образцах каменноугольных отложений, взятых с различных глубин (вплоть до 4000 м), различаются незначительно. Последовательное изменение состава пород в областях сноса, без сомнения, отразилось на условиях осадконакопления нижнемеловой толщи в районе Эмсланда (восток Нижней Саксонии) и верхнетретичных слоев Рейнского грабена. Аналогичное влияние нельзя полностью исключать и в отношении верхнекаменноугольных отложений ФРГ, поскольку материал из слоев каменноугольного возраста (смятых в складки в вестфале С) и из ордовика кристаллического обрамления Северо-Германской низменности сносился в позднекаменноугольную мульду. Изменение области источника сноса осадков проявляется в весьма малой мощности каменноугольных отложений в Сааре, где для конгломератов Хольц характерно отчетливое увеличение содержания бора (рис. 19). При формировании конгломератов Хольц в Саарский каменноугольный бассейн с севера поступал обогащенный бором материал [136]. В связи с этим нельзя судить об изменении солености бассейна осадконакопления, так как в позднем карбоне на этой территории преобладали озерные условия.

Статистические исследования показали, что на фоне общего распределения бора можно отделить влияние солености от влияния источников материала. Однако если другие геологические данные не подтверждают соленость среды накопления данных отложений, то исходя лишь из содержаний бора можно ошибочно принять пресноводные осадки за морские; на самом деле концентрация бора определяется изменением других условий седиментации, например появлением конгломератов Хольц.

Таким образом, прежний оптимизм в отношении бора при определении солености следует признать необоснованным. Бор является показателем солености для таких специфических областей, которые характеризовались тектонической устойчивостью, постоянной скоростью осадконакопления и единым источником

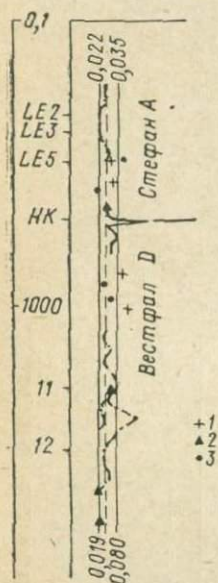


Рис. 19. Содержание бора в пересложенных бескарбонатных конгломератах Хольц (вестфал D, Саар).
1 — Нойнмюнстер;
2 — Кербах; 3 — Северный Саарбрюкен.

сноса. Это приложимо к предвариссийскому передовому прогибу в период от позднего намюра до конца времени формирования вестфала В. Температурное влияние в это время не может скрыть фациальную значимость бора.

Альпийские передовые прогибы третичного времени заполнены отложениями, которые связаны с различными источниками сноса (как с кристаллическими, так и с некоторыми альпийскими покровами). Кроме того, заполнение прогибов часто характеризовалось высокой скоростью осадконакопления, размывами и переотложением осадков под действием рек и донных течений. В этих условиях использование бора в качестве индикатора солёности приводит к неопределённым результатам.

В ранее не упоминавшихся работах К. Мотоямы [176], А. В. Щербакова [234], Г. Туртелло [257], Н. Спилоднайса [242], О. Д. Ставрова и В. Г. Хитрова [245], Р. Батри и др. [26], Т. Ишизуки [126] рассматриваются проблемы образования и накопления бора.

Бром

Содержание брома в осадочных породах (табл. 6 [145]) изучено еще недостаточно. В морской воде содержится около 65 г/т брома, а отношение Cl/Br составляет примерно 300. По данным К. Крейчи-Графа [143], это отношение для животных организмов довольно постоянно и лежит между 500 и 1000. В растениях, особенно морских, концентрация брома существенно выше: 21 700 г/т в *Salicornia herbacea* (в высушенных пресноводных растениях — 262 г/т).

Таблица 6

Распределение брома в некоторых осадочных породах, г/т

Порода	Содержание
Торф	< 30
Битуминозная глина	< 33
Глина среди ледниковых отложений (Гельголанд)	33
Битуминозные сланцы (поздний плиоцен, Румыния)	29
Морские черные илы (гиттия)	132
Доломит (цехштейн, Тюрингия)	16
Доломит (главный доломитовый слой триаса, Тироль)	1,77

Геохимическое значение брома состоит в том, что он помогает, с одной стороны, проследить формирование водных масс, с другой — исследовать эвапориты. Бром резко обогащает остаточную

рапу и может, замещая хлор, входить в состав сильвина, карналлита и бишофита в концентрациях, соответствующих степени обогащения этим элементом рапы в момент осаждения указанных минералов [17, 48]; наиболее поздние минералы содержат макси-

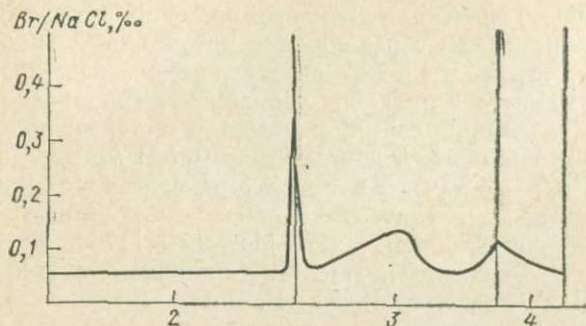


Рис. 20. Распределение содержания брома в отложениях верхней перми (пехштейн, ФРГ) в зависимости от стратиграфического положения [228].

мальные количества брома. Соответственно бром является показателем не только условий максимальной солености, но и относительного стратиграфического положения пластов соли (рис. 20).

Хлор

Хлор является главным компонентом морской воды (примерно 19 000 г/т по сравнению с 8,3 г/т в речной воде). Обогащение хлором организмов не столь велико, как бромом или иодом, но все же некоторые низшие морские организмы содержат хлор в больших количествах, чем отдельные пресноводные виды [208]. При выветривании хлор легко переходит в раствор. Некоторая часть хлора попадает в океан в результате извержений. Отложения солей содержат лишь незначительное количество хлора, связанного с калием и натрием; это количество составляет около 5% от общего содержания NaCl в океанах.

Согласно предыдущим исследованиям [11, 43, 157], нерастворенный в воде хлор осадков связан преимущественно с водными силикатами, близкими, как обнаружил У. Джонс [129], к минералам группы хлорита. Это осаждение хлора осуществляется в результате трансформации монтмориллонита при повышении концентрации солей. У. Джонс и Р. Гримм [96] наблюдали подобную трансформацию кальциевого монтмориллонита в хлорит и иллит при увеличении pH и солености на побережье Техаса вблизи Рокпорта. Река Гуадалупе образует здесь в бухте Сан-Антонио Мексиканского залива дельту. У. Джонс [129] установил, что хлоритизация связана с насыщением монтмориллонита магнием при катионном обмене с морской водой. В этом процессе «островки брусита» последовательно формируются между силикатными слоями смешаннослойного монтмориллонит-хлоритового минерала, приводя постепенно к образованию хлорита. В ходе

хлоритизации ионы хлора и гидроксиды совместно проникают в межслоевое пространство, а затем ион гидроксиды вытесняется постепенно ионом хлора.

Аутигенные хлориты морских отложений содержат до 1000 г/т хлора, тогда как в хлоритовых минералах пресноводных отложений хлора менее 100 г/т.

Возрастание концентраций хлора при трансформации хлорита под влиянием повышения солености показано на рис. 21. Исследовался материал с размером частиц менее 1 мкм. При изучении более крупных фракций осадка влияния солености среды не установлено. Сведения о поведении обломочного хлорита, выносимого рекой, в морской среде отсутствуют. Не изучен также вопрос о поведении связанного хлора в современных осадках при диагенезе и катагенезе последних. У. Джонс [129] предположил, что выделение хлора (видимо, совместно со фтором) может иметь место на начальных стадиях гидротермального процесса. В то же время можно показать, что и в морских, и в неморских отложениях мелового возраста США хлор присутствует в указанных пропорциях, что свидетельствует об определенной устойчивости хлора в хлоритах (У. Джонс, устное сообщение, 1968 г.). Это соответствует предположению (см. с. 37), что большое количество хлора не только в морских осадках, но и в неглубоко погребенных породах указывает на незначительную роль диагенеза. Этот факт говорит о том, что хлор может быть хорошим индикатором палеосолености. Однако статистического подтверждения этого предположения на материале других территорий пока нет.

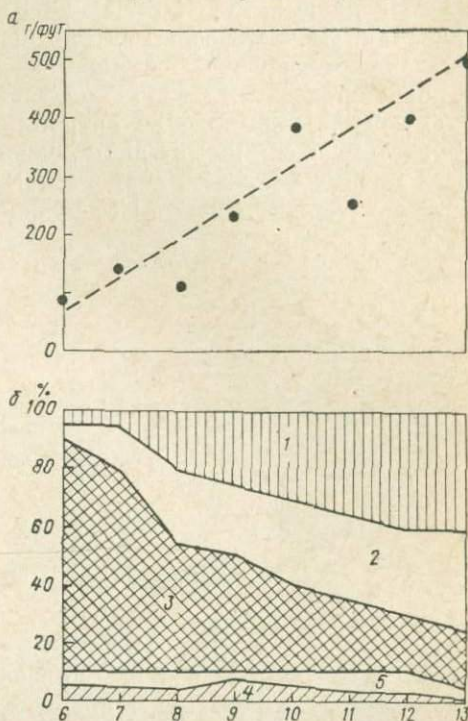


Рис. 21. Содержание хлора (а) и минеральный состав (б) фракции менее 1 мкм в осадках р. Гуадалупе и прибрежного района Мексиканского залива вблизи Рокпорта (Техас, США) [129].

1 — хлорит; 2 — иллит; 3 — монтмориллонит; 4 — кальцит; 5 — кварц; 6 — р. Гуадалупе; 7 — дельта р. Гуадалупе; 8 — верховья бухты Сан-Антонио; 9 — средняя часть бухты Сан-Антонио; 10 — низовья бухты Сан-Антонио; 11 — зал. Арензес; 12 — зал. Месквите; 13 — Мексиканский залив.

Уже отмечалось, что в течение третьей фазы развития океанов в них посушало в составе растворов больше кальция, чем натрия. Кроме того, во время главных эпох соленакпления было удалено вместе с ионами Cl^- и SO_4^{2-} до 5% натрия от его количества в океанах. Соответственно натрий непригоден для геохимического определения фаций, поскольку этот элемент не удовлетворяет требованию постоянства концентрации в океанических водах.

Отмечается обогащение натрием морских глин [170], но нет соответствующей информации относительно озерных осадков. Цикл натрия показан на рис. 22. Часть натрия, содержащегося в океане, теряется за счет адсорбции и поровых вод осадочных

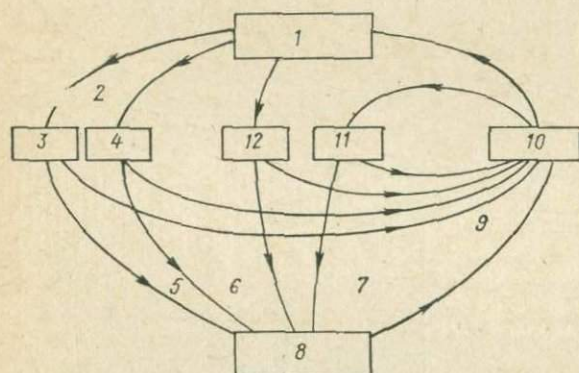


Рис. 22. Цикл натрия [95].

1 — океан; 2 — седиментация; 3 — адсорбция; 4 — поровые воды; 5 — диагенез; 6 — метаморфизм; 7 — анатексис; 8 — силикаты; 9 — выветривание; 10 — внутриматериковые воды; 11 — сода; 12 — соли.

пород. После поднятия суши, складчатости и выветривания этих отложений заключенный в них натрий частично вновь возвращается в океан реками. Незначительная часть натрия остается на суше в виде соляных пород и корок; намного большее количество натрия содержится в морских эвапоритовых отложениях.

При диагенезе и метаморфизме значительное количество солей из указанных трех частей цикла натрия (обычные отложения, континентальные и морские соли) попадает в силикатные формации. Согласно К. Ведеполю [291], такое перераспределение приводит в результате к постепенному уменьшению привноса натрия в океаны. Этому противоречит предположение Г. Карстенса [31] о том, что скорость удаления натриевых солей из океана была и остается примерно постоянной (рис. 23).

Исследования нижнемеловых отложений провинции Альберта в Канаде [30] показали, что содержание натрия в породах может сильно изменяться в течение сравнительно небольшого отрезка времени. Так, в слоях, содержащих пирокластический материал, натрия содержится 2,37%, а в ниже- и выше лежащих породах нижнемеловой толщи — соответственно 0,21 и 0,87%. Количество натрия в слоях с пирокластикой близко к его содержанию (2,83%)

в вулканических породах [208]. В различных типах современных осадков зал. Пария (между Венесуэлой и Тринидадом) содержание натрия следующее: дельтовые пески — 0,43, шельфовые пески — 0,88, зеленый ил — 2,05, голубой ил — 1,48, дельтовые глины — 1,08%.

Сравнительно высокие концентрации натрия в указанных глинистых осадках могут быть связаны с привнесением магматического материала с кристаллического щита Гайаны, породы которого сильно метаморфизованы. В данном случае влияние солености может быть исключено, тогда как содержание натрия в современных биогенных карбонатах обусловлено соленостью среды. Высокая концентрация натрия в арагонитовых раковинах (более 0,3%) указывает на морскую среду, а значительно более низкая концентрация (менее 0,05%) — на пресноводную (Г. Мюллер, личное сообщение, 1968 г.).

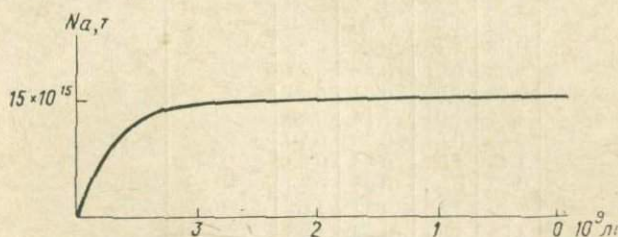


Рис. 23. Изменение содержания натрия в океане с течением геологического времени [31, 95].

В отложениях Русской платформы, по данным А. П. Виноградова и А. Б. Ронова [275], количество калия постепенно убывает от палеозойских к четвертичным отложениям. Значительное количество калия, как и натрия, периодически удаляется из океана при формировании солей. Кроме того, калий сильно адсорбируется глинистым материалом и способствует изменению слюдистых минералов. В магматических породах калия содержится 2,59%, т. е. несколько меньше, чем натрия [208]. В современных же осадках зал. Пария калия больше, чем натрия. Растения обычно богаты калием и при сжигании дают поташ. Из сказанного видно, что калий не может иметь большого значения при анализе фаций различной солености.

Некоторое обогащение литием вытяжек нитратом аммония из озерных бескарбонатных глин сравнительно с известковистыми глинами отмечено К. Крейчи-Графом и Г. Ромесом [146]. Причина, видимо, в том, что в морских отложениях литий связан более прочно. Содержание щелочей и щелочных земель в отложениях, образовавшихся в условиях различной солености, приведено в табл. 7.

При благоприятных условиях для адсорбции во время отложения отношение Ca/Mg может быть удобно для оценки солености среды накопления (кальций свидетельствует о континентальном,

Распределение щелочей и щелочных земель, вес. %
(по Д. М. Херету и К. Крейчи-Графу [115, 116, 149])

Отложения	Na	K	Ca	Mg	Соленость среды от- ложения	Местоположение
Современные осадки						
Дельтовые пески	0,44	0,93	0,46	0,32		Дельта р. Ориноко
	0,50	0,79	0,26	0,30		
	0,35	0,50	0,20	0,12		
Прибрежные пески	0,82	0,70	13,22	0,44		Южный Тринидад
	0,81	0,87	6,53	0,54		
	0,74	0,78	6,43	0,55		Западный Тринидад
	1,26	1,29	1,13	0,69		
	0,89	1,30	0,80	0,40		
	0,96	1,13	0,84	0,65		
	0,73	0,91	0,43	0,34		
	0,83	0,93	0,64	0,41		
	1,11	1,01	1,11	0,39		
	0,41	0,51	0,75	0,90		
	1,15	1,09	0,86	0,63		
	0,83	0,86	0,85	0,48		
	0,76	1,53	9,52	1,01		
2,56	1,85	0,58	1,66			
1,83	2,01	0,70	1,54			
Глины	1,08	1,64	0,51	0,69		Дельта р. Ориноко, Западный Тринидад (глубина 20—60 см от поверхности) Западный Тринидад, Центральная часть зал. Пария
	2,37	1,99	0,79	1,30		
	1,62	1,95	1,11	1,78		
	2,43	1,89	0,56	1,41		
Третичные отложения (неогеновые)						
Верхнепаннонские	0,62	1,98	5,18	0,77	3	Венский бассейн
Средне- и верхне- паннонские	0,80	1,69	2,96	1,02	5—12	
	0,56	1,28	4,99	1,49	5—10	
Сарматские гори- зонты:						
1—4	0,62	1,51	6,37	0,88	15	
5—8	0,41	1,38	8,19	1,42	15—20	
9—13	0,71	1,86	3,20	0,59	20—25	
14—17	0,64	1,31	7,53	1,50	20—25	
19—20	0,64	1,27	13,50	4,21	25	
Верхнеортонские горизонты:						
1—3	0,59	1,56	4,95	0,84	25—30	
4—11	0,82	1,52	4,64	0,67	30—35	
Гельветские	0,54	1,83	5,98	0,24	35	

магний о морском происхождении). Торфы гораздо больше обогащены кальцием и магнием по сравнению с натрием и калием [295]. В бурых углях отношение Ca/Mg около 15 указывает на влияние озерных условий, а ниже 5 — морских. Следует подчеркнуть, что отношение Ca/Mg зависит от возраста отложений [274]. Согласно Р. Дэли [46] и Дж. Чиллинггару [33], среднее отношение Ca/Mg в породах США и Канады с возрастом уменьшается.

Веским показателем солености среды считается отношение Ca/Sr. По К. Крейчи-Графу и Г. Ромесу [146], это отношение в глинах и мергелях морского происхождения выше, чем в озерных отложениях. Данные по современным глубоководным глинистым осадкам, осадкам пролива Каттегат между Данией и Швецией, а также Балтийского моря подтверждают это предположение [160]. В то же время К. Турекьян [263] установил уменьшение отношения Ca/Sr во времени, а Г. Одум [189] отмечает снижение содержания стронция от ордовикских к каменноугольным отложениям. К. Турекьян и Дж. Калп [264] следующим образом суммировали факторы, влияющие на распределение стронция: отношение Sr/Ca в водах, присутствие кальцита или арагонита, жизнедеятельность организмов, температура и соленость морской воды, постседиментационные изменения.

Возрастные изменения отношения Sr/Ca в отложениях К. Крейчи-Граф [144] рассматривал как локальный эффект, обусловленный различиями пород в областях сноса. Г. Стадников [244] для определения палеосолености использовал отношение ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. Согласно его данным, в составе обменного катионного комплекса морских глин преобладает натрий, а кальций присутствует в незначительных количествах; в озерных условиях роли меняются и преобладает ион кальция, тогда как количество натрия намного уменьшается. Соотношения активных обменных ионов (в миллиграмм-эквивалентах) можно определить путем обработки глин специальным раствором хлорида бария. Получены следующие отношения $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, которые можно рассматривать как коэффициенты, отражающие соленость среды накопления:

Пресноводные слои	0,2—2,9
Глины с <i>Anthraconauta</i>	0,7—4,8
Глины с <i>Lingula</i>	1,8—4,9
Морские глины	0,5—10,6

Использование этих результатов в качестве сравнительных стандартов невозможно, так как перекрытие значений коэффициента слишком велико для практического определения фациального характера отложений; лишь значения между 1,8—2,9 позволяют еще разграничить пресноводные и морские отложения. Кроме того, последующие попытки проверить эти данные с использованием той же аналитической процедуры дали отрицательный результат [78, 148].

