

УДК 551

ДИАГЕНЕТИЧЕСКАЯ МИГРАЦИЯ СУЛЬФИДОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ОБСТАНОВОК СЕДИМЕНТАЦИИ

© 2010 г. Ю. О. Гаврилов

Геологический институт РАН
119017 Москва, Пыжевский пер., 7;

E-mail: gavrilov@ginras.ru

Поступила в редакцию 21.08.2009 г.

Рассматривается явление миграции и концентрации сульфидов на границах литологически и геохимически различных слоев. Обсуждаются возможные механизмы миграции сульфидного вещества в диагенезе — гравитационный, диффузионный, элизионный, электрогеохимический. Приводятся данные, поясняющие причину локализации сульфидных минералов на границе восстановленных и окисленных осадков. Рассмотрены примеры стратиформных концентраций сульфидов, как рудных, так и сравнительно слабых, но важных для понимания условий формирования некоторых геохимических аномалий. Обосновывается связь процессов диагенетической миграции сульфидов с образованием Iг-аномалий.

Резкие границы между отложениями, различными по литологической и геохимической характеристикам, часто являются теми уровнями, на которых в диагенезе происходит концентрация различных компонентов осадков — карбонатных, сульфидных, кремневых, редокс-чувствительных элементов и некоторых других. По своей сути эти границы являются геохимическими барьерами, которые образуются при существенных изменениях режима осадконакопления. Вопросы взаимодействия литологически и геохимически различных отложений в диагенезе и разные аспекты диагенетической миграции вещества рассматривались Н.М. Страховым при разработке им теории диагенеза [Страхов, 1953, 1959, 1962]. Разнообразные проявления миграции диагенетических компонентов осадков описаны также в работах [Зарицкий, 1971; Гаврилов, 1977, 1982; Тимофеева, 1959; Волков, Остроумов, 1957; Кизильштейн, 2007; Berner, 1969 и др.]. Причем масштаб миграции вещества бывал весьма значительным, в результате чего могли формироваться крупные скопления карбонатов железа, марганца, разнообразных сульфидов, вплоть до рудных концентраций.

В настоящем сообщении рассмотрены вопросы диагенетической миграции сульфидного вещества и возникающие при этом концентрации сульфидов разного масштаба — как рудные образования, так и относительно слабые проявления этого процесса, но имеющие важное значение для интерпретации некоторых геологических событий прошлого.

СВИДЕТЕЛЬСТВА ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ СУЛЬФИДНОГО ВЕЩЕСТВА

Явление диагенетической миграции сульфидного вещества известно довольно давно. Еще А.Е. Ферсманом в 1915 г. в отложениях Подмосковского угольного бассейна в кварцевых песчаниках, переслаивающихся с глинами и углями, были описаны крупные сульфидные (пиритовые) конкреции, вес которых достигал 725 кг [Ферсман, 1952].

П.В. Зарицкий [1962, 1971] образование многочисленных конкреций FeS_2 в зоне контакта угля и отложений смежных пластов, а также сплошной цементации песчаных линз и прослоев в угледисульфидом железа (Днепропетровский буровой угольный бассейн) связывал с явлением подтока сульфида железа из торфяников в терригенные осадки. Рассмотрение морфологии и условий залегания сульфидов железа в аргиллитах угленосных отложений Донбасса позволило прийти к выводу о подвижности сульфидного вещества в слабоконсолидированном осадке на стадии раннего диагенеза [Кизильштейн, Наставкин, 2003].

Н.М. Страхов [1962], рассматривая вопросы диагенетической миграции вещества в осадках, в качестве одного из наиболее впечатляющих примеров проявления миграции сульфидов приводил данные о сульфидном пласте, залегающем в основании толщи нижнеордовикских углеродистых сланцев Прибалтики, получивших по многочисленным отпечаткам граптолитов рода *Duccionema* название “диктионемовых”. Протягивается сульфидный пласт почти на 150 км, хотя и не является непрерывным.

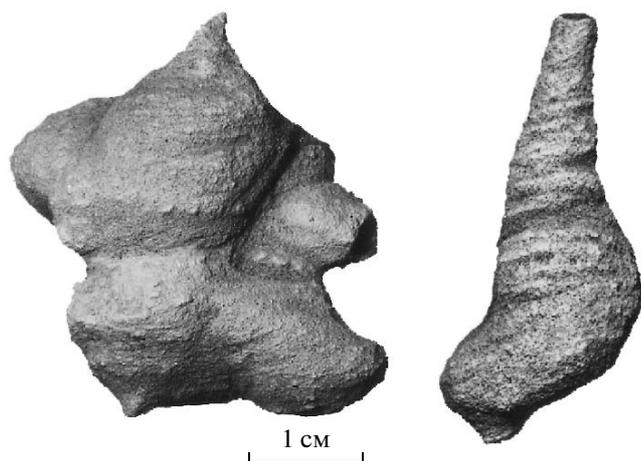


Рис. 1. Каплевидные пиритовые стяжения из верхней части пласта песчаника, залегающего под обогащенными ОВ глинистыми отложениями; средний миоцен (чокрак), разрез р. Элистанжи, Чечня, Северо-Восточный Кавказ [Гаврилов, 1982].