Барий и стронций при выветривании накапливаются. В глинистых породах содержание стронция в 100, а бария в 1000 раз

больше, чем в морской воде [9]. Стронций, как правило, накапливается в известняках (стронция 425—850 г/т, бария 270 г/т), а барий — в глинистых породах.

Среди щелочных и щелочноземельных элементов для определения среды накопления пригодно лишь отношение Са/Mg, но и оно еще недостаточно исследовано в статистическом плане. Отношение Са/Mg может иметь значение только для органогенных образований, обладающих большой склонностью к адсорбции (торф). При изучении щелочей и щелочных земель решающее значение имеет метод химической экстракции (метанолом, нитратом аммония), определяющий, какие ионы прежде всего переходят в раствор. Экстракцию метанолом следует использовать только для определения отношения Na/Cl, полезного при разделении озерных и солоноватоводных или солоноватоводных и морских условий [148].

*Сера и изотопы серы,
углерода и кислорода*

Входя в состав сульфатного иона (SO_4), сера, так же как бор, бром и иод, выступает в качестве подвижного элемента, количество которого в океанах определяется не только выветриванием. Так, В. Рике [216] считает, что за счет выветривания изверженных пород может образоваться не более 5% серы. Остальная ее часть поступает с продуктами вулканических извержений и водами горячих источников. Относительная независимость содержания серы от процессов выветривания и ее способность образовывать разнообразные соединения (в зависимости от степени окисленности) определяют значительный интерес к этому элементу в геохимии. По В. Рике [216], среднее содержание серы в породах земной коры таково: изверженные породы — 0,03; осадочные породы — 0,20; осадочные породы, включающие эвапориты — 0,40; морская вода — 0,09, пресная вода на материках — 0,0006%.

Содержание серы в материковых водах оказывается согласно этим данным примерно в 100 раз меньше, чем в морской воде. Тем не менее и в современной речной воде серы значительно больше, чем могло бы быть в результате выветривания. В. Рике связывает этот излишек с деятельностью человека (удобрение почвы, сжигание угля и нефти), подтоком вод океана и поступлением из термальных источников и вулканов. Как же такое своеобразное распределение серы отражается на ее содержании в осадочных породах? Из табл. 8 нетрудно убедиться, что содержание серы в морских и неморских глинистых сланцах существенно различается.

Интересно сравнить распределения этого элемента в отдельных горизонтах одной зоны осадконакопления (табл. 9). В морских горизонтах [216] выше главного пласта шахты «Рудольф» Рурского бассейна только на протяжении первых 1,75 м отмечается высокое содержание серы (более 3%), хотя, судя по наличию

Детальные данные о распределении серы, %, в аргиллитах
морского и озерного происхождения (по В. Рике [216])

Аргиллиты	Содержание серы	Источник
Морские сланцы (поздний карбон)	$0,92 \pm 0,68$	В. Рике [216]
Глинистые сланцы (поздний карбон, на- мюр С, главный пласт)	$1,29 \pm 1,50$	
Морские сланцы (поздний мел, форма- ция Пьер)	0,55	Г. Туртелло [256]
Пресноводные сланцы (поздний карбон)	$0,15 \pm 0,13$	В. Рике [216]
Пресноводные сланцы (поздний карбон, вестфал А)	$0,19 \pm 0,21$	

фауны *Planolites ophthalmoides*, соленость среды осадконакопле-
ния оставалась неизменной вплоть до образования горизонтов,
лежащих на 2,75 м выше главного пласта. В отложениях выше
1,75 м, где преобладает фауна, характерная для солоноватоводной
среды, среднее содержание серы снижается до 0,04%, что соответ-
ствует содержанию серы в озерных отложениях, залегающих
выше пласта «Альберт-1» в вестфале А (рис. 24).

Таблица 9

Содержание серы, %, в сланцах каменноугольного возраста
(по В. Рике [216])

Образец	Характер сланцев	Всего серы	Сульфат серы	Сульфид серы	
Озерные отложения, вестфал А (от 0 до 1,2 м вокруг угольного пласта «Альберт»)	Битуминозные	0,14	—	—	
	Угольные	0,69	—	11,5	
	Песчаные		0,27	—	11,4
			0,32	0,02	11,0
			0,07	—	—
			0,07	0,01	11,9
			0,08	0,01	13,0
	0,05				
Морские отложения, намюр С (от 0 до 4 м вокруг угольного пласта «Хауптфлоц»)	Битуминозные	3,0	0,06	2,9	
		1,4	—	—	
		3,2	0,39	34,9	
		2,9	—	—	
		3,0	0,38	35,9	
	Угольные		3,6	—	—
		Битуминозные	3,3	0,40	35,2
Морские сланцы, поздний пенсиль- ваний (Формация Кларин)		$0,92 \pm 0,68^*$			
		$0,15 \pm 0,13^*$			
Озерные сланцы, пенсильваний (Формация Фрипорт)					

* По М. Кейту и А. Байструму.

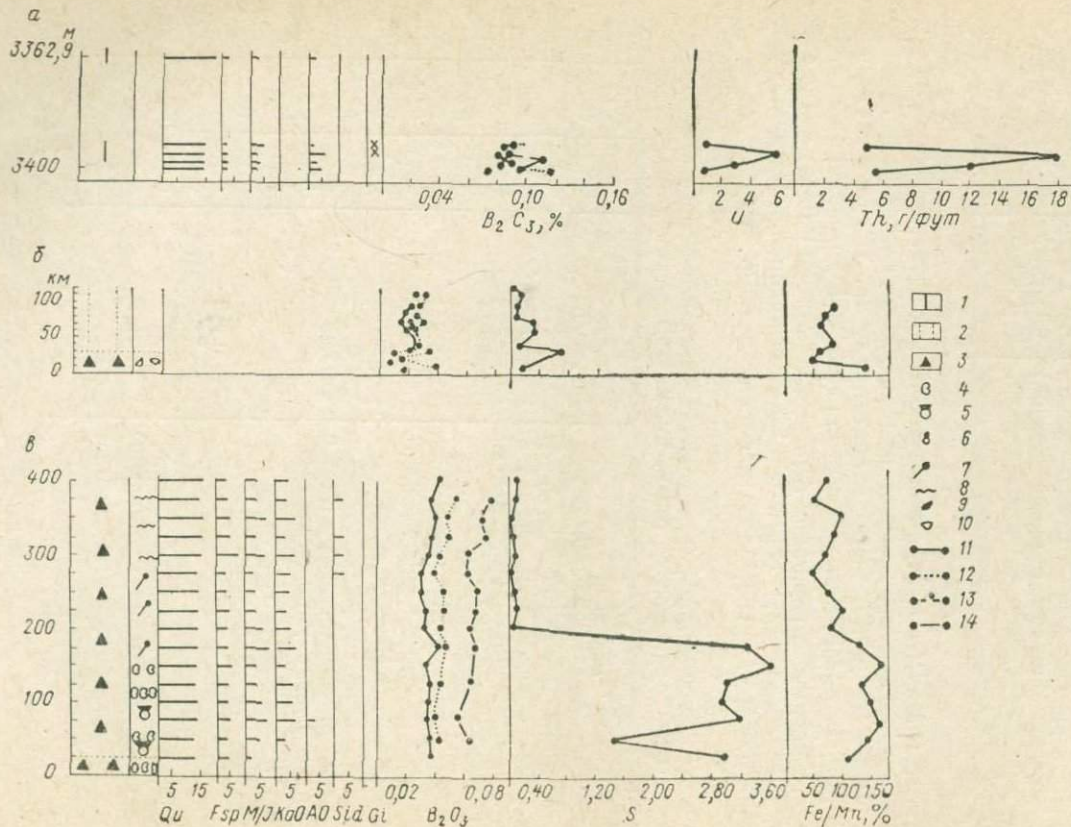


Рис. 24. Связь между составом пород, содержанием бора (в глинистой фракции менее 2 мкм в образце в целом), серы и отношением Fe/Mn в морских (намюр С) и неморских (вестфал А) слоях каменноугольных отложений Рура [72].

а — скв. Оберландгер (нижняя пермь); б — шахта «М. Штиннес» (верхний карбон, вестфал А); в — шахта «Рудольф» (верхний карбон, намюр С).

1 — чистые сланцы; 2 — песчаные сланцы; 3 — битуминозные сланцы; 4 — гониатиты; 5 — морские моллюски; 6 — лингулы; 7 — *Planolites ophialmoides*; 8 — *Beloraphe kochi*; 9 — неморские моллюски; 10 — остракоды; 11 — по В. Эрнсту; 12 — по Д. Порренге; 13 — в глинистой фракции (< 2 мкм); 14 — в чистом иллите.

В рассмотренном случае либо фауна не соответствует солености среды (согласуясь с ней в других слоях разреза), либо же на содержание серы оказывают влияние не только соленость, но и другие факторы. Определенное влияние могла, например, иметь степень насыщения среды кислородом, поскольку в застойных водоемах недостаток кислорода (низкий окислительный потенциал) нередко приводит к заметному выпадению сульфидов железа и других тяжелых металлов в виде темного битуминозного осадка.

Разрез, использованный В. Рике для стандартизации содержания серы, охватывает темно-серые (до черных) битуминозные аргиллиты, в которых пирит и марказит распространены только в первых 1,5 м выше главного пласта (см. также данные В. Эрста [72]). В этой части разреза содержание серы максимально (более 3%). В озерных отложениях выше пласта «Альберт» нижние 0,3 м также состоят из темно-серых битуминозных аргиллитов, которые вверх по разрезу переходят в нормальные серые аргиллиты и алевролиты. Здесь, в центральной части битуминозного слоя, среднее содержание серы составляет 0,6%, однако при переходе к менее битуминозной части уменьшается до 0,07%.

Таким образом, становится ясно, что распределение серы в отложениях верхнего карбона, показанное В. Рике, частично определяется первичным распределением кислорода в осадках. Аналогичные данные получены по скв. Теттанг-1 севернее оз. Констанц (ФРГ), где А. Бауманном [10] в обогащенных органикой пресноводных молассах отмечено удвоенное содержание серы (до 0,02%) по сравнению со средним содержанием в отложениях, образование которых протекало в более окислительных условиях (0,01%). В этом разрезе отношения V/Cg и Fe^{2+}/Fe^{3+} увеличиваются вместе с ростом содержания серы.

С учетом приведенных примеров следует всегда иметь в виду, что высокое содержание серы может быть обусловлено кислородными фациями. Точно так же следует считаться с химическим разложением сульфидов и сульфатов при изменениях рН в ходе диагенеза и учитывать, что сульфатные поровые воды могут мигрировать и вызывать дальнейшие диагенетические изменения пород и обогащение их серой [216]. Оба отмеченных фактора уменьшают значение серы как показателя солености среды.

Систематические исследования соотношения изотопов серы в морских и неморских осадочных отложениях проводились пока в небольших масштабах: Реакция изотопного обмена приводит к обогащению сульфатов тяжелым изотопом, а сульфидов — легким. По Г. Тодде и др. [254], у сульфатов современной морской воды значение $\delta = 20,1 \pm 0,3$. Дождевая вода, резко отличаясь от морской, имеет разброс значений δ от $-1,7$ до $6,1$ [252, 192], а речная и озерная — от $2,8$ до 11 [183]. Согласно некоторым исследованиям, различие в отношении серы сульфатов и сульфидов (образованных путем восстановительных реакций) в пресноводных

осадках меньше, чем в морских. На основании лабораторных экспериментов, проведенных А. Гаррисоном и Г. Тодде [107, 108], В. Рике [216] предположил, что пресноводные отложения характеризуются меньшим наличием сульфатов и соответственно существенно другими условиями жизнедеятельности бактерий.

Аналогичным образом на активность бактерий и, следовательно, на соотношение производимых ими изотопов влияют концентрация и тип органического вещества, находящегося в воде, а также содержание в ней хлоридов. В. Рике предполагает, что осадки с окаменелостями значительно больше обогащены легким изотопом серы по сравнению с современной морской водой. Согласно данным последних лет [120, 185, 186, 253] содержание ^{34}S в морской воде в период от кембрия до силура было несколько выше, чем в настоящее время; в перми оно достигло минимальной величины (11%), а в течение мезозоя вновь поднялось до современного уровня [182].

В сульфатных поровых водах древних отложений соотношение изотопов серы может изменяться в результате восстановления сульфатов бактериями. Г. Мюллер и др. [179], исследовавшие такую поровую воду, показали, что в этом отношении как между разными геологическими системами (пермской, юрской, меловой и третичной, развитыми на севере и юге ГДР и ФРГ), так и в пределах каждой из них существуют важные различия. В некоторых случаях на соотношение изотопов серы влияют сульфатные эвапориты.

Как видно из нескольких изотопных отношений, приводимых В. Рике [216] для уже отмечавшихся отложений верхнего карбона, значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах морских осадков составляют $(-34,9) \div (-35,2)$, а для озерных фаций — $(-11,0) \div (-13,0)$. Значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфатах удалось определить только для морских аргиллитов [$(-23,9) \div (-24,7)$], так как в озерных отложениях верхнего карбона сера не обнаружена.

По-видимому, теперь распознавание морских и неморских отложений верхнего карбона Рура можно будет вести, используя изотопы серы, если даже сами сульфаты не дают ни малейшего намека на существование значительных различий между фациями. К сожалению, необходимый для этого массовый упорядоченный отбор и анализ образцов едва ли возможны из-за высокой стоимости сложных лабораторных процедур.

Имея определенную ясность в отношении изотопов серы, уместно упомянуть здесь и о значении других изотопов, которые могут использоваться при анализе солености, а именно: D, ^{18}O , ^{12}C , ^{13}C . Изотопы азота разделяются только в процессе преобразования органического вещества; изотопы бора и фосфора исследованы еще недостаточно.

Изотопные отношения зависят в основном от температурных условий, режима испарения и особенностей растворения [35, 121]. По сравнению с морскими карбонатами озерные отложения сильно

обогащены изотопом ^{12}C [36, 132, 237, 288]. Раковины морских моллюсков, согласно исследованиям М. Кейта и др. [133], имеют значения $\delta^{13}\text{C}$ от 4,2 до $-1,7^{\circ}/_{00}$, а озерных — от $-0,6$ до $-15,2^{\circ}/_{00}$. Пресноводные организмы содержат D, ^{18}C и ^{18}O меньше, чем морская вода [207]. Отношение $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в углях и породах не связано с соленостью фаций [147]. Дальнейшее обсуждение использования изотопного анализа ведется в разделах, посвященных окислительно-восстановительным и температурным фациям.

Фосфаты

Г. Нельсоном [188] опубликован метод определения палеосолености с помощью отношения фосфат Ca/фосфат (Ca + Fe). Метод основан на различии в распределении фосфатов алюминия, железа и кальция в почвах и осадочных породах. Г. Нельсон полагает, что в морских породах присутствует только фосфат кальция, в то время как в почвах и озерных отложениях важнейшими соединениями, содержащими фосфор, являются фосфаты алюминия и железа.

Проверка этого метода Г. Мюллером [179] при исследовании каменноугольных, пермских и третичных отложений показала, что его нельзя считать универсальным. Причины возникающих отклонений связаны, с одной стороны, с эрозией выходящих на дневную поверхность морских отложений, а с другой — с процессами диагенеза. Если пресноводные осадки находятся во время диагенеза в восстановительных условиях, то, как установил Г. Мюллер, фосфат Fe восстанавливается до FeS, а освободившийся фосфатный ион способствует обогащению осадка фосфатом Ca, создавая тем самым ложное представление о высокой солености. Таким образом, указанный метод неприемлем до исследования таких слоев, как верхнекаменноугольные отложения Европы, при формировании которых преобладали восстановительные условия. Непригоден он и в тех случаях, когда предполагается, что морские отложения подверглись эрозии и попали в среду с иной соленостью, что убедительно продемонстрировал Г. Мюллер. Оценка указанного обстоятельства является, конечно, главной предпосылкой почти всех геохимических анализов, как уже отмечалось в связи с бором в гл. II.

Органические вещества

Запасы органического вещества в морской среде значительно богаче, чем в озерах и реках континентов, хотя начиная с девона органическая жизнь на суше приняла в основном растительную форму. Соответственно следует проводить четкое разделение органического материала как по типам, так и по количеству его в осадочных породах океанов и внутриматериковых вод. Разница в типах органического вещества отражает различие между

животными и растениями: первые (животные) содержат больше жиров, белков (протеинов) и гуминов, чем растения, в которых преобладают углеводы, лигнин и хлорофилл. Животные и растения могут служить источником углеводов, азота и фосфора.

А. Трейбс [259, 260] первым попытался использовать органические вещества (вытяжки из хлорофилла и гумина) для определения солености фаций. Дж. Хант и др. [125] обнаружили, что усиление концентрации ароматических углеводов при значительном увеличении содержания серы и натрия отражало повышение солености. Д. Вельт [296] установил, что органические вещества озерного происхождения имеют более богатое разнообразие молекулярных спектров, чем органические вещества, образовавшиеся в морской среде. Подобно этому может оказаться, что различия отношений C/N в морских осадках меньше, чем в озерных. Однако поскольку соотношение подвержено изменению при диагенезе, его нельзя использовать [3, 6].

К. Крейчи-Граф [140, 141] дал следующее общее описание поведения отдельных органических веществ в осадках. Считается, что любая кислородная фация обогащается различными органическими веществами из соседних фаций. Эти вещества претерпевают различные изменения в процессе диагенеза. Так, например, лабильные протеины почти полностью исчезают из осадков при незначительном доступе кислорода, в то время как в сапропелях они сохраняются, хотя поверхностная структура их изменяется под действием бактерий. Жиры обладают способностью сохраняться длительное время в торфяных болотах и сапропелях, но при хорошей аэрации осадочных отложений быстро разрушаются. В сухих условиях увеличивается количество целлюлозы, которая, однако, быстро разлагается в присутствии воды. Из пектозы и пентозана образуются бактериальный протеин и жиры. Установлено, что лигнин отсутствует в планктоне, и поэтому он может указывать на наличие высших наземных растений.

Обогащенность породы органическим веществом определяется не по его первоначальному содержанию, а по отношению количества органических веществ, способных сохраняться при господствующих условиях осадконакопления, к объему одновременно отложившихся неорганических веществ [139].

Аминокислоты, которые являются наиболее важным органическим веществом для анализа солености, изучались многими авторами [1, 7, 8, 54, 55, 70, 106, 248, 250]. Морские отложения гораздо больше обогащены аминокислотами, чем пресноводные. М. Байор и Э. Дегенс [7, 55] обнаружили в морских осадках третичного и позднекаменноугольного возраста ФРГ не только большее число аминокислот по сравнению с озерными отложениями, но смогли также выявить их обогащение некоторыми определенными кислотами (табл. 10). Аспарагиновая кислота, например, наиболее характерна для озерных отложений, в то время как в морских осадках преобладают аргинин и лизин. Однако аргинин

Распределение некоторых аминокислот, 10⁻⁵%, в морских и озерных сланцах каменноугольного возраста [55]

Образец	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Морской сланец:												
намюр С	3,84	3,33	3,00	5,08	—	2,08	Сл.	0,33	4,58	27,80	2,75	2,83
вестфал А	1,67	2,00	1,67	4,50	—	Сл.	Сл.	0,50	1,25	9,92	Сл.	0,92
вестфал В	2,50	1,25	3,58	2,00	1,08	2,00	2,83	0,83	3,50	7,32	1,38	5,75
вестфал С	4,00	4,16	2,25	5,34	Сл.	1,42	1,17	0,83	2,08	3,58	19,52	—
									8,92	10,60	2,08	3,58
Озерный сланец:												
намюр С	3,25	Сл.	2,00	4,34	—	—	3,25	Т	1,83	—	1,83	2,75
вестфал А	2,83	—	1,42	6,34	1,17	—	3,96	Т	1,59	—	0,58	4,00
вестфал А	5,89	3,90	1,67	1,17	2,22	8,44	8,56	4,10	2,55	Сл.	3,25	14,20
вестфал А	3,00	Сл.	2,25	7,42	1,17	Сл.	Сл.	—	4,08	Сл.	1,50	3,08
вестфал А	2,50	1,87	3,83	3,83	7,75	1,54	5,67	0,50	2,42	1,08	1,58	2,08
Битуминозный уголь:												
Рурский бассейн	12,05	3,25	8,76	6,25	8,75	12,50	16,02	5,00	10,50	4,25	7,26	33,70
Саарский бассейн	15,26	3,25	12,25	5,76	3,25	10,75	15,03	6,25	6,76	7,76	12,77	21,50
Углистый аргиллит:												
вестфал С	3,78	1,34	2,55	2,00	1,45	2,89	4,89	1,78	5,12	32,50	—	8,88

* 1 — аланин; 2 — тирозин; 3 — вален; 4 — цистин; 5 — аспарагиновая кислота; 6 — глютаминовая кислота; 7 — серин; 8 — треонин; 9 — лизин; 10 — аргинин; 11 — пролин; 12 — глицин.

в значительном количестве был обнаружен и в угленосных аргиллитах Рура, связанных с угольным пластом Эрда (вестфал С), имеющим неморское происхождение.

Дальнейшие серии экспериментов проводились Геологическим институтом в Вюрцбурге на пластах позднекаменноугольного возраста Рура, исследованных В. Рике [216] для определения серы. Результаты исследований, проведенных В. Прашновским (табл. 11), подтверждают взаимосвязь состава аминокислот и солености, отмеченную выше.

Таблица 11

Распределение групп аминокислот, %, в осадочных породах различного возраста [204]

Образец	1*	2	3	4	5	6	7
Современные илы Северного моря около о-ва Гельголанд (морские)	23,39	21,15	15,15	26,34	0,86	6,02	6,76
Последние отложения Балтийского моря (морские)	22,72	34,82	16,05	8,64	1,28	10,21	6,24
Последние отложения Балтийского моря (озерного типа)	31,95	32,68	5,16	17,88	0,92	9,98	1,40
Битуминозные сланцы вестфала А (Рурский бассейн, озерные фации)	32,37	17,50	10,91	7,59	19,14	8,81	3,64
Битуминозные сланцы вестфала А (Рурский бассейн, солонатоводные фации)	45,56	7,34	22,78	—	14,17	10,12	—
Озерные сланцы вестфала А	17,90	10,28	11,88	45,85	10,43	3,63	—
Морские сланцы намюра С	15,42	3,42	6,20	67,65	4,50	2,61	—
Раннепермские сланцы соленосных фаций Эмсланда (ФРГ)	32,57	12,63	37,33	5,00	3,83	7,80	0,80

* 1 — моноаминомонокарбоновые кислоты (аланин, глицин, лейцин, изолейцин, валин); 2 — оксимоноаминомонокарбоновые кислоты (серин, треонин); алифатические кислоты; 3 — моноаминодикарбоновые (аспарагиновая и глутаминовая), 4 — диаминомонокарбоновые (аргинин, лизин); 5 — серосодержащие алифатические аминокислоты (цистин, цистеин, метионин); 6 — ароматические аминокислоты (тироксин и т. д.); 7 — гетероциклические аминокислоты (гистидин, триптофан, пролин и т. д.).

Было обнаружено, что процентное содержание аргинина и лизина (диаминомонокарбоновые кислоты) в аминокислотах гораздо выше в морских отложениях (67, 65%), чем в озерных (45, 85%). Однако известны также и обратные соотношения: содержание аргинина и лизина в озерных диатомовых слоях последнекаменноугольных отложений Балтийского моря в 2 раза больше (17,88%), чем в тех же слоях морского происхождения (8,64%). Такое соотношение характерно для верхнекаменноугольных отложений Рура. Приведенные данные показывают, что аминокислоты ни в коем

случае не могут служить индикатором солености по следующим причинам:

1) аминокислоты почти всегда сконцентрированы в пластах с ископаемыми и лишь изредка в немых толщах [23];

2) аминокислоты имеют переменную термическую стабильность; серин, треонин, тирозин и наиболее важный показатель солености аргинин, по данным Дж. Валентина [271], Д. Конвея и У. Либби [41], практически нестабильны;

3) аминокислоты обнаружены в свободной и связанной формах; те из них, которые присутствуют как в неорганических, так и в органических соединениях, сохраняются неизменными до глубин порядка 4500 м [55], однако свободные аминокислоты редко встречаются в ископаемых осадках.

Распределение и характер аминокислот должны исследоваться в непрерывных разрезах.

Подобные же трудности возникают при работе с углеводами. Высушенные растения состоят на 90% из углеводов, включающих в себя моносахариды, сахароподобные полисахариды и собственно полисахариды (крахмал, целлюлоза). В природе наиболее обычны пентозы и гексозы, но в морской воде преобладают галактоза, глюкоза и манноза. Как в современных осадках, так и в отложениях каменноугольного возраста доминируют глюкоза, рибоза и рамноза (табл. 12). Сохранность и использование этих углеводов существенно зависят от диагенеза, присутствия окаменелостей и таких факторов, как перемещение континентального растительного материала в море.

Таблица 12

Распределение углеводов, %, в осадочных породах различного возраста [204]

Образец	1*	2	3	4	5	6	7
Современные илы Северного моря около о-ва Гельголанд (морские)	15,80	11,81	17,85	18,00	18,97	3,94	13,60
Последниковокые отложения Балтийского моря (морские)	11,49	13,76	12,71	18,35	7,58	4,68	31,40
Последниковокые отложения Балтийского моря (озерного типа)	19,77	7,58	30,77	19,83	9,70	4,53	7,78
Битумные сланцы вестфала А (озерная фация)	17,13	11,15	25,10	17,52	7,47	21,51	—
Битумные сланцы вестфала А (солонатоводная фация)	16,15	13,34	25,28	18,25	1,68	25,28	—
Озерные сланцы вестфала А	45,88	9,39	1,18	40,52	0,82	1,51	0,65
Морские сланцы намюра С	17,73	27,37	11,30	15,45	5,06	7,35	15,51
Равненпермские соленосные сланцы	27,37	31,70	12,24	10,80	4,89	12,96	—

* 1 — галактоза; 2 — глюкоза; 3 — манноза; 4 — арабиноза; 5 — ксилоза; 6 — рибоза; 7 — рамноза.

Окислительно-восстановительные фации

Распространенным способом геохимического фациального анализа наряду с реконструкцией палеосолености является изучение окислительно-восстановительных условий. Этот способ анализа выявляет распределение в осадках кислорода, от чего зависит сохранность органического вещества. При этом наряду с углеродом, водородом, азотом и серой используются также тяжелые металлы: никель, кобальт, ванадий, хром, медь, уран. В светлых сравнительно крупнозернистых обломочных осадках большая часть органического материала разлагается при окислении. В континентальных осадках этого типа могут сохраниться только смолы и воск. В бассейновых отложениях преобладают смолы, протеины и хитин, в которых, по К. Крейчи-Графу [139—142], отношение C/N составляет 10—12 для современных и 14—15 для древних органических остатков.

В угленосных отложениях целлюлоза сохраняется в высушенном виде, а воск, смолы, споры и грибковые мхи не изменяются. Все эти образования устойчивы и в водных условиях, хотя целлюлоза и лигнин сохраняются не полностью. В угленосных отложениях, где многие вещества не содержат азота, отношение C/N находится в пределах 50—100.

Темные иллы (гиттия), обогащенные органикой, формируются в водной среде, бедной кислородом. Наличие кислорода ведет к разложению органики, а его низкое содержание способствует сохранению не только устойчивых веществ, таких как смолы и воск, но углеводов (пентозы, пектозы). Целлюлоза в присутствии кислорода быстро разлагается. В рассматриваемых условиях вещества, богатые азотом, имеют малое значение, так что отношение C/N колеблется между 70 и 350.

Скопления воска (в современных осадках это смесь жирных кислот, например пальмитиновой и стеариновой, растворяющихся в присутствии натрия, кальция и аммония) присутствуют в зоне, переходной между темными илами и сапропелем. Характерными органическими веществами в этих условиях являются порфирины (согласно К. Крейчи-Графу, это остатки хлорофилла и хеминов).

Из неорганических компонентов для темных илов характерны кобальт, хром, а также бром и иод. Сульфиды наиболее интенсивно образуются в условиях, переходных между условиями формирования черных илов и сапропеля. Фосфор, бром, иод и уран накапливаются в черных илах, но максимальной концентрации достигают (за исключением фосфора) в сапропеле.

Сапропель представляет собой органогенный осадок и формируется в совершенно иной среде, чем темные илы. Последние формируются при Eh около нуля, когда граница между окислительными и восстановительными условиями проходит в самом осадке, тогда как при формировании сапропеля эта граница лежит над осадком. Зона сероводородного заражения воды, играющая

защитную роль, может иметь значительную мощность, как, например, в Черном море, и в этом случае обычно легко разлагающиеся организмы, такие как планктонные, могут в большом количестве и практически без разложения попадать в осадок. В этих бескислородных условиях весьма активна деятельность бактерий, приводящая к разрушению органических структур; при этом частично разрушаются даже хитиновые и прочные протеиновые структуры, но общий химизм органического вещества не изменяется. Фосфор освобождается и обогащает придонные воды

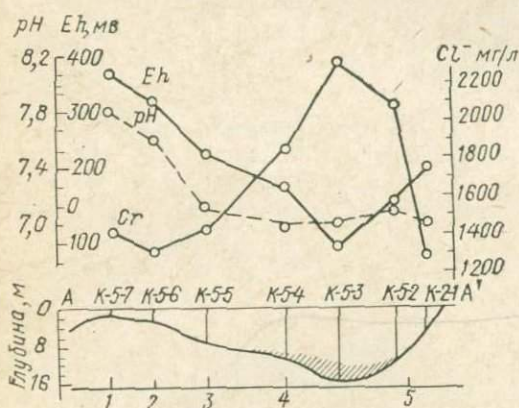


Рис. 25. Распределение Eh, pH и Cl⁻ в современных осадках фиорда Кьёрк [160].

1 — обнаженные породы и песок; 2 — алеврито-песчаная глина; 3 — переходная зона; 4 — темный ил (гиттия); 5 — песчаная глина.

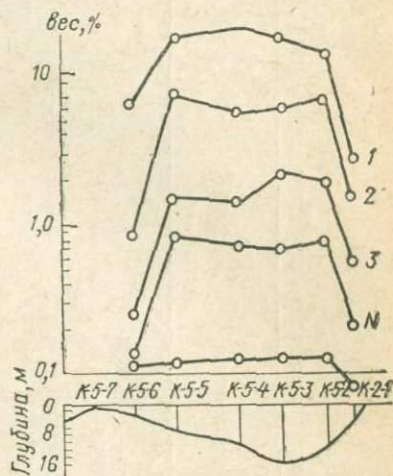


Рис. 26. Распределение углерода, серы, азота и фосфора в осадках фиорда Кьёрк [160].

1 — потери при промывании; 2 — C_{орг}; 3 — S_{общ}.

[232]. Азот присутствует в форме азота, аммиака или триметил-амин, так что отношение C/N в осадках несколько увеличивается по сравнению с протеинами (3 : 1 в современных) и органическими остатками (около 30 : 1).

К рассматриваемой бескислородной обстановке осадконакопления тяготеют рассеянные элементы: медь, никель, ванадий и молибден; как и в темноцветных илах, присутствуют порфирины (табл. 13).

Подробная характеристика распределения рассеянных элементов в осадках указанных фациальных обстановок, намеченная Е. Васмундом [285] и уточненная К. Крейчи-Графом [150], приведена в табл. 14.

В табл. 15 приведено распределение тяжелых металлов в современных морских и солоноватоводных отложениях в зависимости от окислительно-восстановительных условий (см. также рис. 25—28). В обоих случаях рассматривались осадки типа темноцветных

Содержание рассеянных элементов, 10⁻⁵%, в отложениях различного происхождения (по К. Крейчи-Графу [142])

Отложения	Фациальная характеристика	NiO	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	MoO ₃
Позднетретичные песчаники (Румыния)	Пресноводные озерные	1—5	1—5	<1	<10	—
Позднетретичные глины (Румыния)	Солоноватоводные морские	5—10	1—5	1—5	10—50	—
Позднетретичные известняки (Румыния)	Солоноватоводные озерные и морские	0,5—1	1—5	—	<10	—
Плиоценовые бурые угли (Румыния)	Континентальные	10—50	5—10	5—50	10—50	±10
Эоценовые бурые угли (ГДР, ФРГ)		0,5—5	5—10	5—50	±10	—
Позднекарбоновые битуминозные угли (ГДР, ФРГ)		2—50	40	50	10—100	30
Современный ил (Северное море)	Морские	1—5	1—5	1—10	±10	—
Позднеэоценовые глины из флиша (Румыния)		10—50	5—10	5—10	10—50	—
Раннемеловые битуминозные сланцы (ГДР, ФРГ)	Солоновато-пресноводные	5—10	1—10	5—10	10—50	—
Эоценовые битуминозные сланцы (ГДР, ФРГ)	Озерные	10—80	5—10	10—100	10—50	—
Раннедевонские глинистые сланцы (ГДР, ФРГ)	Морские	5—50	5—10	10—50	10—50	—
Лейасовые битуминозные сланцы (ГДР, ФРГ)		1—50	5—50	5—10	50—100	10
Позднепермские медистые сланцы (ГДР, ФРГ)		50	10	5	100—500	10—50
Ордовикский кукерсит (СССР)		5	—	—	<10	<10
Сарматский асфальтит (Австрия)		1000—10 000	50	5—10	5—100	—
Олигоцен-миоценовый асфальтит (Венесуэла)		200—400	5	<5	<500	—

илов (гиттин). Характерные элементы здесь те же, что и в табл. 14 для бедных кислородом условий осадконакопления. Отношение V/Cr близко к 1. В осадках фиорда Кьёрк максимальные концентрации тяжелых металлов обнаружены не в центральной его части с сероводородным заражением, а в мелководных периферийных осадках (см. рис. 25—28).

Э. Сейбольд и др. [232] отметили отношение $V/Cr = 3,3$ в современном сапропеле в зал. Мало Дзеро у о. Млет у Дубровника

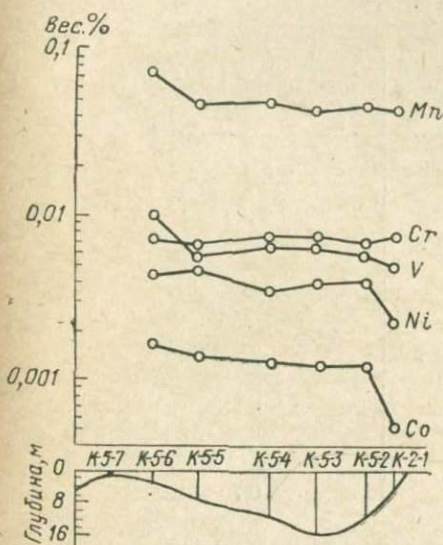


Рис. 27. Распределение марганца, хрома, ванадия, никеля и кобальта в осадках фиорда Кьёрк [160].

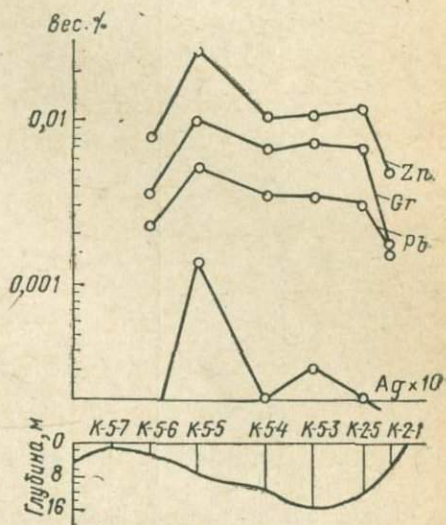


Рис. 28. Распределение цинка, меди, свинца и серебра в осадках фиорда Кьёрк [160].

(Югославия). Никель и хром обогащают здесь темные слои (мощностью примерно 0,12 мм), которые чередуются со светлыми известковистыми осадками. Глубина моря достигает 29 м, причем нижние 9 м круглый год содержат сероводород. Авторы отмечают

Таблица 14

Редкие элементы в осадках малоокислородной и бескислородной сред

Тип осадков	Содержание кислорода	Характерные элементы	Тип пород
Темные илы (гиттин)	Мало	Cr, Co, I (в морских породах), Mn_2O_3 , $V/Cr=1$	Битуминовые сланцы
Переходная зона	—	P, Th, U, $Th/U < 2$, S, Se, Br, I	
Сапропель	Нет	Cu, Ni, V, Mo, (Pb, Zn), $V/Cr=2 \div 10$	Битуминовые и медистые сланцы

что отношение V/Cr в древних аналогах осадков типа темноцветных илов выше, чем в современных илах этого типа (см. табл. 14): среднее V/Cr для указанных пород разного возраста в Европе составляет 1,09, для олигоценовых сланцев Гларнер 0,84—2,1, для лейасовых пород из разных мест Швабии (ФРГ) 2,3—5,45, для девонских сланцев Хунсрюк 1,33.

Таблица 15

Тяжелые металлы в различных типах осадков, г/т

Элементы	Бухта Заахич (Брит. Колумбия) [100] Ленточные диатомовые глинистые осадки	Фиорд Кьёрк (Балтийское море) [160] Донные илы различного состава
Cu	43	54
Zn	—	130
Ca	—	24
Ti	2700	4300
Pb	—	31
Th	—	11
V	66	60
Cr	59	80
Mo	—	7
U	—	12
Mn	320	570
Fe	22 000	42 000
Co	7	12
Ni	27	36
V/Cr	1,1	0,75

Это относительно высокий уровень отношений V/Cr, и его значительные колебания не согласуются с данными табл. 14. Видимо, на такой большой площади, какую занимал раннеюрский бассейн в Швабии, могли замещать друг друга по простиранию и разрезу осадки, формировавшиеся в различных окислительно-восстановительных условиях. Возможна также, поскольку ванадий часто обогащает относительно грубые фракции, зависимость содержания ванадия от размера обломочного материала; не исключено, кроме того, что на соотношение ванадия и хрома влияет степень карбонатности осадка [10, 89]. Таким образом, сравниваться должны породы примерно одного гранулометрического типа, а если это невозможно, то средние характеристики должны основываться (как это уже отмечалось при описании налееосолености) на большом аналитическом материале.