Нами следы миграции сульфидного вещества также многократно отмечались в мезозойских и кайнозойских толщах Большого Кавказа и Русской плиты. В частности, в среднемиоценовых отложениях Восточного Предкавказья приходилось неоднократно наблюдать [Гаврилов, 1982] каплевидные стяжения (рис. 1), залегающие в верхних приконтактных частях пластов кварцевых песчаников, в которых практически отсутствовало ОВ; в то же время, в перекрывавших эти пласты глинистых отложениях содержания $S_{орг}$ достигали нескольких %. Достаточно очевидно, что сульфидный материал (скорее всего в виде гидротроилита) образовывался в восстановительной обстановке обогащенных ОВ глинистых осадков и в дальнейшем мигрировал в подстилающие песчаные отложения, где локализовался в виде стяжений. Если в песчаниках залегал глинистый слой, он служил препятствием для миграции сульфидов, и пиритовые стяжения концентрировались на его поверхности. Отмечалось также, что в среднемиоценовых обогащенных ОВ глинистых отложениях сульфидные конкреции могли отсутствовать, но залегающие в них линзовидные прослои песчано-алевритового материала оказывались сцементированными пиритовой массой (эффект, сходный с описанным П.В. Зарицким). Аналогичная картина наблюдалась нами в разрезе углеродистых отложений, накопившихся на Русской плите во время раннеаптского аноксического события (ОАЕ 1а), — выделения сульфидных минералов оказывались приуроченными к тонким песчано-алевритовым прослоям [Гаврилов и др., 2002], во вмещающих их глинистых отложениях они практически отсутствовали.

Явление миграции сульфидной субстанции в диагенезе отмечается также и в четвертичных осадках современных морей.

Еще А.Д. Архангельский [1934] отмечал, что в Черном море из обогащенных ОВ древнечерноморских отложений в подстилающие их новоэвксинские слои с очень низким содержанием ОВ происходила диффузия сероводорода и миграция коллоидного моносульфида — гидротроилита. Диффундировавший H_2S реагировал с находившимся в иловых водах Fe^{2+} , образуя дополнительные порции гидротроилита. В результате этих процессов в верхах новоэвксинских отложений возник гидротроилитовый слой, как бы “подвешенный” к пласту древнечерноморских осадков [Архангельский, 1934; Страхов, 1963, 1976 и др.]. В дальнейшем вопросы, связанные с формированием сульфидного горизонта в новоэвксинских отложениях Черного моря, обсуждались в работах [Jørgensen et al., 2004; Neretin et al., 2004 и др.].

Образование обогащенных пиритом прослоев в четвертичных осадках (протосапропелях) Восточного Средиземноморья, подстилающих сапропелевые горизонты, рассматривалось неоднократно [Passier et al., 1996, 1997, 1999 и др.]. Для объяснения условий формирования пирита исследователи привлекали механизм диффузии H_2S из сапропеля в протосапропели и реакцией его с железом осадков (т.е. механизм, аналогичный тому, который предлагал А.Д. Архангельский). Однако и в этом случае нельзя исключать возможность участия в образовании пиритового прослоя мигрировавшего из сапропелевых осадков некоторого количества гелеобразного гидротроилита.

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ СКОПЛЕНИЙ НА ГРАНИЦАХ ЛИТОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД

Целесообразно рассмотреть условия формирования в раннем диагенезе сульфидных скоплений на границе литологически различных сред на примере конкретного сульфидного горизонта, залегающего в основании ордовикских диктионемовых сланцев Прибалтики.

Нам представляется, что интересен не только сам факт существования такого горизонта, но и некоторые детали его строения, поэтому подробнее остановимся на его характеристике. Нам представилась возможность наблюдать этот горизонт в обнажениях береговых обрывов в районе г. Палдиски (Эстония) и в образцах ядра вскрывших его многочисленных скважин.

Обогащенные органическим веществом (ОВ) диктионемовые сланцы, мощность толщи которых несколько (4–5) м (рис. 2), темно-коричневые, представлены преимущественно хорошо сортированным тонкоотмученным глинистым



Рис. 2. Обогащенные ОБ диктионемовые глинистые сланцы, залегающие в толще песчаников; береговые обнажения Балтийского моря в районе г. Палдиски, Эстония.

1 — оболочные песчаники, 2 — диктионемовые глинистые сланцы, 3 — глауконитовые песчаники. Стрелками отмечено положение нижнего и верхнего сульфидных пластов. Здесь и далее фото автора.

материалом. В некоторых разрезах появляется алевритовая примесь, образующая тонкие, обычно линзовидные прослойки. Для сланцев характерна очень тонкая листоватость, особенно отчетливо проявляющаяся при их выветривании. Следы биотурбации в сланцах отсутствуют, в то время как в подстилающих и перекрывающих отложениях они встречаются в большом количестве; каких-либо остатков бентосной фауны также не обнаружено. Следует заметить, что, несмотря на высокую степень обогащения этих отложений ОБ, аутигенные минералы (в частности, сульфиды) встречаются в них крайне редко.

Диктионемовые сланцы по резкой границе налегают на толщу крупнозернистых песчаников, содержащих раковины брахиопод рода *Obolus*, из-за чего они получили название “оболочных”. В песчаниках на некоторых уровнях прослеживается однонаправленная косая слоистость (рис. 3).