Исследование непрерывных разрезов имеет то преимущество, что позволяет установить связь аномальных данных с геологическими или петрографическими особенностями пород. Подобное изучение разреза скв. Лаубен-2 у Меммингена (ФРГ) выявило высокое отношение V/Cr в нефтенасыщенных песчаниках и алевролитах среднего олигоцена. Это отложения бассейна с нормальной аэрацией, и большое значение V/Cr нельзя относить на счет

условий осадконакопления. Так как содержание тяжелых металлов в нефти почти такое же, что и в сапропелевых осадках [140], то большое содержание ванадия в указанных олигоценовых породах связано, несомненно, с присутствием нефти. Последнее обстоятельство является существенным источником ошибок при попытках использовать отношение V/Cr для разделения фаций с различными окислительно-восстановительными условиями.

Для диагностики окислительно-восстановительных фаций наряду с упомянутыми ассоциациями тяжелых металлов можно использовать отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} и Fe/Mn , а также S . При рассмотрении вопросов палеосолености уже отмечалось, что содержание серы и отношение Fe/Mn зависят от окислительно-восстановительных условий осадконакопления. Согласно изменению содержания серы и величины Fe/Mn показано на рис. 29 (скв. Теттнанг-1, ФРГ). Аналогичная картина отмечена К. Гиттингером [89] для триасовых отложений Люксембурга.

С осадками типа темных илов и сапропеля сопоставляются так называемые битуминозные сланцы. П. Биттерли [13, 14] указал четыре группы критериев для дифференциации этих сланцев:

1) петрографический критерий: минеральный состав, текстура, цвет;

2) химический критерий: содержание органического углерода, азота, кислорода, растворимость органических компонентов и состав экстракта, порфирины, рассеянные элементы;

3) фациальный критерий: палеогеографические условия, соленость;

4) технический критерий: рентабельность разработки битуминозных сланцев.

Согласно П. Биттерли [14], органические вещества в одних и тех же формах присутствуют как в битуминозных сланцах, так и в других разновидностях глинистых пород (известковистых, доломитистых, кремнистых). Образование битуминозных сланцев, очевидно, связано с такими геологическими условиями (горообразование, трансгрессия, регрессия), которые ведут к возникновению закрытых застойных бассейнов, способствующих накоплению планктона.

Среди битуминозных сланцев часто встречаются и характеризуются высокой концентрацией органического материала породы, сформированные в солоноватоводных условиях, преимущественно озерных, но залежи морских битуминозных сланцев, как правило, превосходят их по площади. Хорошо известные породы типа битуминозных сланцев представлены в Европе лейасовыми слоями ϵ (посейдониевые сланцы) [25, 65, 281], а в США — формацией Грин-Ривер (штаты Колорадо и Юта).

Важным типом пород для изучения окислительно-восстановительных фаций являются черные сланцы, которые в Англии рассматриваются как разновидность битуминозных сланцев [169]. В настоящее время к черным сланцам относят породы, содержащие

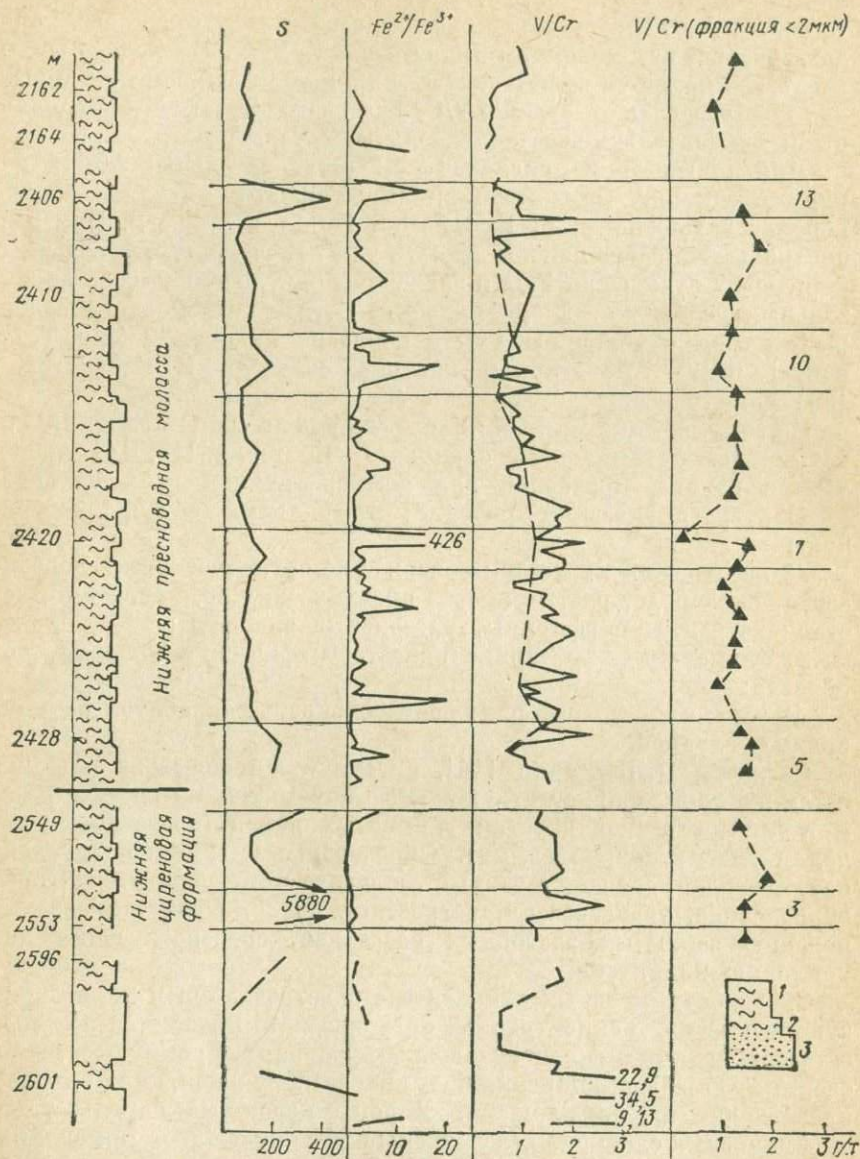


Рис. 29. Связь между содержанием серы, отношениями Fe^{2+}/Fe^{3+} и V/Cr в отложениях нижней пресноводной молассы передового прогиба Северных Альп (скв. Теттанг-1) [10]. Горизонты 3, 5, 7, 10 и 13 представлены породами, сформированными в условиях низкого окислительного потенциала.

1 — аргиллиты и мергели; 2 — песчанистые аргиллиты; 3 — песчаники.

более 2% органического углерода, присутствующего в составе битумов и сложных гуминов. Уже отмечалось тяготение урана к зоне осадконакопления, переходной между темными илами и сапропелевыми осадками. Среди морских отложений уран преимущественно накапливается в осадках с высоким содержанием органического вещества [137, 138]. К. Штрём [246], С. Ландергрэн и Ф. Манхейм [160] показали, что высокие содержания урана свойственны осадкам застойных бассейнов и фиордов.

Геохимическое поведение урана существенно зависит от окислительно-восстановительного потенциала. Соли U^{6+} растворимы и подвижны, тогда как соединения U^{4+} в застойных восстановительных условиях подвижны лишь в форме органических комплексов.

Ни растения, ни животные не способны концентрировать уран до уровня, который может встречаться в осадках [22]. Дж. Адамс и С. Уивер [2] установили, что около 20% урана и сопутствующего ему тория находится в кислотнонерастворимом остатке известняков, доломитов, фосфоритов и кремнистых сланцев. Торий, содержащийся в карбонатных породах, связан в основном с богатыми этим элементом включениями циркона и монацита. В фосфоритах Флориды (формация Боун Вэлли) урана содержится около 250 г/т, в галите, ангидрите и содержащих ангидрит карбонатах концентрации урана и тория минимальны, тогда как в черных сланцах они могут достигать 22—80 г/т. В серых и зеленых глинистых породах содержание урана составляет 1—12 г/т, в песчаниках 0,3—1,2 г/т.

В речных и озерных водах, черных сланцах, фосфоритах, а также карбонатах с примесью обломочных силикатов отношение Th/U менее 2. Отношение Th/U более 7 указывает на прибрежные песчаники, обогащенные монацитом, или отложения, из которых уран вынесен в ходе выветривания. Эти вполне надежные оценки содержаний урана и тория и соответственно их отношений показывают, что уран совершенно не обогащает морские осадки, включая черные сланцы. Для процесса накопления урана определяющее значение имеют другие факторы, например растворение урана грунтовыми водами и осаждение в восстановительных условиях. Подобные ситуации часто возникают в диагенезе, но не характерны для самого процесса осадконакопления. Поэтому уран не является характерным элементом черных сланцев или индикаторным элементом окислительно-восстановительных фаций и фаций различной солености.

Определенный интерес имеет также сапропель медистых сланцев. По Г. Рихтеру [214], медистые фации это — «четко ограниченные относительно глубоководные зоны, в которых происходит увеличение мощности цехштейнового известняка». В этих зонах, представлявших собой локальные депрессии цехштейнового моря, продуцировался сероводород, что вызывало осаждение (преимущественно в форме сульфидов) тяжелых металлов; в результате

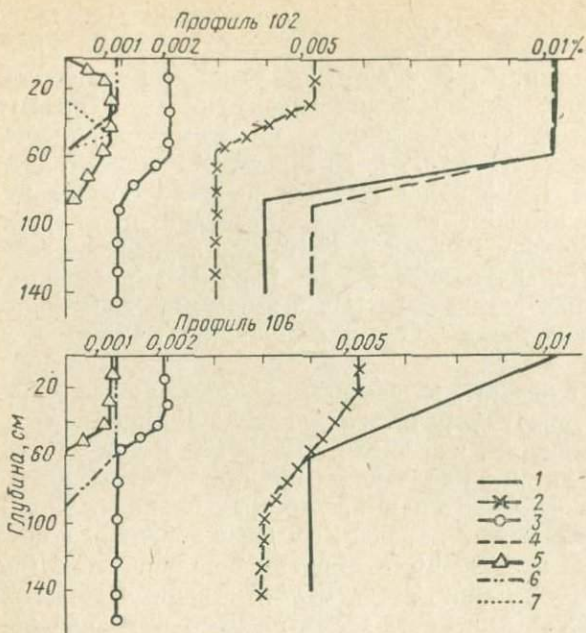


Рис. 30. Содержание тяжелых металлов в рыхлых отложениях в бассейне верхнего течения р. Таналык, Южный Урал [196].

1 — медь; 2 — никель; 3 — кобальт; 4 — барий; 5 — молибден; 6 — серебро; 7 — цинк.

Рис. 31. Связь между содержанием урана и органического углерода в карбонатах рудного горизонта [47].

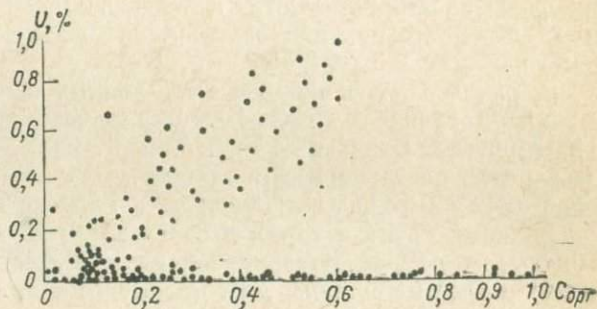
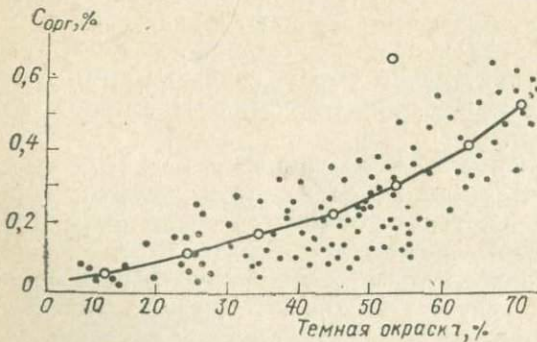


Рис. 32. Зависимость окраски известняков и доломитов от содержания органического углерода [47].



медистые сланцы, как отложения бескислородной фации, характеризуются отношением Co/Ni меньше или равным 1, более высоким содержанием ванадия, чем хрома, обратным характером распределения цинка, свинца, кадмия относительно меди и серебра [144]. Вопрос об источнике меди, отношение которой к свинцу в медистых песчаниках резко отличается от такового в морской воде [292], здесь не рассматривается.

В какой степени при анализе окислительно-восстановительных условий осадконакопления могут быть полезны изотопы некоторых элементов, пока неясно. Видимо, в целом отложения должны иметь более высокое отношение $^{12}C/^{13}C$, чем растения [220]. В образованиях застойных сред, таких как угли, битуминозные сланцы и нефть, происходила, вероятно, концентрация ^{12}C [299], отношение которого к ^{13}C вряд ли менялось при переходе соответствующих осадков в породы. Изотопы водорода подвержены микробиологическому разделению [37] и поэтому могут частично зависеть от кислородных условий в осадке. ^{15}N накапливается, по-видимому, в анаэробных водах [213], а также в аминокислотах [117]. ^{22}S концентрируется биологически, а в осадочных породах находится в рассеянном состоянии.

Таким образом, для геохимического анализа окислительно-восстановительных фаций применимы различные химические методы. Существует, очевидно, сильная зависимость распределения тяжелых металлов от окислительно-восстановительных условий; хром, кобальт и окислы марганца являются диагностическими элементами для бедных кислородом фаций*, а медь, никель, ванадий, молибден — для бескислородных восстановительных фаций. Однако распределение таких элементов, как медь и молибден, в разрезе отложений Русской платформы непостоянно. Кроме того, медь, никель, кобальт, молибден, а также цинк в близповерхностных слоях могут иметь совершенно нарушенное распределение (рис. 30), так что необходима осторожность при использовании этих элементов для определения отложений, находящихся в зоне выветривания. Желательно также выяснить зависимости от количества органического материала содержания тяжелых металлов и урана, а также цвета карбонатных пород (рис. 31, 32).

Окончательные выводы при всех исследованиях окислительно-восстановительных фаций должны опираться, как правило, на статистическое изучение данных по нескольким разрезам.

Фации температур

Фации температур — это первоначальные температурные условия (палеотемпература), в которых отлагались осадки и жили организмы. Из всех типов гидрофаций их наиболее трудно устанавливать, поскольку температура бывает совершенно различной

* По-видимому, Eh около 0. — Прим. перев.

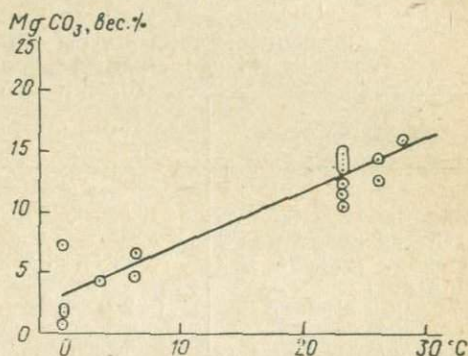
на разных уровнях водной массы и причиной аномалий могут оказаться течения. Наконец, первоначальные результаты влияния температур могли измениться при диагенезе.

Хотя из рассматриваемых в таком аспекте элементов два (бор и бром) уже упоминались как зависимые от температуры, здесь прослеживаются примеры их различного поведения. Г. Гардер [103] установил, что содержание бора в мусковите (иллите) зависит от температуры. Его эксперименты находят подтверждение в несомненно зависящем от климата распределении этого элемента в верхнекаменноугольных, нижнепермских, нижнемеловых и третичных отложениях Европы (см. рис. 18). Однако при интерпретации значений содержания бора как температурных индикаторов возникает трудность, поскольку они в значительной степени контролируются соленостью бассейна осадкообразования и составом пород источника сноса. Влияние этих факторов может быть устранено только на площадях с хорошо изученной геохимией. В осадках неизвестного происхождения и неустановленного источника сноса большое количество бора может образоваться по нескольким причинам: наличие обогащенных бором выщелачивающих растворов, непосредственная близость вулканических выделений или испарение изолированных остатков морей под действием тепла в аридных условиях. При данных обстоятельствах только ясно выраженные, установленные на обширном материале тенденции распределения бора в отложениях целых систем могут рассматриваться как зависимые от температуры. По распределению бора устанавливается не абсолютная температура, а лишь относительные ее изменения.

Определенные данные о температуре можно получить по содержанию брома в галите или сильвине. Эта величина находится в прямой зависимости от степени испарения соляного раствора и поэтому обеспечивает основу для точного расчета температуры [19], который применим, к сожалению, только в случае соленых отложений. Отношения Ca/Mg и Ca/Sr , так же как и содержание упомянутых выше элементов, являются важными индикаторами температуры [32, 118, 134]. Помимо того с их помощью температура определяется не только по минеральным составляющим отложений, но и по остаткам раковин. Так, отмечены положительные соотношения между содержанием стронция в арагонитовых раковинах *Crepidula plana* и некоторых других организмов и среднегодовой температурой [144]. Наоборот, для кальцитовых раковин *Anomia simplex* это соотношение отрицательно [197]. У раковин *Mytilus* наблюдаются обратные соотношения, поскольку их призматический кальцитовый слой характеризуется положительным соотношением между содержанием стронция и температурой, а перламутровый арагонитовый слой — отрицательным [60]. Связи между содержанием карбоната магния в раковинах фораминифер и известняковых водорослях и температурой воды показаны на рис. 33, 34.

О значительных различиях в температуре на разных площадях осадконакопления можно судить по наличию карбоната кальция, который способен осаждаться только при теплом климате. Более точные сведения получаются при исследовании рифов. Эвапориты также являются индикаторами теплого климата. Парагенезис отдельных минералов выявляет последовательность осаднения

Рис. 33. Взаимосвязь между температурой воды и содержанием магния в фораминиферах [32].



и в зависимости от поступления воды и концентрации этих минералов может указывать на относительные температуры осадконакопления. Для климатической интерпретации красноземов, красных глин, латеритов и бокситов нет необходимости проводить

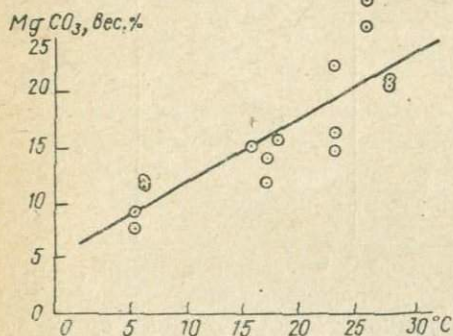


Рис. 34. Взаимосвязь между температурой воды и содержанием магния в известковых водорослях [32].

геохимические исследования. Хорошо известно также, что гипсовые, соляные и нитратные корки образуются в пустынном климате.

Главнейшую роль в палеотемпературных исследованиях играет изотопный анализ. Наиболее широко известен метод определения соотношения изотопов $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ [57, 67—69, 88, 89, 236, 251, 265, 266, 269, 270, 276]. Метод основан на разделении изотопов при осаднении карбоната кальция из раствора; соотношение изотопов кислорода в карбонате кальция становится иным, чем в воде раствора. Такое разделение изотопов зависит от температуры и соотношения между ионами в растворе.

С помощью этого метода определяется температура воды в море за период нарастания ростров белемнитов и раковин устриц. Соответственно диапазону основного распространения этих двух групп можно определять палеотемпературу главным образом для юрских и меловых отложений. Сводка наиболее важных значений температур приведена в табл. 16.

Таблица 16

Зависимость температуры отложения известняков от концентрации изотопов кислорода [68]

Образец (проба)	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{16}\text{O}$	Температура, °C
<i>Belemnitella americana</i> , верхний мел (Англия)	0,37—1,20	(-2,2) ÷ 0,5	18,4—22,2
Устрицы, верхний мел (Англия)	(-2,05) ÷ (-0,22)	(-1,9) ÷ (-0,2)	25,0—34,3
Известняк, верхний мел (Англия)	(-2,2) ÷ 0,2	(-2,0) - 0,1	24,8—35,1
Известняк, средняя юра (Швейцария)	-3,6	-1,3	43
Мел, верхний мел (Англия)	-2,1	-1,2	34,6
<i>Belemnitella mucronata</i> (Северо-Германская низменность)	1,79	—	16,8
Известняк, маастрихт (Северо-Германская низменность)	0,83	—	20
<i>Megateuthis gigantea</i> , средняя юра (Северо- Германская низмен- ность)	0,16	—	23,1
<i>Belemnopsis semisulcata</i> , верхняя юра (Эйх- штетт, юг ФРГ)	-0,54	—	26,5

Для применения метода необходим чистый неперекристаллизованный кальцит, и поэтому определение палеотемператур возможно лишь по хорошо сохранившимся кальцитовым остаткам ископаемых организмов. Однако метод применим и для карбонатных сланцев. Значения температуры получаются, конечно, те, которые непосредственно окружали исследуемое ископаемое. Бентосные организмы не дают никаких других значений температур, кроме той, что имела место на дне моря. При интерпретации анализов остатков пелагических ископаемых необходима особая осторожность, поскольку они несут информацию о температуре различных уровней (глубин) моря. Для проведения палеотемпературных исследований нельзя использовать переотложенный материал.

Дальнейшие определения палеотемператур изотопными методами проводились с использованием сульфатной и фосфатной

термометрии. Ввиду необходимости выдерживать высокую чистоту анализа применение метода связано с большими трудностями [68].

ЛИТОФАЦИИ И БИОФАЦИИ

Лито- и биофации (см. с. 12), если они связаны с той или иной гидрохимической средой, часто довольно отчетливо отражают характер этой среды и геохимически изучены больше, чем те условия образования отложений, которые являются прямым следствием среды осадконакопления. Например, проводились исследования ранне- или позднедиагенетического образования доломитов, распределения элементов в рифах, зависимости распределения элементов от палеогеографических факторов (удаленность от береговой линии, глубины накопления и др.).

Здесь рассматриваются только те аспекты био- и литофаций, которые связаны с гидрофациями. На первом же месте при анализе лито- и биофаций остаются палеогеографические реконструкции, совершенно необходимые при типизации геохимических данных. Характерный пример определения гидрохимических условий осадконакопления при изучении литофаций приведен Г. Туртело [256]. Исследуя верхнемеловые отложения западного побережья США, Г. Туртело путем анализа строения разреза, текстур и органических остатков выделил породы, различные по фациально-палеогеографическим условиям формирования: неморские, неморские угленосные, морские прибрежные и удаленные от береговой линии. Геохимическое изучение подтвердило этот вывод и позволило типизировать геохимические данные.

Содержания хрома, молибдена, циркония, платины в морских и неморских отложениях одинаковы, а содержание галлия в морских отложениях ниже [58]. Данные по распределению рассеянных элементов в указанных породах приведены в табл. 17. В обеих разновидностях морских пород содержание бора не имеет систематической связи с содержанием органического углерода, хотя можно отметить слабую тенденцию к снижению содержания бора в богатых органическим углеродом породах [63].

Таблица 17

Распределение рассеянных элементов в породах в зависимости от их положения относительно береговой линии

Глины	Содержание, г/т	
	C _{орг}	В
Неморские	<1	—
Неморские угленосные	1—17	99
Морские прибрежные	<1	122
Морские удаленные от берега	Около 8	133

Содержание кобальта, молибдена, рублидия, стронция во всех зонах примерно одинаково, а мышьяка, хрома, ванадия, цинка — последовательно увеличивается.

Концентрация ванадия также не зависит от количества органического углерода. Среднее содержание ванадия в прибрежных глинах вдвое больше, чем в континентальных угленосных породах. Согласно А. П. Виноградову и А. Б. Ронову [275], концентрации алюминия и титана увеличиваются в сторону прибрежных отложений. Аналогичное увеличение отношений Al_2O_3/SiO_2 и Zr/Hf отмечено А. Б. Роновым и А. А. Мигдисовым [219] для условий гумидного климата.

Различия в содержании рассеянных элементов установлены для отложений разных частей крупных эвапоритовых бассейнов. В цехштейновом бассейне О. Брайч [20] выявил различия фаций по солености среды накопления. Отложения, обедненные сульфатом магния, развиты по периферии бассейна. Распространению главного доломитового пласта соответствует, видимо, бедная сульфатом магния часть стассфуртских слоев.

Обеднение солевых отложений сульфатом магния обусловлено, скорее всего, вторичной доломитизацией известкового осадка за счет сульфата магния морской воды. Содержание бора отчетливо увеличивается с ростом испарения и приближением к центральной части бассейна. О. Брайч указал, что в калийных породах (Штасфурт, ГДР) концентрация бора составляет 20 г/т по периферии бассейна и около 400—600 г/т в его центре. О. Брайч также установил, что в краевых отложениях бассейна бораты кальция и стронция сопровождают бораты магния, тогда как в отложениях центральной части присутствуют только последние. В целом стронций обогащает краевые отложения бассейна, и поэтому присутствие в слоях цехштейн-2 боратов кальция и стронция свидетельствует о том, что фации, лишенные сульфата магния, являются периферическими. Распределение в околобереговых и внутренних фациях цехштейнового бассейна глинистых минералов также весьма характерно. Согласно О. Брайчу, минералы группы хлорита (корренсит) доминируют в краевых отложениях, тогда как тальк или кеннит типичны для отложений центральной части бассейна*.

Иной характер имеет геохимическое изучение рифовых комплексов. Е. Флюгель и Е. Флюгель-Калер [81] показали, что в верхнетретичном рифе Северных Альп у Штирмарка (Австрия) содержание карбоната стронция возрастает к передовой части рифа, а количество карбоната магния в рифовых известняках зависит от типа рифостроящих организмов [32].

* Систематизированный материал по рассматриваемому вопросу содержится в книге Т. Ф. Бойко «Редкие элементы в галогенных формациях» (М., 1973. 184 с.; там же имеется более подробное изложение данных О. Брайча по отложениям цехштейна). — *Прим. перев.*

К. Чейв предполагает также, что содержание карбоната магния в кальцитовых скелетах зависит от температуры воды. В скелетах иглокожих содержится 5,5—12% карбоната магния при температуре 5—28° С. Соответствующее содержание карбоната магния в рифовых породах может указывать, следовательно, на аналогичный состав органического комплекса или на сходную температуру.

Приведенные примеры свидетельствуют о перспективности изучения латеральной и вертикальной неоднородности распределения химических элементов. Для однородного комплекса отложений этим способом можно детализировать условия осадконакопления. Особенно это касается доломитов [50, 89], железных руд и континентальных пород.

При геохимическом фациальном анализе не имеют существенного значения те породы, понимание генезиса которых еще недостаточно и которые поэтому не могут быть использованы в качестве индикаторов среды осадконакопления. Наконец, в определенных условиях геохимические данные могут быть полезны при выявлении биофаций. К этому направлению принадлежат работы по исследованию рассеянных элементов в углях [21, 162, 193, 227]. Согласно Ф. Лейтвэйну и Г. Ресслеру (табл. 18) [162], богхеды и кеннельский уголь, формирующиеся при дефиците кислорода, содержат довольно много кобальта, никеля и ванадия. Распределение рассеянных элементов в упомянутых углях частично соответствует распределению сапропеля, хотя для большинства углей среда формирования более напоминает условия накопления темных илов. Угли, связанные с анаэробной средой формирования, такие как дюрэн, характеризуются примерно тем же отношением Co/Ni , что и богхеды и кеннельский уголь.

Таблица 18

Содержание рассеянных элементов в сапропеле, богхедах и кеннельском угле, г/т [162]

Элемент	Сапропель	Богхед	Богхед и кеннельский уголь
Ge	Сл.	7	—
Cu	800	17	20
Pb	< 60	210	≤ 10
Zn	< 120	390	40
Ag	1,5	(0,3)	— л
As	250	80	С.
Su	—	5	Сл.
Ga	—	120	—
Be	—	—	7
Co	75	265	20
Ni	45	265	20
Mo	< 6	Сл.	< 1
V	50	50	0
Mn	(30)	120	—

Отдельные виды углей несколько различаются группировкой рассеянных элементов [193] (витрен и кларен: германий, галлий, бериллий, титан, ванадий, никель, медь, молибден, кобальт, свинец, цинк, олово, марганец; дюрен и фюзен: титан, медь, молибден, свинец, цинк, олово, марганец).

Витрен, кларен и дюрен можно рассматривать как анаэробные образования. Фюзен, наоборот, скорее формируется в аэробных условиях. Таким образом, определенная тенденция различного распределения рассеянных элементов отмечается и в углях. Однако на распределение в углях рассеянных элементов влияют кроме условий среды формирования еще и зольность углей (примеси и растительная зола), тип слагающих уголь растений и особенно характер источников рассеянных элементов.

ГЛАВА V

НЕХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФАЦИАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В этой главе рассматриваются такие возможности дифференциации фаций, которые основаны преимущественно на преобразованиях или новообразованиях глинистых минералов. Подобные преобразования или новообразования происходят преимущественно при резкой перемене обстановки, например при переносе глинистых минералов из континентальных условий в сильно осолоненный бассейн. Такого рода преобразования обсуждались в предыдущей главе в связи с формированием глинистых минералов в цехштейновом бассейне.

Типичным примером того, как под действием высокой солености воды может преобразоваться континентальный глинистый детрит, служит переход (по мере роста солености) монтмориллонита в тальк через корренсит.

По мнению Г. Фюхтбауера и Г. Гольдшмидта [87], воздействия конседиментационных или диагенетических процессов проявляются:

- 1) в определенной фациальной приуроченности глинистых минералов (если не происходит поступления обломочного глинистого материала);
- 2) в образовании глинистых минералов разных типов в пределах одинаковых фаций;
- 3) в различиях глинистых минералов в чередующихся слоях разных типов, для которых источник детрита не менялся.

По данным тех же авторов, в соленосных глинах, содержащих мусковит, магнезит, гематит, кварц и полевые шпаты, в небольших количествах присутствует новообразованный хлорит. Обычные минералы для карбонатных пород — это мусковит, доломит (или кальцит) и пирит. В ангидритовых породах аксессуарные

составляющие обычно представлены конседиментационными известняками, мусковитом и хлоритом (конседиментационным или раннедиагенетическим), монтмориллонитом, а также смешанно-слоистыми минералами (от конседиментационных до раннедиагенетических), магнезитом, доломитом и ширитом.

Рентгеноструктурное изучение в совокупности с анализами на бор верхнекаменноугольных и нижнепермских отложений севера ФРГ показало, что здесь каолинит постоянно связан с континентальными угленосными пластами, а иллит — с морскими [243]. Аналогичные наблюдения были сделаны Г. Круммом [152] в рэтско-лейасовых пластах Франконии (ФРГ) и Б. Кюблером [153] в Северной Сахаре.

Ж. Милло [171] и К. Уивер [287] также не исключали возможности образования иллита в процессе диагенеза. Сегодня, однако, признается, что распространение глинистых минералов в большей мере отражает выветривание и тип пород, обнажающихся в области источников сноса, чем палеосоленость [44].

Г. Фюхтбауер [84], работавший в зоне третичных моласс к северу от Баварских Альп, обнаружил связь цвета биотита и турмалина с условиями седиментации: оливковый турмалин встречался в солоноватоводных морских отложениях, тогда как в озерно-речных слоях того же возраста образовывался только зеленый и коричневый турмалин. В средней части пестрого песчаника Г. Фюхтбауер [85] наблюдал связь между региональным распределением цементирующего минерала и палеосоленостью: из вторичных полевых шпатов альбит или плагиоклаз с альбитовой оторочкой концентрируется в слоях солоноватоводного или морского происхождения, а калиевый полевой шпат — в речных отложениях юга ФРГ. По его мнению, сходное распределение характерно и для раковинного известняка: в трансгрессивных отложениях его нижней части присутствует калиевый полевой шпат, а в слоях, относящихся к расцвету морских условий, он замещается альбитом.

В средней части пестрого песчаника также, по-видимому, намечается зависимость вторичного кварца от условий седиментации: в дельтовых отложениях его больше. Ангидриты отлагались в песчаниках за пределами аллювиальной системы.

Остается определить, происходят ли вторичные изменения на стадии неглубокого погружения под влиянием поровой воды, которая сохраняет определенную степень сходства с первичной морской водой. А. Шустеру [230] удалось с помощью электрического каротажа скважин различить морские и неморские отложения на глубинах от 100 до 3500 м по электрическим свойствам поровой воды.

Другую возможность анализа среды осадконакопления представляют диагенетические трещины. Такие трещины часто раскрываются книзу и заполняются нижележащими песками. По Дж. Берсту [29], такие трещины могли образоваться после удаления воды

из глин с небольшим содержанием минералов, способных к набуханию и усадке при увеличении солености вышележащих вод. Дальнейшие сведения о составе вод в седиментационном бассейне можно получить, изучая степень уплотнения различных глинистых минералов. Так, Ю. Уайтхауз и др. [298] пишут, что каолинит, иллит и монтмориллонит имеют различные скорости уплотнения, зависящие от рН и хлоридности воды. Данные о первичных гидрофациях можно получить и при изучении объема пор [113]. На первых стадиях пористость глинистых пород определяется прежде всего размером частиц, типом глинистых минералов и соленостью бассейновых вод; пористость возрастает также и с увеличением содержания электролита.

Первоначальную пористость глинистых отложений можно определить, изучая пористость синхронных толщ, погруженных на различную глубину. Если затем величину пористости умножить на натуральный логарифм размера зерен, то полученное значение будет служить мерой первоначальной солености.

Г Л А В А VI

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ГЕОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФАЦИЙ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ БУДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Практическое значение геохимического анализа фаций определяется прежде всего применением его для корреляции слоев и при поисках и разведке минеральных ресурсов. Наиболее важная область применения — расчленение «немых» толщ, слои которых нередко слагают значительную часть стратиграфического разреза и являются перспективными в геолого-экономическом отношении (например, нижнепермский газовый резервуар Слохтерен близ Гронингена в Нидерландах). Мы уже упоминали примеры использования с этой целью кривых содержаний бора в отложениях нижней перми. Бассейновые отложения указанного возраста (Эмсланд, ФРГ) представлены красно-коричневыми глинами и алевролитами, которые в центральной части бассейна содержат сравнительно тонкие прослои песчаников, а в некоторых местах даже слои спилитов. Кроме небольшого числа спор, эстерий и углеродистых растительных остатков в отложениях не встречается какой-либо характерной фауны или флоры. Стратиграфическое положение значительной части разреза может быть приблизительно определено по величине содержания бора. В нижнем красном лежне оно намного меньше, чем в вышележащей части разреза. Более точное определение невозможно, так как местные несогласия, вызванные

локальной эрозией, увеличение содержания песчаного компонента и различная скорость испарения реликтов недостаточно дренируемых морей обусловили значительные колебания содержания бора в узких интервалах.

Расчленение толщ по содержанию бора более успешно осуществляется в однородных, минералогически гомогенных аргиллитах вариссийского передового прогиба или в бассейновых фациях предальпийской молассы юга ФРГ. Вообще возможности расчленения и корреляции, основанные на зависимости содержания бора от изменений отдельных фациальных зон, до сих пор точно не установлены.

Более надежно расчленение морских соленосных отложений в зависимости от содержания брома. Этот элемент по мере увеличения степени испарения соляного раствора замещает хлор в сильвине (KCl) и галите (NaCl), что демонстрирует последовательность выпадения осадков, которые в одинаковых физико-химических условиях прослеживаются в пределах одного и того же бассейна на значительные расстояния. Метод теряет эффективность, если соленосные отложения подвергались метаморфизму высокой степени, что требует вводить поправку на степень изменения солености.

Относительный возраст отложений с пониженным содержанием кислорода может быть установлен и на основе использования соотношений тяжелых металлов, особенно отношений Fe^{2+}/Fe^{3+} , Fe/Mn и V/Cr , которые могут также коррелироваться между собой. Расчленение таких отложений зависит, однако, от их состава (аргиллитовый или известковистый) и от размера зерен. Высокое отношение V/Cr может быть следствием пропитывания слоев нефтью, и тогда оно не может быть интерпретировано как индикатор фации. В то же время при бурении можно предвидеть вскрытие нефтенасыщенного слоя, если следить за возрастанием отношения V/Cr в аэробных слоях, обусловленным высоким содержанием ванадия в мигрировавшей нефти.

Длительное время так называемые «битуминозные сланцы» подвергались геохимическим исследованиям с целью выявления нефтематеринских пород. Изучение этих сланцев, отлагавшихся в восстановительных условиях или в нейтральной обстановке, приводилось с самых различных точек зрения многими авторами: Р. Потонье [202], П. Траском [258], Г. Гертнером, Г. Кропелином [281], В. Вебером [290], Ф. Гехтом [402], Г. Якобом [427], П. Биттерли [13, 14]. Исследования показали, что хотя образование нефти определенно связано с сапропелями, тем не менее обычно невозможно назвать конкретную материнскую породу по данным химического состава нефти.

Точный фациально-геохимический анализ углей позволяет получить информацию о перспективах производства угольных брикетов, о горючих свойствах углей и о побочных продуктах, которые можно получить из них в процессе коксования. Так,

например, установлено, что влияние морских условий образования определило низкосортность бурого угля нижнего Рейна близ Кёльна (ФРГ). В частности, устойчивость углей при использовании их в качестве топлива оказалась очень низкой [101], что приводило к образованию слишком большого количества шлака в печах. Все указанные неблагоприятные свойства обусловлены малым объемом пор, низкой пластичностью углей и высоким содержанием в них зольных компонентов. Кроме того, содержание связанной в органике серы и окиси алюминия в этих углях значительно выше, чем в тех, которые образовались в озерных условиях.

С угленосными фациями связано также появление и накопление самых различных по составу газов. Как показали геохимические исследования, угольные пласты, образованные в окислительных условиях (сапропелевые угли), содержат большое количество газообразных углеводородов. Аналогичные предварительные исследования, проведенные У. Рейнкенсмейером [209], показали, что битуминозные аргиллиты тоже могут различаться по составу газов. Часть газов, образующихся в процессе диагенеза, остается связанной с органическим материалом и зернами глинистых минералов с относительно большой площадью поверхности и может быть выделена путем десорбционного анализа (дробление образца в газонепроницаемом контейнере, сопровождаемое нагреванием). Те газы, которые, напротив, высвобождаются в процессе диагенеза, мигрируют через ставшие проницаемыми пласты (по тонким трещинам и разломам) к поверхности, где они могут быть собраны для исследования с помощью мелких скважин. Первые исследования такого рода, проведенные В. Эрнстом [75], показали, что элементы и глубина залегания подобных выделяющих газ битуминозных сланцев «гиттиевого» или сапропелевого типов могут быть легко установлены на поверхности при условии, что их слои залегают не глубже 30 м. Этот тип подземного картирования особенно важен для районов, где развит покров плейстоценовых отложений.