Под самым контактом с диктионемовыми сланцами залегает слой песчаника толщиной до 10–15 см, сцементированный сульфидными минералами (см. рис. 3, 4, 5), преимущественно пиритом. По сравнению с нижележащими относительно рыхлыми песчаниками этот пласт очень плотный, раскалывается с трудом. Ниже в песчаниках встречаются довольно многочисленные стяжения (~1 см в диаметре) сульфидных минералов, в настоящее время в основном окислившись до гидроксидов железа. По мере удаления от контакта этих вкраплений становится все меньше и примерно через 1 метр они исчезают (см. рис. 4).

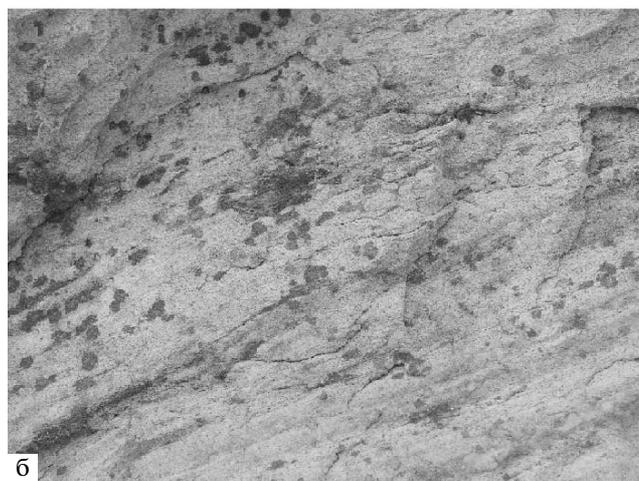
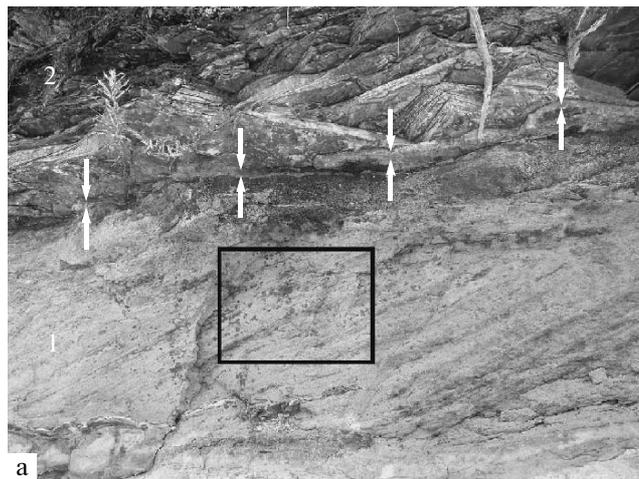


Рис. 3. Отложения в зоне контакта оболочных песчаников и диктионемовых сланцев.

а — контакт оболочных песчаников (1) и диктионемовых сланцев (2), стрелками показан сульфидный пласт; б — сульфидные стяжения в косослоистых песчаниках в приконтактной зоне с глинистыми сланцами. Положение рис. 3б на рис. 3а показано прямоугольником.

На поверхности сцементированного сульфидами песчаного пласта местами залегает линзовидный слой (1–2 см) чистого пирита с бугристой поверхностью (см. рис. 4б).

По всем литолого-геохимическим параметрам, присущим оболочным песчаникам, в них вследствие практически полного отсутствия ОБ сколько-нибудь широко развитое сульфидообразование было невозможным, в то время как в диктионемовых сланцах существовали все необходимые для этого условия. Таким образом, в этом разрезе, как впрочем и в отложениях других возрастов, наблюдается казалось бы странная картина: в глинистых, тонкоотмученных осадках, обогащенных ОБ, в которых присутствовали HS^- , Fe^{2+} , гелеобразный гидротроилит, пиритовые

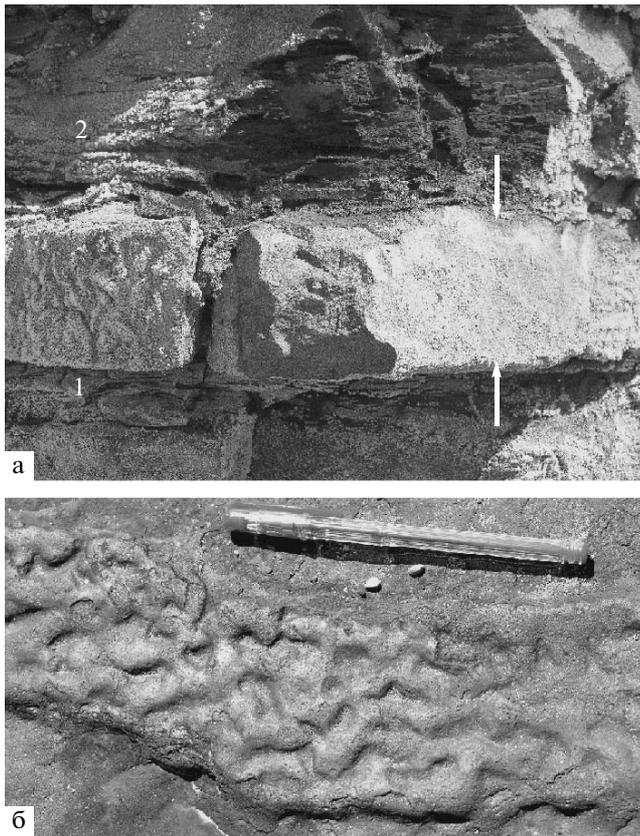


Рис. 4. Сульфидный пласт на границе песчаников и глинистых сланцев.