Дальнейшие перспективы геохимического анализа фаций связаны также с исследованием толщ, лишенных руководящих органических остатков или характерных минералов. Подразделение этих толщ на фации может, как было показано выше, осуществляться с использованием элементов, концентрация которых в океанах постоянна в течение длительного периода времени и соединения которых относительно устойчивы к процессам выветривания и диагенеза и легко определяемы химически. Немногие элементы удовлетворяют этим требованиям, среди них редкоземельные, которые могут быть использованы при анализе фаций солёности и окислительно-восстановительных, но до сих пор еще слабо изучены в указанном отношении.

Несомненно перспективно и решение на геохимической основе такой задачи, как установление глубин бассейнов осадконакопле-

ния, для чего в случае морских соленосных отложений может быть использован бром, а для других отложений — изотопы кислорода, фосфора и азота.

Важные новые результаты можно ожидать прежде всего от исследования органического вещества и глин, обогащенных органикой. Эта область включает исследования аминов, аминокислот, углеводов, фенолов, углеводородов, спиртов и ферментов, связанных с органическим веществом [53], а также «переплетений» или адсорбций металлов в органических соединениях. Исследования такого рода требуют тесного сотрудничества между геологами, палеонтологами, минералогами, петрографами, химиками и ботаниками. При их проведении неизбежна также постоянная связь с науками, изучающими происхождение и распространение жизни на Земле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abelson P. H. Geochemistry of organic substances. — In: P. H. Abelson (editor). *Researches in geochemistry*. N. Y., Wiley, 1959. 511 p.
2. Adams J., Weaver C. E. Thorium/uranium ratios as indicators of sedimentary processes: example of concept of geochemical facies. — *Bull. Am. Assoc. Petrol. geologists*. 1958, № 42 (2), p. 387—430.
3. Arrhenius G. Carbon and nitrogen in subaquatic sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1950, № 1, p. 15.
4. Ault W. U. Isotopic fractionation of sulphur in geochemical processes. — In: P. H. Abelson (editor), *Researches in geochemistry*. N. Y., Wiley, 1959. 511 p.
5. Ault W. U., Kulp J. L. Isotopic geochemistry of sulphur. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1959, № 16, p. 201—235.
6. Bader R. G. Carbon and nitrogen relations in surface and sub-surface marine sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1955, № 7, 205 p.
7. Bajor M. Amine, Aminosäuren und Fette als Faziesindikatoren. — *Braunkohle*, 1960, № 12, S. 472—478.
8. Barghoorn E. S. Origin of life-treatise on marine ecology and paleoecology. — *Geol. Soc. Am. Met.*, 1957, № 67, p. 75—86.
9. Barth T., Correns C., Eskola P. *Die Entstehung der Gesteine*. Berlin, Springer, 1939. 422 S.
10. Baumann A. Chemisch-geologische Faziesuntersuchungen in der Molasse des Nördlichen Bodenseegebietes. Dissertation, Tübingen, 1968. 121 S.
11. Behne W. Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1953, № 3, S. 186—215.
12. Bischof G. *Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie*. Bonn, Marcus, 1847—51, № 1—2. 989/844 S.
13. Bitterli P. Untersuchung bituminöser Gesteine von West-Europa. — *Erdöl Kohle*, 1962, № 15, S. 2—6.
14. Bitterli P. Classification of bituminous rocks of western Europe. — *World Petrol. Congr., Proc.*, 6th; Sect. 1, 30, Frankfurt/Main, 1963. 11 p.

15. Blumer M. Porphyrinfarbstoffe und Porphyrin-Metallkomplexe in schweizerischen Bitumina. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, № 33, S. 1627—1637.
16. Blundell C. R. K., Moore L. R. Mid-coal measures «red beds» in the south Wales coalfield. — *Congr. Avan. Études Stratigraph. Géol. Carbonifère, Compt. Rend.*, 4, Heerlen, 1958, № 1, S. 41—48.
17. Boeke H., Eitel W. Die Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, 11,2. Aufl. Borntrager, Berlin, 1923. 589 S.
18. Bradacs L. K., Ernst W. Geochemische Korrelationen im Steinkohlenbergbau. — *Naturwissenschaften*, 1956, № 43, S. 33.
19. Braitsch O. Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen, 3; Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer, Berlin — Heidelberg — Göttingen, 1962. 232 S.
20. Braitsch O. Evaporite aus normalem und verändertem Meerwasser. — *Fortischr. Geol. Rheinland Westfalen*, 1963, № 10, S. 151—172.
21. Brandenstein M., Janda I., Schroll E. Seltene Elemente in Österreichischen Kohlen- und Bitumengesteinen. — *Mineral. Petrog. Mitt.*, 1960, № 7 (3), S. 260—285.
22. Breger J. A., Deul M. The organic geochemistry of uranium. — *U. S. Geol. Surv. Profess. Papers*, 1955, № 300, p. 505—510.
23. Briggs M. H. Amino acids and peptides from some New Zealand fossils. — *New Zealand J. Geol. Geophys.* 1961, № 4, p. 387—391.
24. Brinkmann R., Degens E. Die geochemische Verteilung einiger Elemente im Ruhrkarbon. — *Naturwissenschaften*, 1956, № 43, S. 56.
25. Brockamp B. Zur Paläogeographie und Bitumenführung des Posidonienschiefers im deutschen Lias. — *Arch. Lagerstättenforschung*, 1944, № 77, 59 S.
26. Bugry R., Reynolds Jr. R. C., Shaw D. M. Unreliable boron analyses in paleo-salinity investigations. — *Nature*, 1964, № 201, p. 1314—1316.
27. Burst J. F. «Glauconite» pellets: their mineral nature and applications to stratigraphic interpretations. — *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 1958a, № 42, p. 310—327.
28. Burst J. F. Mineral heterogeneity in «glauconite» pellets. — *Am. Mineralogist*, 1958b, № 43, p. 481—497.
29. Burst J. R. Subaqueously formed shrinkage cracks in clay. — *J. Sediment. Petrol.* 1962, № 35, p. 348—353.
30. Cameron E. M. A geochemical method of correlation for the lower cretaceous strata of Alberta. — *Geol. Surv. Can. Bull.*, 1966, № 137. 29 p.
31. Carstens H. Et nytt prisipp ved geochemiske beregninger. — *Norsk. Geol. Tidsskr.*, 1949, № 28, s. 47—50.
32. Chave K. E. Aspects of the biochemistry of magnesium, 1. Calcareous marine organisms. — *J. Geol.*, 1954, № 62, p. 266—283.
33. Chilingar G. V. Use of Ca/Mg ratio in limestones as a geological tool. — *Compass*, 1953, № 30, p. 202—209.
34. Clarke F. W. The data of geochemistry, 5th ed. — *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1924, № 770. 841 p.
35. Clayton R. N. Oxygen isotope fractionation in the system calcium-carbonate-water. — *J. Chem. Phys.* 1959, № 30, p. 1246—1250.

36. Clayton R. N., Degens E. T. Use of carbon isotope analyses of carbonates of differentiation of fresh water and marine sediments. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1959, № 43, p. 890—897.

37. Cloud P. E. Significance of the Gunflint (Precambrium) microflora. — Science, 1965, № 148, p. 27—35.

38. Cloud W. H. The 15-micron band of CO₂ broadened by nitrogen and helium. — O. N. R. Program, Rept., John Hopkins Univ., Baltimore, 1952.

39. Conway E. J. Mean geological data in relation to the oceanic evolution. — Proc. Roy. Irish Acad., 1952, Sect. B., № 48, p. 119—159.

40. Conway E. J. The chemical evolution of the ocean. — Proc. Roy. Irish Acad., 1943, Sect. B., № 48, p. 161—212.

41. Conway D., Libby W. F. The measurement of very slow reaction rates, decarboxylation of alanine. — J. Am. Chem. Soc., 1958, № 80, p. 1077—1084.

42. Correns C. W. Die geochemische Bilanz. — Naturwissenschaften, 1948, № 35, S. 7—12.

43. Correns C. W. The geochemistry of the halogens. — In L. H. Ahrens, F. Press, K. Rankama and S. K. Runcorn (editors), Physics and Chemistry of the Earth, 1. 1956. Pergamon, London. 317 p.

44. Correns C. W. Tonminerale. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 307—318.

45. Curtis C. D. Studies of the use of boron as a paleo-environmental indicator. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 28, p. 1125—1137.

46. Daly R. A. The limeless ocean of Precambrian time. — Am. J. Sci., 1907, № 23, p. 93—115.

47. Danchev V. J. The importance of quantitative determination of color in the study of sedimentary uranium deposits. — Bull. Acad. Sci. USSR. Geol. Ser. English Transl., 1958, p. 60—71.

48. D'Ans J., Kühn R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. — Kali, 1940, 1—5, 42—46, 59—64, 77—83.

49. D'Ans J., Kühn R. Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagerstätten. — Kali, 1944, 6, 38, 167—169.

50. Deffeyes K. S., Lucia F. J., Weyl P. K. Dolomitization: observations on the island of Bonaire, Netherland Antilles. — Science, 1964, 143, 678—679.

51. Degens E. T. Geochemische Untersuchungen zur Faziesbestimmung im Ruhrkarbon und im Saarkarbon. — Glückauf, 1958a, № 94, S. 513—520.

52. Degens E. T. Environmental studies of Carboniferous sediments, 2. Application of geochemical criteria. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1958b, № 42, p. 981—987.

53. Degens E. T. Geochemie der Sedimente. Stuttgart, Enke, 1968. 282 S.

54. Degens E. T., Bajor M. Die Verteilung von Aminosäuren in Bituminösen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Kohlen- und Erdölgeologie. — Glückauf, 1960, № 96, S. 1525—1534.

55. Degens E. T., Bajor M. Die Verteilung der Aminosäuren

in limnischen und marinen Schiefertonen des Ruhrkarbons. — Forstschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1962, № 3 (2), S. 429—440.

56. Degens E. T., Chilingar G. V. Diagenesis of subsurface waters. — In: G. Larsen and G. V. Chilingar (editors), Diagenesis in Sediments, Amsterdam, Elsevier, 1967, p. 477—502.

57. Degens E. T., Epstein S. Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 28, p. 23—44.

58. Degens E. T., Williams E. G., Keith M. L. Environmental studies of Carboniferous sediments, 1. Geochemical criteria for differentiating marine and fresh-water shales. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1957, № 41, p. 24—27.

59. Degens E. T., Emery O., Reuter J. H. Organic materials in recent and ancient sediments, 3. Biochemical compounds in the San Diego Trough, California. — Neues Jahrb. Paläontol. Monatsh., 1963, S. 231—248.

60. Dodd J. R. Environmentally controlled strontium and magnesium variation in *Mytilus*. — Geol. Soc. Am. Abstr., 1964. 46 p.

61. Dunbar C. O., Rodgers J. Principles of stratigraphy. New York, N. Y., Wiley, 1957. 356 p.

62. Dunning H. N., Moore J. W., Myers A. T. Properties of porphyrins in petroleum. — Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 2000—2007.

63. Eagar R. M. C., Boron content in relation to organic carbon in certain sediments of the British coal measures. — Nature, 1962, № 196, p. 428—431.

64. Eckhardt F. J. Über Chlorite in Sedimenten. — Geol. Jahrb., 1958, № 75, S. 437—474.

65. Einsele G., Mosebach R. Zur Petrographie, Fossilhaltung und Entstehung der Gesteine des Posidonienschiefers im Schwabischen Jura. — Neues Jahrb. Geol. Paläontol. Abhandl., 1955, № 101. 319 S.

66. Emery K. O., Rittenberg S. C. Early diagenesis of California Basin sediments in relation to origin of oil. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1952, № 36, p. 735—806.

67. Emiliani C., Epstein S., Urey H. C. Temperature variation in the Lower Pleistocene of southern California. — J. Geol., 1953, № 61, p. 171—181.

68. Engst H. Über die Isotopenhäufigkeiten des Sauerstoffes und Meerestemperatur im süddeutschen Malt-Delta. Dissertation. Frankfurt/Main, J. W. Goethe Univ., 1961. 184 S.

69. Epstein S., Buchsbaum R., Lowerstam H., Urey H. C. Carbonate-water isotopic temperature scale. — Bull. Geol. Soc. Am., 1951, № 62, p. 417—425.

70. Erdmann J. G., Marlett E. M., Hanson W. E. Survival of amino acids in marine sediments. — Science, 1956, № 124. 1026 p.

71. Ernst W. Die fazielle und stratigraphische Bedeutung der Borgehalte im jüngeren Oberkarbon und Rotliegenden Nordwestdeutschlands. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1962, № 3 (2), S. 423—428.

72. Ernst W. Beschreibung und Vergleich von Analysendaten der Gemeinschaftsuntersuchung unter geologischen Aspekten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 347—362.

73. Ernst W. Beitrag der Bor-Methode zur Paläogeographie des Nordwestdeutschen Obercarbons und Unterperms. Habilitationsschrift. Tübingen, 1964. 60 S.

74. Ernst W. Stratigraphisch-fazielle Identifizierung von Sedimenten auf chemisch-geologischem Wege. — Geol. Rundschau, 1966, № 50, S. 21—29.

75. Ernst W. Verteilung und Herkunft von Bodengasen in einigen süddeutschen Störungszonen. — Erdöl Kohle, 1968, № 21, S. 605—610, 692—697.

76. Ernst W. Nachweis der Erdzeiten mit Bodengasen. — Meteorol. Rundschau, 1969, № 22 (5), S. 140—142.

77. Ernst W., Lodemann W. Die Verteilung des Bors im Kristallin der SE-Saualpe/Ostkarnten. — Neues Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., 1965, № 11, S. 641—647.

78. Ernst W., Werner H. Die Bestimmung der Salinitätsfazies mit Hilfe der Bor-Methode. — Gluckauf, 1960, № 96, S. 1064—1070.

79. Ernst W., Krejci-Graf K., Werner H. Parallelisierung von Leithorizonten im Ruhrkarbon mit Hilfe des Bor-Gehaltes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, № 14, S. 211—222.

80. Fairbridge R. W. Phases of diagenesis and authogenesis. — In: G. Larsen & G. V. Chilingar (editors), Diagenesis in Sediments. Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 19—89.

81. Flügel E., Flügel-Kahler E. Mikrofazielle und geochemische Gliederung eines obertriadischen Riffes der nördlichen Kalkalpen (Sauwand bei Gusswerk, Steiermark, Österreich). — Mitt. Mus. Bergbau, Geol. Technol., 1963, № 24, S. 1—129.

82. Frederickson A. F., Reynolds R. C. Geochemical method for determining palaeosalinity. — Clays Clay Minerals, Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals, 1960, № 8 (1959), p. 201—213.

83. Fuchtbauer H. Zur Entstehung und Optik authigener Feldspate. — Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1956, № 9, S. 23.

84. Fuchtbauer H. Zum Einfluss des Ablagerungsmilieus auf die Farbe von Biotiten und Turmalinen. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 331—336.

85. Fuchtbauer H. Der Einfluss des Ablagerungsmilieus auf die Sandsteindiagenese im mittleren Buntsandstein. — Sediment. Geol., 1966, № 1, S. 159—179.

86. Fuchtbauer H. Die Sandsteine in der Molasse nördlich der Alpen. — Geol. Rundschau, 1967, № 56, S. 266—300.

87. Fuchtbauer H., Goldschmidt H. Die Tonminerale der Zechsteinformation. — Beitr. Mineral. Petrogr., 1959, № 6, S. 320—345.

88. Fuchtbauer H., Goldschmidt H. Beobachtungen zur Tonmineral-Diagenese. — Proc. Intern. Conf. Clay, 1st, Stockholm, 1963, p. 99—111.

89. Gittinger K. Geochemische Faziesuntersuchungen im Oberen Hauptmuschelkalk und Unteren Keuper Luxemburgs. Dissertation. Univ. Tübingen, 1968. 123 S.

90. Goldberg E. D., Arrhenius G. C. Chemistry of Pacific pelagic sediments. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958, № 13, P. 153—212.
91. Goldschmidt V. M. Grundlagen der quantitativen Geochemie. — *Fortschr. Mineral.*, 1933, № 17, S. 112—156.
92. Goldschmidt V. M. *Geochemistry*. Oxford Univ. Press. London, 1954. 730 p.
93. Goldschmidt V. M., Peters C. L. Zur Geologie des Bors. — *Nachr. Acad. Wiss. Gottingen, Math. Physik. Kl.* 11a, 1932, № 3, S. 402.
94. Golovkinskii N. A. O Permskoi formatsii v tsentralnoi chasti Kamsko-Volzhskego Basseina. Materialy dlia geologii Rossii, 1869.
95. Gregor C. B. The geochemical behaviour of sodium with special reference to post-Algonkian sedimentation. — *Verhandel. Koninkl. Ned. Acad. Wetenschap., Afdel. Natuurk.*, 1967, Sect. 1, № 24 (2), 66 p.
96. Grim R. E., Johns W. D. Clay-mineral investigation of sediments in the Northern Gulf of Mexico. — *Clays Clay Minerals, Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals*, 1954, № 2, p. 81—103.
97. Grim R. E., Loughnan F. C. Clay minerals in sediments from Sydney Harbour, Australia. — *J. Sediment. Petrol.*, 1962, № 2, p. 240—248.
98. Grim R. E., Dietz R. S., Bradley W. F. Clay-mineral composition of some sediments from the Pacific Ocean of the California Coast and the Gulf California. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1949, № 60, p. 1785—1808.
99. Groennings S. Quantitative determination of the porphyrin aggregate in petroleum. — *Anal. Chem.*, 1953, № 25, p. 938—941.
100. Gross M. G. Heavy-metal concentrations of diatomaceous sediments in a stagnant fjord. — *Geol. Soc. Am., Spec. Papers*, 1964, p. 76—69.
101. Haase F., Pflug H. D. Fazies und Brikettierbarkeit der niederrheinischen Braunkohle. — *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 1958, № 2, S. 613—632.
102. Harder H. Beitrag zur Geochemie des Bors. — *Fortschr. Mineral.*, 1959, № 37 (1), S. 82—87.
103. Harder H. Einbau von Bor in detritische Tonminerale. — *Fortschr. Mineral.*, 1961, № 39 (1), S. 148—149.
104. Harder H. Inwieweit ist das Bor ein marines Leitelement? — *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 1963, № 10, S. 239—252.
105. Hare P. E. The amino acid composition of the organic matrix of some recent and fossil shells of some west coast species of *Mytilus*. Thesis, Calif. Inst. Technol., Div. Geol. Sci., 1962.
106. Harington J. S. Natural occurrence of amino acids in Virgin crocidolite asbestos and banded ironstone. — *Science*, 1962, № 138, p. 521—522.
107. Harrison A. G., Thode H. G. Sulphur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Uinita Basin. — *Utah. Bull. Am. Assoc., Petrol. Geologists*, 1958a, № 42, p. 2642—2649.
108. Harrison A. G., Thode H. G. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. — *Trans. Faraday Soc.*, 1958b, № 54, p. 84—92.
109. Hecht F. Migration, Tektonik und Erdollagerstätten im Gifhorner Trog. *Erdöl Kohle*, 1959, № 12. 303 S.