а – сульфидный пласт (10–12 см, показан стрелками), залегающий между оболочными песчаниками (1) и диктионемовыми сланцами (2); б – слой в кровле сульфидного пласта (вид сверху) со следами диагенетического перераспределения сульфидного (гелевидного) вещества (толщина слоя со следами перераспределения ~1.5 см).

конкреции, как правило, отсутствуют, в то время как в смежных с ними песчаных породах, не содержащих сколько-нибудь ощутимых количеств $S_{орг}$, пиритовые конкреции встречаются довольно часто.

Н.М. Страхов [1962] интерпретировал образование этого сульфидного пласта как результат миграции гелеобразной сульфидной массы (гидротроилита) из углеродистых отложений, где она сформировалась под действием гравитационных сил, при этом в основной в приконтактной части песчаников образовывался сульфидный цемент.

В целом, предложенный Н.М. Страховым механизм миграции сульфидного вещества вполне убедителен. В современных морских осадках в настоящее время обнаружены: дисульфид железа – пирит, кристаллические моносulfиды – макинавит и грейгит (мельниковит), а также аморфный моносulfид железа – гидротроилит. По-

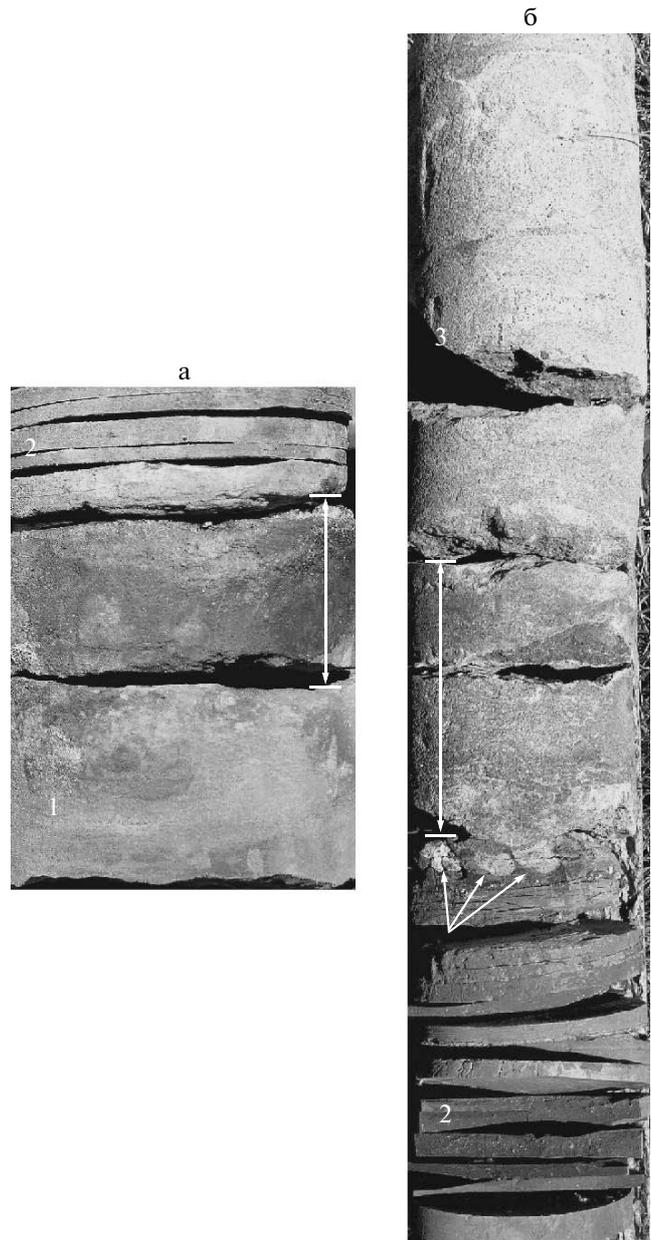


Рис. 5. Сульфидные прослои на нижнем и верхнем контактах диктионемовых сланцев с подстилающими и перекрывающими песчаниками в керне скважин.

а – сульфидный пласт на контакте оболочных песчаников (1) и диктионемовых сланцев (2), диаметр керна ~ 20 см; б – слой с сульфидной минерализацией в подошве глауконитовых песчаников (3), диаметр керна ~ 10 см. Тройной стрелкой показаны следы биотурбации в кровельном слое сланцев.

следний способен в диагенезе мигрировать, перемещаться из одних частей осадка в другие.

Однако в связи с проблемой диагенетической миграции вещества существует ряд вопросов, которые требуют обсуждения.

Во-первых, был ли гравитационный фактор единственным механизмом миграции сульфидного вещества или компонентов, которые его образуют, с последующим образованием дисульфида железа? Во-вторых, почему гидротроилит, образуясь в углеродистых осадках и мигрируя в осадки с окислительными условиями, здесь локализовался и формировал пиритовую минерализацию?

Реальность существования гравитационной миграции сульфидного вещества неоднократно отмечалась исследователями в отложениях различного вещественного состава: терригенных, карбонатных, кремнистых. Нам представляется, что это был основной по масштабам способ миграции сульфидного вещества. Вместе с тем, вполне реальным мог быть диффузионный подток из обогащенных ОВ осадков в смежные слои HS^- , Fe^{2+} , где они могли участвовать в формировании пирита. Следует также иметь в виду, что обогащенные ОВ глинистые осадки в диагенезе интенсивно уплотнялись. Оценка степени уплотнения осадков такого типа показывает, что сокращение их первоначальной мощности могло достигать 5 и более раз [Гаврилов, 1977, 1982]. Уплотнение сопровождалось отжатием иловых вод с содержащимися в них веществами — продуктами раннего диагенеза. Вместе с отжимающимися водами HS^- , Fe^{2+} могли мигрировать в смежные слои — как подстилающие, так и перекрывающие. Таким образом, гравитационный фактор, диффузия и элизионные процессы могли обуславливать миграцию сульфидного вещества или его компонентов из материнских отложений в соседние, в которых их образование было практически невозможно. Причем, если гравитационный фактор обуславливал миграцию вниз, то оба других фактора как вниз, так и вверх.

Следует упомянуть еще об одном факторе — электрогеохимическом, способном влиять на миграцию вещества в литогенезе [Хайретдинов, 1982, Хайретдинов и др., 1997 и др.]. Основой электрогеохимических процессов, происходящих в литогенезе, является взаимодействие двух различающихся зарядом масс. Так, по одну сторону плоскости, разграничивающей генетически различные отложения, могут находиться относительно положительно заряженные массы (окисленные, с высоким окислительным потенциалом), а по другую — относительно отрицательно заряженные (восстановленные осадки, с низким окислительным потенциалом). В таком случае на границе осадочных слоев возникает разность электрических потенциалов, что может оказывать существенное воздействие на миграцию диагенетических компонентов осадков.

Каков основной механизм миграции сульфидов — гравитационное перемещение, диффузия, перенос с отжимавшимися иловыми водами или

электрогеохимический фактор — точно не установлено. Скорее всего, была комбинация разных механизмов, хотя степень их участия в этом процессе была, видимо, существенно различной. С нашей точки зрения, бесспорно, имело место гравитационное перемещение, участие других процессов проявлялось в большей или меньшей мере.

Как видим, существует несколько механизмов, способных влиять на миграцию веществ, образующихся в раннем диагенезе. Но почему сульфидная субстанция (гидротроилит и др.), образуясь в углеродистых осадках и мигрируя в осадки с окислительными условиями, локализовалась в них и формировала пиритовую минерализацию?

Рассматривая вопросы образования диагенетических сульфидов в морских осадках А.Г. Розанов и А.А. Морозов [Розанов, Морозов, 1983; Морозов, 1984, 1994а, 1994б и др.] отмечали, что в связи с тем, что S пирита является более окисленной формой (степень окисления I), чем сульфидная (степень окисления II), в процессах образования пирита должны участвовать либо полисульфидная сера (S_n^{2-}), либо окислитель, осуществляющий реакцию: $2\text{S}^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}_2^{2-}$. Такими окислителями в природных осадках могут быть трехвалентное железо, кислород и элементная сера. Для нас важно подчеркнуть решающую роль кислорода для перехода подвижного гелеобразного моносульфида в дисульфид (пирит). Учитывая это обстоятельство, становятся понятными причины появления сульфидной минерализации в некоторых случаях в древних отложениях, казавшиеся ранее труднообъяснимыми.

В случае образования сульфидной минерализации в ордовикских отложениях Прибалтики сценарий развития процессов представляется нам следующим.

После некоторого перерыва, следовавшего за накоплением “оболовых”, преимущественно кварцевых песчаников, формирование которых происходило в окислительных условиях, началась быстрая трансгрессия, на фоне которой накапливались интенсивно обогащенные ОВ осадки, при этом установилась ярко выраженная восстановительная обстановка. Соответственно между геохимически резко различными отложениями возникла граница, на которой происходил существенный перепад значений Eh, pH, а также концентраций диагенетических компонентов иловых вод.

Вследствие гравитационного, а также других факторов, о которых говорилось выше (диффузионные, элизионные, электрохимические), происходила миграция образованных в диагенезе подвижных компонентов осадков и их концентрация на границе разнородных сред — обогащенных ОВ глинистых и песчаных слоев. Большая часть

сульфидов высаживалась на самой границе песчаных и глинистых отложений, образуя пиритовый цемент в приконтактовой части песчаников.

Иловые воды глинистых осадков, содержащие растворенное ОВ, вследствие уплотнения и диффузионных процессов проникали в смежные песчаные слои, что приводило к изменению окислительных условий на слабовосстановительные. Очевидно, это обстоятельство способствовало тому, что на начальной стадии процесса миграции часть сульфидного материала, минуя приконтактовый слой, поступала в более глубокие слои песчаниковой толщи, но, как правило, на расстояние не превышавшее примерно один метр. Здесь оно образовывало отдельные (до 1–2 см) сульфидные конкреции. В дальнейшем цементация пограничного слоя песчаника постепенно привела к тому, что он потерял проницаемость и возник очень плотный монолитный пласт. Продолжавшие поступать из углеродистых осадков новые порции сульфидного геля не могли его преодолеть, и этот гель растекаясь по поверхности сцементированного пиритом песчаника, формировал сульфидный слой (1–2 см) без примеси песчаного материала, с характерной бугорчатой поверхностью (см. рис. 4б).