110. Hecht F. Uran- und Thoriumbestimmungen in österreichischen Wässern und Gesteinen. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 193—200.

111. Hedberg H. D. The effect of gravitational compaction on the structure of sedimentary rocks. — Bull. Am. Assoc. Petr. Geologists, 1926, № 10, 1035 p.

112. Heling D. Die Salinitätsfazies von Keupersedimenten aufgrund von Borgehaltsbestimmungen. — Sedimentology, 1967a, № 8, S. 63—72.

113. Heling D. Die Porositäten toniger Keuper- und Jura-Sedimente Südwestdeutschlands. — Contr. Mineral. Petrol., 1967b, № 15, S. 224—232.

114. Heller W. Organisch-chemische Untersuchungen im Posidonienschiefer Schwabens. — Neues Jahrb. Geol. Paläontol. Monatsh., 1965, S. 65—68.

115. Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria, 1. The relationship between the mineralogy and the distribution of major elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1962a, № 26, p. 309—334.

116. Hirst D. M. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria, 2. The location and distribution of trace elements. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1962b, № 26, p. 1147—1187.

117. Hoering Th. C., Ford H. T. The isotope effect in the fixation of nitrogen by azotobacter. — J. Am. Chem. Soc., 1960, № 82, p. 376—378.

118. Holland H. D., Borcisk M., Munoz J., Oxburgh U. M. The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90—100° C. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, № 27, p. 957—977.

119. Holmes A. Principles of physical geology, 2nd ed. Ronald Press, New York, N. Y., 1965. 1288 p.

120. Holser W. T., Kaplan J. R., Silverman S. R. Isotope geochemistry of sulfate rocks. Ann. Meeting Geol. Soc. Am., New York, Program, 1963, p. 76—82.

121. Horibe Y., Kobayakawa M. Deuterium abundance of natural waters. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1960, № 20, p. 273—283.

122. Hormann P. Zur Geochemie des Germaniums. Dissertation, Univ. Tübingen, 1962. 44 S.

123. Hummel K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (submarine Gesteinszersetzung). — Geol. Rundschau, 1922, № 13, S. 40—81, 97—136.

124. Hunt J. M. Some observations on organic matter in sediments. Paper of the oil scientific session «25 years of Hungarian oil». Budapest, 1962.

125. Hunt J. M., Stewart F., Dickey P. A. Origin of hydrocarbons of Uinta Basin, Utah. — Bull. Am. Assoc. Petr. Geologists, 1954, № 38, p. 1671—1698.

126. Ishizuka T. A paleosalinity study of the pliocene Setana formation of Kuwamatsuna area, Southern Hokkaido. Thesis, Hanazawa Univ., 1965.

127. Jacob H. Über bituminöse Schiefer, humose Tone, Brandschiefer und ähnliche Gesteine. — Erdöl Kohle, 1961, № 14, S. 2—11.

128. Janda J., Schroll E. Über Borgehalte in einigen ostalpinen

Kohlen und anderen Biolithen. — Mineral. Petrog. Mitt., 1959, № 7 (1/2), S. 118—129.

129. Johns W. D. Die Verteilung von Chlor in rezenten marinen und nichtmarinen Sedimenten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 215—230.

130. Kazakov A. V. Fosfatnye fatsii. Trudy NIUIF, 145. Leningrad — Moskva, 1939.

131. Kear D., Ross J. B. Boron in New Zealand coal ashes. — New Zealand J. Sci., 1961, № 4 (2), p. 360—380.

132. Keith M. L., Degens E. T. Geochemical indicators of marine and freshwater sediments. — In: P. H. Abelson (editor), Researches in Geochemistry. Wiley, New York, N. Y., 1959, p. 38—61.

133. Keith M. L., Anderson G. M., Eichler R. Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh water environments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 28, p. 1757—1786.

134. Kinsman D. J. J. Coprecipitation of Sr with aragonite from sea-water at 15—95° C. Ann. Meeting. Kansas City, Miss., Geol. Soc. Am., Progr. 1965. 87 p.

135. Klenova M. V. Geologiya Moria. Moscow, Uchpedgiz, 1948.

136. Kneuper G. Grundzüge der Sedimentation und Tektonik im Oberkarbon des Saarbrückes Haaptsattels. — Oberrhein. Geol. Abh., 1964, № 13, S. 1—49.

137. Koczy F. P., Tomic E., Hecht F. Zur Geochemie des Urans im Ostseebecken. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1957, № 11, p. 85—102.

138. Koczy F. P., Antal P. S., Joensuu O. Die natürlichen radioaktiven Elemente in Sedimenten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1953, № 10, S. 201—244.

139. Krejci-Graf K. Über Ölfeldwässer. — Erdöl Kohle, 1962a, № 15, S. 102—109.

140. Krejci-Graf K. Über Bituminierung und Erdölentstehung. — Freiburger Forschungsh., 1962b, C, № 123, S. 5—34.

141. Krejci-Graf K. Organische Geochemie. — Naturw. Rundschau, 1963a, № 16, S. 175—186.

142. Krejci-Graf K. Unterscheidungsmöglichkeiten mariner und nichtmariner Sedimente, D. Rückblick. Stand der gegenwertigen Untersuchungen und offene Fragen. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963b, № 10, S. 449—462.

143. Krejci-Graf K. Diagnostik der Salinitätsfazies der Ölwässer. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963c, № 10, S. 367—448.

144. Krejci-Graf K. Geochemische Faziesdiagnostik. — Freiburger Forschungsh., 1966, C, № 224. 80 S.

145. Krejci-Graf K., Leipert Th. Bromgehalte in mineralischen, kohligen und bituminösen Ablagerungen. — Z. Prakt. Geol., 1936, № 44, S. 117—123.

146. Krejci-Graf K., Romies H. Ionen-Abgaben aus Peliten. — Chem. Erde, 1962, № 22, S. 371—385.

147. Krejci-Graf K., Wickman F. E. Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1960, № 18, p. 259—272.

148. Krejci-Craf K., Klein K., Krener A., Rosswurm M., Wenzel G. Versuche zur geochemischen Fazies-Diagnostik. — Chem. Erde, 1965, № 24, S. 115—146.
149. Krejci-Graf K., Appelt W., Kreher A. Zur Geochemie des Wiener Beckens. — Geol. Mitt. 1966, № 7, S. 49—108.
150. Kromer H. Untersuchungen über den Mineralbestand des Knollenmergel-Keupers in Württemberg. Dissertation. 1963. Univ. Tübingen. 71 S.
151. Krumbein W. C., Sloss L. L. Stratigraphy and sedimentation. San Francisco, Calif. Freeman, 1951. 497 p.
152. Krumm H. Der Tonmineralbestand frankischer Keuper- und Juratone unterschiedlicher Entstehung. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 327—330.
153. Kubler B. Untersuchungen über die Tonfraktion der Trias der Sahara. Ein Beispiel gegenseitiger Abhängigkeit der Salinität und der Tonminerale. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 319—324.
154. Kulp J. L. Origin of the hydrosphere. — Bull. Geol. Soc. Am. 1951, № 62, p. 326—329.
155. Kulp J. L., Turekian K., Boyd D. V. Strontium content of limestones and fossils. — Bull. Geol. Soc. Am., 1962, № 63, p. 701—716.
156. Kummel B. Paleocology of Lower Triassic formations of southeastern Idaho and adjacent areas. — Geol. Soc. Am. Mem., 1957, № 67 (2), p. 437—467.
157. Kuroda P. K., Sandell E. B. Determination of chlorine in silicate rocks. — Anal. Chem., 1950, № 22, p. 1144—1145.
158. Landergrén S. Contribution to the geochemistry of boron. — Ark. Kem. Mineral. Geol., 1945, № 19 (5A)—25, p. 7, 26—31.
159. Landergrén S. On the distribution of boron on different size lasses in marine clay sediments. — Geol. Förel. Stockholm Förel., 1958, № 80 (492), p. 14—107.
160. Landergrén S., Manheim F. T. Über die Abhängigkeit der Verteilung von Schwermetallen von der Fazies. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 173—192.
161. Leutwein F. Spurenelemente in rezenten Cardien verschiedener Fundorte. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 283—292.
162. Leutwein F., Rösler H. J. Geochemische Untersuchungen and paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. Freiburger Forschungsh., 1956, C, № 19, S. 196.
163. Levinson A. A., Ludwick J. C. Speculation on the incorporation of boron into argillaceous sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1966, № 30, p. 855—861.
164. Livingston D. A. The sodium cycle and the age of the ocean. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1963, № 27, p. 1055—1069.
165. Lochman C. Stratigraphy, paleontology, and paleogeography of the Elliptocephala asaphoides strata in the Cambridge and Hoosick quadrangles, New York. — Bull. Geol. Soc. Am., 1956, № 67, p. 1331—1396.
166. Lotze F. Steinsalz und Kalisalze, 1. Borntraeger, Berlin, 1957. 465 p.

167. M ä d l e r K. Charophyten und Halophyten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 121—128.
168. M a s o n B. Principles of geochemistry. Wiley, N. Y., 1952. 276 p.
169. M a u c h e r A. Die Lagerstätten des Urans. Vieweg, Braunschweig, 1962. 162 S.
170. M i c h a l i c e k M. Geochemie der Tiefwässer und Ablagerungen des westlichen Teils des Kleinen Donau-Tiefebene. — Konf. Nauk. Inst. Naft. Polski, 1961, № 2, Czechoslowacji i Wegier, p. 171—181.
171. M i l l o t G. Relation entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. — Géol. Appl. Prosp. Min., 1941, № 2, p. 1—352.
172. M i l l o t G. Géologie des Argiles. Masson, Paris, 1964. 499 p.
173. M o o r e R. C. Stratigraphical paleontology. — Bull. Geol. Soc. Am., 1948, № 59, p. 301—325.
174. M o o r e R. C. Meaning of facies. — Geol. Soc. Am., Mem., 1949, № 39, p. 1—39.
175. M o o r e R. C. Modern methods of paleoecology. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1957, № 41, p. 1775—1801.
176. M o t o j i m a K., A n d o A., K a w a n o M. A study of sedimentary rock. — J. Japan Assoc. Petrol. Tech., 1960, № 25, p. 298—303.
177. M ü l l e r G. Methoden der Sedimentuntersuchung. Schweizerbart, Stuttgart, 1964. 303 S.
178. M ü l l e r G. Diagenesis in argillaceous sediments. — In: G. Larsen and G. V. Chilingar (editors). *Diagenesis in Sediments*. Elsevier, Amsterdam, 1966, p. 127—177.
179. M ü l l e r G. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities: limited applicability. — Science, 1969, № 163, p. 812—813.
180. M ü l l e r G., F ö r s t n e r U. General relationship between suspended sediment concentration and water discharge in the Alpenrhein and some other rivers. — Nature, 1968, № 217 (5125), p. 244—245.
181. M ü l l e r G., H a h n C. Schwermineral- und Karbonatführung der Fluss-Sande im Einzugsgebiet des Alpenrheins. — Neus Jahrb. Mineral Monatsh., 1964, S. 371—375.
182. M ü l l e r G., N i e l s e n H., R i c k e W. Schwefelisotopen-Verhältnisse in Formationswässern und Evaporiten Nord- und Süddeutschlands. — Chem. Geol., 1966, № 1, S. 211—220.
183. N a k a i N., J e n s e n M. L. Biochemistry of sulfur isotopes. — J. Earth Sci., Nagoya Univ., 1960, № 8, p. 181—196.
184. N i c h o l l s G. D. Environmental studies in sedimentary geochemistry. — Sci. Progr. London, 1963, № 51, p. 12—31.
185. N i e l s e n H. Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das $\delta^{34}\text{S}$ der früheren Meere. — Geol. Rundschau, 1965, № 55, S. 160—172.
186. N i e l s e n H., R i c k e W. Schwefelisotopen-Verhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; ein Beitrag zur Kenntnis von $\delta^{34}\text{S}$ im Meerwasser-Sulfat. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 28, S. 577—591.
187. N o a k e s J. E., H o o d D. W. Boron-boric acid complexes in sea-water. — Deep-Sea Res., 1961, № 8, p. 121—129.
188. N e l s o n B. W. Sedimentary phosphate method for estimating paleosalinities. — Science, 1967, № 158, p. 917—920.

189. O d u m H. T. Biogeochemistry of strontium. Thesis, Yale Univ., 1950.
190. O d u m H. T. Biogeochemical deposition of strontium. — Texas Univ., Inst. Marine Sci., 1957, № 4, p. 39—144.
191. O p a r i n A. J. The origin of life on the Earth, 3rd. ed. Acad. Press, N. Y., 1957. 495 p.
192. O s t l u n d G. Isotopic composition of sulphur in precipitation and sea-water. — Tellus, 1959, № 11, p. 478—480.
193. O t t e M. U. Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. — Chem. Erde, 1953, № 16, S. 239.
194. P a c h a m G. H., C r o o k K. A. W. The principle of diagenetic facies and some of its implications. — J. Geol., 1960, № 68, p. 392—407.
195. P a p p A. Das Verhalten neogener Molluskenfaunen bei verschiedenen Salzgehalten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 35—48.
196. P a v l i e n k o I. A., G a v r i l o v a I. P. Heavy metals content of loose sediments in the upper part of the Tanalyk River Basin, Southern Urals. — Intern. Geol. Rev., 1964, № 6, p. 18—34.
197. P i l k e y O. H., G o o d e l l H. G. Comparison of the composition of fossil and recent mollusk shells. — Geol. Soc. Am. Bull., 1964, № 75, p. 217—228.
198. P i n s a c A. P., M u r r a y H. H. Regional clay-mineral patterns in the Gulf of Mexiko. — Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals, 7th-Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, Publ., 1960, p. 162—177.
199. P l a s s G. N. Effect of carbon dioxide variations on climate. — Am. J. Phys., 1956, № 24, p. 376—386.
200. P l u m s t e a d E. P. The Permo-Carboniferous coal measures of the Transvaal South Africa — an example of the contrasting stratigraphy in the southern and northern hemispheres. — Congr. Avan. Etudes Stratigraph. Géol. Carbonifère, Compt. Rend., Heerlen, 1958, № 2, p. 545—550.
201. P o r r e n g a D. H. Bor in Sedimenten als Indiz für den Salinitätsgrad. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 267—270.
202. P o t o n i e R. Allgemeine Petrographie der «Ölschiefer» und ihrer Verwandten, mit Ausblick auf die Erdölentstehung. Bornträger, Berlin, 1928. 173 S.
203. P o w e r s M. C. Clay diagenesis in the Chesapeake Bay area. — Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals, 2nd-Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, Publ., 1954, p. 68—80.
204. P r a s h n o v s k y A. A. Verteilung von organische Substanzen in Sedimenten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 295—306.
205. P r o k o f i e v W. A. Elementare chemische Zusammensetzung der Schalen von palaeozoischen Brachiopoden. — Geochimija, 1964, № 1, S. 75—81.
206. P u s t o v a l o v L. V. Petrografia osadochnykh porod. (Petrography of sedimentary rocks). Gostoptekhizdat, Leningrad — Moskva, 1940.
207. R a n k a m a K. Isotope geology. Pergamon, London, 1954. 535 p.
208. R a n k a m a K. Progress in isotope geology. Wiley, London — New York, 1963. 705 p.

- 208a. Rankama K., Sahama Th. G. *Geochemistry*. Chicago Univ. Press, Chicago, Ill. 912 p.
209. Reinkensmeier U. *Restgase in Kohle und Nebengestein des Saarkarbons*. Dissert., Univ. Tübingen, 1970.
210. Remane A. *Biologische Kriterien zur Unterscheidung von Süß- und Salzwassersedimenten*. — *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 1963, № 10, S. 9—34.
211. Reynolds R. C. The concentration of boron in Precambrian eas. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965a, № 29, p. 1—16.
212. Reynolds R. C. Boron and oceanic evolution: a reply. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965b, № 29, p. 1008—1009.
213. Richards F. A., Benson B. B. Nitrogen/argon nitrogen isotope ratios. — *Deep-Sea Res.*, 1961, № 7, p. 154—264.
214. Richter G. *Geologische Gesetzmässigkeiten in der Metallführung des Kupferschiefers*. — *Arch. Lagerstätten. Forschung*, 1941, № 73. 61 S.
215. Richter-Bernburg G. *Über saline Sedimentation*. — *Z. Deutsch. Geol. Ges.*, 1955, № 105, S. 593—645.
216. Rieke W. *Geochemie des Schwefels und ihre Anwendung auf Faziesprobleme*. — *Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen*, 1963, № 10, S. 271—278.
217. Rittenberg S. C., Emery K. O., Hülsemann J., Degens E. T., Fay R. C., Reuter J. H., Grady J. R., Richardson S. H., Bray E. E. *Biochemistry of sediments in experimental mohole*. — *Journ. Sediment. Petrol.*, 1963, № 33, p. 140—172.
218. Ronov A. B. On the post-Cambrian geochemical history of the atmosphere and hydrosphere. — *Geochimija*, 1959, № 5, p. 493—506.
219. Ronov A. B., Migdisov A. A. On the relationship between normal (Clarke) and ore concentrations of alumina in the sedimentary cycle. — *Intern. Geol. Congr., 21st., Geochem. Cycle*, Copenhagen, 1960, pt. 1, p. 157—177.
220. Rosenfeld W. D., Silverman S. R. Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. — *Science*, 1959, № 130, p. 1658—1659.
221. Roth J. *Allgemeine und chemische Geologie*, T. 1—3. Hertz, Berlin, 1879—90. 633/695/530 S.
222. Rottgardt D. *Mikropaläontologisch wichtige Bestandteile rezenter brackischer Sedimente an den Küsten Schleswig — Holsteins*. — *Meyniana*, 1952, № 1, S. 169—228.
223. Rubey W. W. *Geologic history of sea water*. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1951, № 62, S. 1111—1147.
224. Rubey W. W. *Development of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere*. — *In: Crust of the Earth. Geol. Soc. Am., Spec. Papers*, 1955, № 62, p. 631—652.
225. Rukhin L. B. *Typy Peschanykh Fatsii. (Types of sandy facies)*. Gostoptekhizdat, Leningrad — Moskva, 1948.
226. Sahama Th. G. *Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finisch Lappland*. — *Bull. Comm. Geol. Finlande*, 1945, № 135. 86 S.
227. Schroll E. *Seltene Elemente in biogenen Sedimenten*. — *Mineral. Petrog. Mitt.*, 1961, № 7, S. 488—490.