В пользу реальности миграции сульфидов из углеродистых глинистых отложений говорит также следующее. Как отмечалось выше, сульфидные стяжения в глинистой толще крайне редки. Однако в разрезах, где в глинистых отложениях присутствуют очень тонкие (первые миллиметры) алевритовые линзочки и прослои, они обогащены сульфидным веществом в виде цепочек линзовидных пиритовых конкреций. Очень важно подчеркнуть, что в этих разрезах существенно сокращается мощность зоны сульфидной цементации подстилающих песчаников или она практически отсутствует. То есть в этом случае сульфидный материал не уходил из глинистых отложений, а локализовался в них. Таким образом, сульфидогенерирующая толща становилась и сульфидоносной.

Еще одной чрезвычайно интересной особенностью распределения выделений сульфидов в этих толщах является появление местами (в разрезах некоторых скважин) зоны сульфидной минерализации в базальном слое перекрывающих диктионемовые сланцы глауконитовых песчаников (см. рис. 2 и 5). Толщина слоя по сравнению с сульфидным горизонтом в основании диктионемовых сланцев меньше (первые сантиметры), пиритовая цементация не сплошная, порода относительно рыхлая. Если бы между этапами накопления углеродистых осадков и перекрывающих их песчаников не было перерыва, то образование этого слоя сульфидной минерализации было бы легко объяснимо, т.к. взаимодействие геохимически различных слоев могло протекать весьма ак-

тивно (за исключением гравитационного фактора). Однако между временем накопления диктионемовых сланцев и глауконитовых песчаников существовал перерыв в осадконакоплении. То обстоятельство, что зона сульфидной минерализации сверху непосредственно примыкает к сланцам, а иногда даже в них проникает, по-видимому, может рассматриваться как свидетельство того, что и в этом случае источником сульфидов являлись углеродистые осадки. Достаточно очевидно, что гравитационный фактор, который в образовании сульфидного слоя под диктионемовыми сланцами играл ведущую роль, в этом случае не работал. Таким образом, следует связывать образование верхней зоны сульфидной минерализации с другими факторами, которые, как отмечалось выше, могли влиять на миграцию вещества (элизионные, диффузионные процессы, электрогеохимический фактор).

Следует, видимо, также признать, что в литологически монотонных глинистых осадках, существенно обогащенных ОВ, сульфидная субстанция (по крайней мере, частично в виде гидротроилита) могла существовать в миграционноспособном виде достаточно длительное время. Здесь нужно подчеркнуть, что важным для этого условием была монотонность глинистых осадков, отсутствие в них прослоев песчаников, по которым иловые воды могли бы удаляться из внутренних частей углеродистой толщи или, напротив, служить путями проникновения сюда иных по геохимическим характеристикам растворов. По видимому, довольно длительное время толща диктионемовых сланцев представляла собой в основном закрытую систему, в которой физико-химические условия диагенеза были как бы “законсервированы”. Этому способствовало то, что краевые части глинистого горизонта были в гораздо большей степени уплотнены, чем его центральные части — явление типичное для разрезов чередования глинистых и песчаных отложений [Magaga, 1974, 1978 и др.], а соответственно проникновение в центральные части глинистого горизонта кислорода и других веществ из смежных слоев было существенно затруднено.

Во время перерыва в осадконакоплении, последовавшего за образованием толщи диктионемовых сланцев, их кровельная часть (поверхность горизонта), по всей видимости, экспонировалась в кислородсодержащей среде, прежде чем начала перекрываться осадками следующего этапа седиментации. Соответственно верхние слои этой толщи должны были подвергнуться процессам окисления. Однако во время последовавшей за этим трансгрессии верхние слои диктионемовой толщи были размыты, и глауконитовые песчаники отлагались на сравнительно “свежие”, в минимальной степени окисленные осадки, в которых содержалось реакционноспособное ОВ и миграционноспособное сульфидное вещество. Соот-

ветственно, возникли благоприятные условия для формирования сульфидной минерализации в подошвенной части слоя песчаников, перекрывающих углеродистые сланцы.

Реальность предлагаемой схемы образования верхнего сульфидного слоя подтверждается изучением меловых черных сланцев на поднятии Демерара (Demerara rise) в Атлантическом океане [Arndt et al., 2006]. Из приведенных в этой работе данных следует, что геохимическая активность обогащенных ОВ отложений может сохраняться в течение весьма длительного времени (десятки млн лет) после их образования.

Таким образом, резюмируя изложенное выше, отметим следующие важные особенности условий формирования сульфидов в ордовикских отложениях Прибалтики. Накопление обогащенных ОВ глинистых отложений сопровождалось возникновением в осадках резко отрицательных значений Eh. В то же время в подстилающих и перекрывающих их песчаных отложениях, которые почти не содержали ОВ, процессы диагенеза протекали в условиях положительных значений Eh. Существенные геохимические различия диагенетических обстановок создали предпосылки для образования резких геохимических границ в зонах контакта глинистых и песчаных отложений. Интенсивное формирование в глинистых отложениях сульфидной субстанции (телеобразный гидротроилит, сульфид-ион и т.д.) сопровождалось ее миграцией в смежные песчаные слои и образованием на границе геохимически разнородных осадков обогащенных пиритом слоев. Миграцию сульфидов могли обуславливать гравитационный (для нижнего сульфидного пласта), диффузионный, элизионный, электрохимический факторы, вклад которых в этот процесс мог быть существенно различным. Важную роль в локализации сульфидов на границе сред с существенно разными значениями Eh играло то обстоятельство, что S пирита (дисульфида) является более окисленной формой, чем S гидротроилита (моносульфида), т.е. для образования пирита (уже немиграционноспособного) требовался окислитель (кислород), которого в песчаных отложениях было в избытке.

ПРОЯВЛЕНИЯ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ СУЛЬФИДОВ В ОТЛОЖЕНИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ФАЦИАЛЬНЫХ ОБСТАНОВОК

Приведем некоторые примеры локализации сульфидных образований в литологически различных отложениях, образование которых также можно связывать с диагенетической миграцией сульфидного вещества.

Сульфидные горизонты в нижнепалеозойских отложениях Китая. Иногда процесс миграции сульфидов приобретает значительный масштаб — больший, чем в диктионемовых сланцах Прибалтики. Так, на территории Южного Китая и Кореи

на огромной территории (более тысячи километров) развит горизонт черных сланцев нижнекембрийского возраста [Созинов, 2008; Coveneu et al., 1992; Fan et al., 1973, 1984, 1992; Jiang et al., 2007 и др.]. В основании этого горизонта залегает сульфидный пласт толщиной в первые дециметры, протягивающийся на многие сотни километров. Для этого пласта характерны уникально высокие концентрации таких элементов, как Mo, Ni, Se, As, Ag, Au, Hg, элементы платиновой группы и др. Под сульфидным пластом часто прослеживается линзовидный слой с желваками фосфоритов, условия залегания которых говорят в пользу их перемиыва. В других местах он налегает на докембрийские кристаллические сланцы, существенно выветрелые в своей верхней части. В целом геохимическая обстановка во время формирования сульфидного пласта была схожей с ситуацией, характерной для Прибалтийских углеродистых отложений. Причем данные по изотопии осмия свидетельствуют об обогащении сульфидов рением и металлами платиновой группы на стадии диагенеза осадков в раннем докембрии [Hogan et al., 1994].

В некоторых работах образование этого сульфидного пласта связывают с гидротермальной деятельностью [Созинов, 2008 и др.], однако диагенетический механизм его образования представляется нам более предпочтительным. Примеры залегания рудных сульфидных пластов под углеродистыми отложениями (реже над ними) можно было бы умножить (углеродистые толщи и рудопроявления в Канаде [Hulbert et al., 1992 и др.], Африке и др.).

Бентонитовые прослои в эоценовых толщах юга России. В палеогеновых (преимущественно эоценовых) отложениях Северного Кавказа, в частности, его восточной части, на некоторых интервалах прослеживаются довольно многочисленные бентонитовые прослои, толщиной от нескольких сантиметров до первых дециметров, образовавшиеся по пепловым продуктам извержений. Причем бентониты, залегающие в отложениях нормально аэрируемых палеобассейнов, сложены светло-серой с желтоватым оттенком глинистой породой смектитового состава, однородной, без следов диагенетической аутигенной минерализации. Иной облик имеют бентонитовые прослои, залегающие в отложениях аноксидных бассейнов, — майкопского (олигоцен—ранний миоцен) и особенно кумского (бартон). Окраска бентонитовых прослоев кумской свиты приобретает темно-серый цвет, но их главной характерной чертой является насыщенность пиритовыми конкрециями, которые во вмещающих глинисто-карбонатных отложениях практически отсутствуют. Как нам представляется, приуроченность пиритовых конкреций к бентонитам этой толщи связана с тем, что пепловый материал после переноса в атмосфере-

ре содержал значительное количество кислорода (в разных формах – сорбированной, в составе оксидов), поэтому, когда он попадал на дно аноксидного бассейна, возникал прослой, содержащий на стадии диагенеза кислород, тогда как вмещающие его осадки характеризовались резко восстановительными обстановками. Соответственно, сульфидные компоненты, образывавшиеся в обогащенных ОВ фоновых кумских осадках, имели возможность мигрировать, подтягиваться к тепловым прослоям и здесь в присутствии некоторого количества кислорода формировать многочисленные пиритовые стяжения. Причем их количество иногда бывает столь велико, что прослой приобретает облик “рудного” горизонта. Аналогичное явление нам приходилось наблюдать и в бентонитовых прослоях из нижнеолигоценых отложений майкопского аноксидного бассейна (разрез р. Белой, Адыгея и др.).