228. Schulze G. Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den mitteldeutschen Steinsalzlagern des Zechsteins. — Freiburger Forschungsh., 1960, № 83, 114 S.
229. Schuster A. Konnektierung von Bohrlochmassungen im Westfal der Bohrung Münsterland 1 mit Messungen anderer Bohrungen. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 11, S. 487—516.
230. Schuster A. Karbonstratigraphie nach Bohrlochmessungen. — Erdöl Erdgas Z., 1968, № 84, S. 439, 457.
231. Schwarzbach M. Das Klima der Vorzeit. Eine Einführung in die Palaoklimatologie. Enke, Stuttgart, 1961. 275 S.
232. Seibold E., Müller G., Fesser H. Chemische Untersuchungen eines Sapropels aus der mittler Adria. — Erdöl Kohle, 1958, № 11, S. 296—300.
233. Seidel G. Zusammenhänge zwischen Rotfazies und orogenen Bodenbewegungen im Südosten der subvariszischen Saumtiefe. — Congr. Avan. Etudes Stratigraph. Geol. Carbonifere, Compt. Rend., 4. Heerlen, 1958, № 3, S. 609—619.
234. Sherbakov A. V. Gidrokhimicheskie issledovaniya pri poiskakh i razvedke podzemnykh boronosnykh vod. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Gidrogeol. i Inzh. Geol., Moskva, 1961. 127 p.
235. Siever R., Beck K. C., Berner R. A. Composition of interstitial waters of modern sediments. — J. Geol., 1965, № 73, p. 39—196.
236. Silverman S. R. The isotope geology of oxygen. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1951, № 2, p. 26—42.
237. Silverman S. R., Epstein S. Carbon isotope compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1958, № 42, p. 998—1012.
238. Singh J. B. Borgehalsbestimmungen im Knollenmergel — Keuper (Südwest Deutschland). — Chem. Geol., 1966, № 1, S. 251—258.
239. Sloss L. L., Krumbein W. C., Dapples E. C. Integrated facies analysis. — Geol. Soc. Am., Mem., 1949, № 39, p. 91—123.
240. Skopintsev B. A., Timofeyeva S. N. The content of organic carbon in the water of the northeastern part of the Atlantic Ocean. — Dokl. Earth. Sci., Sect., 1960, № 133, p. 641—643.
241. Spears D. A. Boron in some British carboniferous sedimentary rocks. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, № 29, p. 315—328.
242. Spjeldnaes N. Boron in some Norwegian paleozoic sediments. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1962, № 42 (1/2), p. 191—195.
243. Stadler G. Zusammenhänge zwischen Mineralfazies und Borgehalten. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 325—326.
244. Stadnikoff G. Ein chemisches Verfahren zur Feststellung der Ablagerungsbedingungen von Tonen und tonigen Gesteinen. — Glückauf, 1958, № 94, S. 58—62.
245. Stavrov O. D., Khitrov V. G. Possible geochemical relationship observed between cesium and boron. — Geochemistry (U. S. S. R.), 1962, p. 57—67 (transl. from Russian).
246. Strom K. A concentration of uranium in black muds. — Nature, 1948, № 162, p. 162.

247. Swan E. F. The meaning of strontium/calcium ratios. — *Deep-Sea Res.*, 1956, № 4, p. 71.
248. Swan F. M. Limnology and amino-acid content of some lake deposits in Minnesota, Montana, Nevada and Louisiana. — *Geol. Am. Soc. Bull.*, 1961, № 72, p. 519—546.
249. Swain D. J. Boron in New South Wales Permian coals. — *Australian J. Sci.*, 1962, № 25 (6), p. 265—266.
250. Swaine F. M., Blumentals A., Prokopovich N. Bituminous and other organic substances in Precambrian in Minnesota. — *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, 1958, № 42, p. 173—189.
251. Teis R. V., Chupakin N. S., Naidin D. P. Paläotemperaturbestimmung nach der Isotopenzusammensetzung der Sauerstoffs im Calcit der Schalen einiger Versteinerungen der Krim. — *Geochimija*, 1957, № 4, S. 271.
252. Thode H. G. Variation in abundances of isotopes in nature. — *Research (London)*, 1949, № 2, p. 154—161.
153. Thode H. G., Monster J. S-Isotopenverhältnisse in Evaporiten und in den früheren Ozeanen. — In: V. A. Vinogradov (Redakteur-Herausgeber), *Khimiya zemnoy kory*, Tr. Geokhim. Konf., Izd. Ak. Nauk S. S. S. R., Moskau, 1964, № 2, p. 589—600.
254. Thode H. G., Monster J., Dunford H. B. Sulfur isotope geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, № 25, p. 159—174.
255. Thompson T. G., Chow T. J. The strontium/calcium ratio in carbonate-secreting marine organisms. — *Papers Marine Biol. Oceanog.*, 1956, Suppl. 3, p. 20—39.
256. Tourtelot H. A. Minor-element composition and organic carbon content of marine and non-marine shales of Late Cretaceous age in the western interior of the United States. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, № 28, p. 1579—1604.
257. Tourtelot H. A., Schultz L. G., Huffman C. Boron in bentonite and shale from the Pierre Shale, South Dakota, Wyoming and Montana. — *U. S., Geol. Surv., Prof. Papers*, 1961, № 424C, p. 288—292.
258. Trask P. D. Origin and environment of source sediments of petroleum. *Am. Petroleum Inst., Texas*, Houston, 1932. 323 p.
259. Treibs A. Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteine, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. Ein Beitrage zur Entstehung des Erdöls. — *Ann. Chem.*, 1934, № 510, S. 42—62.
260. Treibs A. Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteine, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten. — *Ann. Chem.*, 1935, № 172, S. 46—51.
261. Trusheim F. Über Halokinese und ihre Bedeutung für die strukturelle Entwicklung Norddeutschlands. — *Z. Deut. Geol. Ges.*, 1957, № 109, S. 111—151.
262. Turekian K. K. The terrestrial economy of helium and argon. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1959, № 17, p. 37—43.
263. Turekian K. K. The marine geochemistry of strontium. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, № 28, p. 1479—1496.
264. Turekian K. K., Kulp J. L. The geochemistry of strontium. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1956, № 10, p. 245—296.

265. Urey H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. — *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 562—581.
266. Urey H. C. The origin and development of the earth and other terrestrial planets. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1951a, № 1, p. 209—277.
267. Urey H. C. Measurements of paleotemperatures. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1951b, № 62, p. 399—416.
268. Urey H. C. *Handbuch der Physik*, 52. Springer, Berlin — Heidelberg — Cöttingen, 1959. 601 p.
269. Urey H. C., Epstein S., McKinney C. R., McCrea J. Method of measurement of paleotemperatures. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1948, № 59, p. 1359—1360.
270. Urey H. C., Lowenstam S., Epstein S., McKinney C. R. Measurement of paleotemperature and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United States. — *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1951, № 62, p. 399—416.
271. Vallentyne J. R. Annual report of the director of the geophysical laboratory, 1956—1957. — *Carnegie Inst. Washington, D. C.*, 1957, № 56. 185 p.
272. Vassoyevich N. B. *Evolutsia predstavlenii o geologicheskikh fatsiakh*. (Evolution of concepts of geologic facies). *Gostoptekhizdat, Leningrad* — Moskva, 1948.
273. Vinogradov A. P. The elementary chemical composition of the marine organisms. — *Yale Univ., Mem.*, 1953, № 2. 647 p.
274. Vinogradov A. P. Variation in the chemical composition of carbonate rocks of the Russian platform. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, № 12, p. 273—276.
275. Vinogradov A. P., Ronov A. B. Evolution of the chemical composition of the Russian platform clays. — *Geochimija*, 1956, № 2, p. 3—18.
276. Vinogradov A. P., Teis R. V. Isotopic composition of oxygen of different origin. — *Compt. Rend. Acad. Sci. S. S. S. R.*, 1941, № 33, p. 490.
277. Von Engelhardt W. *Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen*, 2. *Der Porenraum der Sedimente*. Springer, Berlin — Heidelberg — Göttingen, 1960. 207 S.
278. Von Engelhardt W. Interstitial solutions and diagenesis. — In: Larsen G. and Chilingar G. V. (editors), *Diagenesis in Sediments*. Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 503—521.
279. Von Engelhardt W., Füchtbauer H., Lemcke K. *Geologische und sedimentpetrographische Untersuchungen im Westteil der ungefalteten Molasse des süddeutschen Alpenvorlandes*. — *Geol. Jahrb., Bein.*, 1953, № 11. 190 S.
280. Von Engelhardt W., Müller G., Kromer H. Dioktaedrischer Chlorit (Sudoit) in Sedimenten des Mittleren Keupers von Plochingen (Württ.). — *Naturwissenschaften*, 1962, № 49, S. 205—206.
281. Von Gaertner H. R., Kroepelin H. *Petrographische und chemische Untersuchungen am Posidunienschiefer Nordwestdeutschlands*. — *Erdöl Kohle*, 1956, № 9/10, S. 588—592, 680—682.

282. Walker C. T. Paleosalinity in Upper Visean Yoredale formation of England (geochemical method for locating porosity). — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 1964, № 48, p. 207—220.
283. Walker C. T., Price N. B. Departure curves for computing palaeosalinity from boron in illites and shales. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1963, № 47, p. 833—841.
284. Walther J. Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft, 1. Bionomie, 2. Die Lebensweise der Meerestiere. Fischer, Jena, 1893. 531 S.
285. Wasmund E. Bitumen, Sapropel und Gytija. — Geol. Fren. Stockholm FØrh., 1930, № 52, s. 315—350.
286. Wasmund E. Die Bildung von anabitimösem Leichenwachs unter Wasser. — Schriften Brennstoff, 1935, № 10, S. 1—70.
287. Weaver C. E. Geologic interpretation of argillaceous sediments, 1. Origin and significance of clay minerals in sedimentary rocks. — Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1958, № 42, p. 254—271.
288. Weber J. N. Palaeoenvironmental significance of carbon isotopic composition of siderite nodules. — J. Sediment. Petrol., 1964a, № 34, p. 814—818.
289. Weber J. N. Palaeoclimatic significance of δ -oxygen-18 time trends observed by oxygen isotopic analysis of freshwater limestones. — Nature, 1964b, № 203, p. 969—970.
290. Weber V. Facies of deposits favourable for the formation of bitumen. — Eclogae Geol. Helv., 1958, № 51, p. 617—622.
291. Wedepohl K. H. Einige Überlegungen zur Geschichte des Meerwassers. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 129—150.
292. Wedepohl K. H. Untersuchung an Kupferschiefer in Nordwestdeutschland. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, № 28, p. 305—364.
293. Weeks L. G. (editor). Habit of oil. — Am. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, Okla, 1958. 1384 p.
294. Wells J. W. Middle Devonian bone beds of Ohio. — Bull. Geol. Soc. Am., 1944, № 55, p. 273—302.
295. Werner H. Über das Calcium/Magnesium-Verhältnis in Torf und Kohle. — Fortschr. Geol. Rheinland Westfalen, 1963, № 10, S. 279—282.
296. Welte D. H. Geochemische Untersuchungen von organischen Substanzen aus oberkarbonischen Tonschiefern mariner und limnischer Facies. — Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh. 1959, p. 84.
297. Whitehouse U. G., Jeffrey L. M., Debbrecht J. D. Differential settling tendencies of clay minerals in saline waters. — In: Proc. Natl. Conf. Clays. Clay Minerals, 7th Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, Publ., 1960, p. 1—79.
298. Whitehouse U. G., McCarter R. S. Diagenetic modification of clay-mineral types in artificial sea water. — In: Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals, 5th Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, Publ., 1958, p. 84—119.
299. Wickmann F. E. Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotopen bei der Inkohlung verändert? — Geochim. Cosmochim. Acta, 1953, № 3, p. 244—252.

300. Winter J. Vulkanogene Bentonitlagen im Oberemium und Eifelium ber Eifel. — Z. Deut. Geol. Ges., 1969, im Druck.

Список дополнительной литературы

301. А лекин О. А. Основы гидрохимии. Л., 1953. 296 с.
302. Безруков П., А., Лисицын А. П. Классификация осадков современных морских водоемов. — «Труды Ин-та океанол. АН СССР», т. 32, 1960, с. 3—14.
303. Берлин Т. С. Методы использования обменной способности глин. — В кн.: Метод. руковод. по петрографо-минералог. изучению глин. М., 1957, с. 316—326.
304. Беус А. А. Геохимия литосферы. М., 1972. 296 с.
305. Бруевич С. В. О солевом составе вод Мирового океана и его изменении во времени. — «Океанология», 1965, т. 5, вып. 2, с. 193—205.
306. Бушинский Г. И. О диагенезе в связи с генезисом огнеупорных глин, осадочных железных руд и бокситов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1956, № 11, с. 3—5.
307. В аляшко М. Г. Геохимия галогенеза. — В кн.: Сб. трудов геол. ф-та МГУ, 1961, с. 211—220.
308. В аляшко М. Г. О постоянстве состава воды Мирового океана. «Вестн. Моск. ун-та», 1963, № 1, с. 18—27.
309. В асоевич Н. Б. Флиш и методика его изучения. Л., 1948. 216 с.
310. Вернадский В. И. История минералов земной коры. Ч. 2. История природных вод. Вып. 1—3. — В кн.: История минералов земн. коры. Т. 4, вып. 2. Л., 1960. 1165 с.
311. Вернадский В. И. Избранные сочинения. Т. 1—5. М. 1954—1960. Т. 1, 696 с.; т. 2, 616 с.; т. 3, 508 с.; т. 4, 624 с.; т. 5, 422 с.
312. Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. — В кн.: Чтения им. В. И. Вернадского. М., 1959, с. 44—49.
313. Виноградов А. П. Образование океанов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 4, с. 3—9.
314. Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., 1967. 215 с.
315. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Эволюция химического состава глин Русской платформы. — «Геохимия», 1956, № 2, с. 3—18.
316. Виноградов А. П., Ронов А. Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. — «Геохимия», 1956, № 6, с. 342—341.
317. Виноградов А. П., Ронов А. Б., Ратынский В. М. Эволюция химического состава карбонатных пород. — В кн.: Совещание по осадочн. породам. М., 1952, с. 104—123.
318. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Л., 1933. 206 с.
319. Гинзбург И. И. Основные вопросы образования кор выветривания и их значение при поисках минеральных месторождений. — «Геология рудных месторождений»; 1963, № 5, с. 21—36.

320. Грамберг И. С. Палеогидрохимия терригенных толщ. Л., 1973. 171 с.
321. Грамберг И. С., Спиро Н. С. Эволюция состава вод Арктического океанического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя. В кн.: Химия земн. коры. Т. 2. М., 1964, с. 479—488.
322. Гуляева Л. А. Содержание хлора в осадочных породах девона. — «Докл. АН СССР», 1951, т. 80, № 6, с. 911—913.
323. Гуляева Л. А. Геохимия терригенных отложений девона Урало-Поволжья. — «Докл. АН СССР», 1953, т. 92, № 5, с. 1019—1021.
324. Гуревич М. С. Роль микроорганизмов в формировании химического состава подземных вод. — «Труды Ин-та микробиологии АН СССР», 1961, вып. 9, с. 86—100.
325. Добровольский В. В. Гипергенез четвертичного периода. М., 1966. 238 с.
326. Затенецкая Н. П. Поровые воды осадочных пород. М. 1974. 158 с.
327. Злочевская Р. И. Связанная вода в глинистых грунтах. М., 1969. 176 с.
328. Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. М., 1966. 279 с.
329. Казаринов В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. Л., 1958. 324 с.
330. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., 1963. 353 с.
331. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Т. 1, 2. М., 1946. Т. 1, 568 с.; т. 2, 375 с.
332. Копелювич А. В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. М., 1965. 312 с.
333. Коржинский Д. С. Теория процессов минералообразования. М., 1962. 24 с.
334. Лисицын А. П. Осадкообразование в южных частях Тихого и Индийского океанов. Международный геологический конгресс. 21 сессия, Доклады советских геологов. Проблема 10. Морская геология, М., 1960, с. 69—87.
335. Логвиненко Н. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л., 1968. 92 с.
336. Лукашев К. И. Очерки по геохимии гипергенеза. Минск, 1963. 446 с.
337. Мессинева М. А. Геологическая деятельность бактерий и ее влияние на геохимические процессы. — «Труды Ин-та микробиологии АН СССР», 1961, вып. 9, с. 12—21.
338. Наливкин Д. В. Учение о фациях. Т. 1, 2. М.-Л., 1955—1956. Т. 1, 534 с.; т. 2, 393 с.
339. Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. М., 1968. 331 с.
340. Полянов Б. Б. Геохимические ландшафты. — В кн.: Географические работы. М., 1952, 400 с.

341. Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород. Ч. 1, 2. Л., 1940. Ч. 1, 476 с.; ч. 2, 319 с.
342. Пушкина З. В. Поровые воды глинистых пород и их изменение по разрезу. М., 1965, с. 160—203.
343. Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. М., 1964, 288 с.
344. Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры и атмосферы. — «Геохимия», 1964, № 8, с. 715—743.
345. Рухин Л. Б. Основы литологии. Изд. 2-е. Л., 1961. 779 с.
346. Сауков А. А. Геохимия. М., 1966. 487 с.
347. Сидоренко А. В. Основные черты минералообразования в пустыне. — В кн.: Вопр. минералогии осадочн. образований. Львов, 1956, с. 516—540.
348. Спиро Н. С. Поглощенный комплекс морских отложений. — В кн.: Сб. статей по геохимии осадочн. пород. Вып. 4, Л., 1969, с. 21—67.
349. Стащук М. Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М., 1968. 208 с.
350. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. 1, 2. 3. М., 1960—1962. Т. 1, 212 с.; т. 2, 574 с.; т. 3, 550 с.
351. Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., 1968. 535 с.
352. Тагеева Н. В., Тихомирова М. М. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. М., 1962. 246 с.
353. Теодорович Г. Н. Осадочные геохимические фации. — «Бюлл. МОИП», 1947. Т. 22, вып. 1, с. 3—24.
354. Ферсман А. Е. Геохимия. Ч. 2. М., 1934. 354 с.
355. Чухаров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., 1955. 682 с.
356. Шishкина О. В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., 1972. 228 с.
357. Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах. — В кн.: Вопр. минералогии осадочн. образований. Львов, 1956, с. 27—38.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	5
Предисловие	8
Глава I. Понятие «фация»	10
Глава II. Предпосылки геохимического фациального анализа	14
Постоянство состава океанов	—
Влияние климата	21
Влияние тектоники	25
Исходный материал осадков	28
Скорость осадконакопления	31
Гранулометрия отложений	33
Влияние биологических факторов	35
Влияние диагенеза, катагенеза и метаморфизма	37
Глава III. Основные вопросы методики исследования и интерпретации геохимических фаций	44
Отбор образцов	46
Предварительная обработка и анализ образцов	50
Оценка фациальной значимости геохимических данных	52
Геологическая оценка геохимического фациального анализа	57
Глава IV. Результаты геохимического фациального анализа	60
Гидрофации	61
Фации солености	62
Окислительно-восстановительные фации	86
Фации температур	95
Литофации и биофации	99
Глава V. Нехимические методы фациального анализа	102
Глава VI. Практическое применение геохимического анализа фаций и его значение для будущих исследований	104
Список литературы	108

Вернер Эрнст

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЦИЙ

Редактор издательства Б. П. Пустынцев. Обложка художника
Т. П. Бондаренко. Технический редактор И. Г. Сидорова.
Корректор Е. Г. Андреев. Сдано в набор 10/V 1976 г.

Подписано в печать 4/IX 1976 г. Формат 60 × 90 1/16.

Бумага тип. № 2. Печ л. 8. Уч.-изд. л. 8,58. Тираж 2700 экз.
Заказ № 963/361. Цена 86 коп.

Издательство «Недра». Ленинградское отделение. 193171, Ленинград,
С-171, ул. Фарфоровская, 12. Ленинградская типография № 6 Союз-
полиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

196006, Ленинград, Московский пр., 91.

1960

86 коп.

9

1

НЕДРА