Сульфидные горизонты в отложениях майкопской серии. Сходный механизм миграции и локализации сульфидов, очевидно, был ответствен и за формирование рудоносных горизонтов иного типа. Известно, что в отложениях аноксидного майкопского бассейна (олигоцен–ранний миоцен) залегают горизонты костных брекчий с приуроченной к ним обильной сульфидной минерализацией [Столяров, Ивлева, 1989, 1991, 2004; Столяров, Коченов, 1995; Коченов, Столяров, 1996 и др.]. Образование этих горизонтов, с нашей точки зрения, можно трактовать следующим образом. Горизонты костных брекчий являются результатом размыва ранее накопившихся отложений, которые в майкопском бассейне были отчетливо восстановленными. В настоящее время довольно трудно оценить, в результате каких процессов происходили эти размывы – за счет возникновения временных придонных течений, за счет аномально сильных штормов, перемещавших осадки, накопившиеся гораздо ниже фонового базиса волновой эрозии, за счет сброса в водоем с суши вод мощных паводков, турбидитовых потоков, в результате землетрясений или иных явлений, но во всех случаях они возникали вследствие резкого усиления гидродинамической активности в той или иной части бассейна. Причем во всех этих случаях в движение приводились массы воды, характеризовавшиеся достаточно высоким содержанием кислорода, которые перемешивались с аноксическими водами бассейна и существенно ослабляли существовавший в них дефицит кислорода. Поэтому в горизонтах костных брекчий обломки костей и заполняющий пространство между ними терригенный материал накопились в более окислительных (или слабовосстановительных) обстановках и содержали кислород в том или ином виде (свободный, сорбированный, в составе гидроксидов и т.д.). Кроме того, пока костная брекчия находилась на по-

верхности дна, костные фосфатные остатки сорбировали из наддонных вод многие элементы, находящиеся с фосфором в родстве (уран, РЗЭ, скандий и др.). В дальнейшем – после ослабления гидродинамики этой части бассейна – продолжилось накопление терригенных, в основном глинистых осадков с ярко выраженными восстановительными обстановками. В результате образовалась толща, в которой внутри восстановленных илов существовал горизонт с гораздо более высокими значениями Eh, чем во вмещающих его отложениях. Соответственно, процессы сульфидообразования, протекавшие в восстановленных илах, сопровождались миграцией сульфидов в направлении горизонтов костных брекчий, где происходила их фиксация и переход в неподвижную пиритовую форму (как это происходило в описанных выше случаях). Минерализация брекчий, начавшаяся еще на стадии размыва осадков, в диагенезе существенно усилилась, т.е. она, видимо, носила многостадийный комплексный характер.

Следует заметить, что признаки диагенетической миграции сульфидов широко распространены в природе и часто отмечаются при геологических исследованиях. При изучении меловых отложений Дагестана нам довольно часто приходилось наблюдать приуроченность пиритовых конкреций к прослоям белых известняков, залегающих в обогащенных ОВ темно-серых (иногда почти черных) мергелях (рис. 6). Достаточно очевидно, что сульфидное вещество формировалось в восстановительных обстановках углеродистых глинисто-карбонатных осадков, однако локализация этого вещества в виде пиритовых конкреций происходила в известняках, почти не содержащих ОВ.

Количество мобилизуемых из углеродистых осадков сульфидов, помимо геохимических характеристик отложений, зависит также и от мощности углеродистых отложений. При мобилизации сульфидного вещества из достаточно мощных (по крайней мере несколько метров) горизонтов углеродистых осадков может возникнуть более или менее непрерывный сульфидный пласт; при небольшой мощности обогащенных ОВ отложений (менее 1 м) сульфидного вещества мобилизуется соответственно меньше, но тем не менее тонкий слой, обогащенный сульфидами, может образоваться. При изучении сеноманских карбонатных отложений Дагестана нами был отмечен такого рода прослой темных глинистых мергелей (не более 15 см), нижняя граница которого отчетливая, резкая, в то время как верхняя – нерезкая, постепенная. В основании глинистого прослоя залегает слой, обогащенный сульфидами, толщиной около 0.5 см (см. рис. 6г). Образование этого слоя представляет собой своего рода миниатюрную модель гораздо более масштабных процессов, рассмотренных выше.

ИРИДИЕВЫЕ АНОМАЛИИ НА ГРАНИЦАХ ГЕОХИМИЧЕСКИ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДКОВ

Из изложенных выше многочисленных данных следует, что в случаях контакта высокоуглеродистых отложений с пластами пород, в которых содержание ОВ низкое или оно вовсе отсутствует, т.е. при соседстве отложений резко различных по геохимическим (и электрогеохимическим) параметрам, явление миграции сульфидов может осуществляться весьма активно. Естественно возникает вопрос — каков должен быть диапазон этих различий, чтобы процесс начал реализовываться? Анализ литолого-геохимических особенностей осадочных толщ, где обнаружены некоторые геохимические аномалии позволяет считать, что они могли сформироваться на контакте восстановленных и окисленных осадков, но без интенсивного обогащения отложений ОВ. Рассмотрим наиболее известные примеры такого рода аномалий.

Одним из следствий диагенетической миграции сульфидов и накопления их на границе геохимически и литологически различных отложений, по нашему мнению, могут быть геохимические аномалии, известные под названием иридиевых (Ir). Их образование нередко связывается с импактными событиями, которые, по мнению сторонников этой гипотезы, повлекли за собой резкие изменения биоты на Земле. Как и рассмотренные выше примеры сульфидной минерализации, иридиевые аномалии обычно приурочены к границе восстановленных глинистых (иногда мергелистых) и карбонатных, накопившихся в окислительной среде отложений (в некоторых случаях окисленных во время перерыва в осадконакоплении), т.е. к границе осадков, формировавшихся в разных окислительно-восстановительных условиях. Иногда они встречаются на контакте отложений иного состава, в том числе кремнистых и карбонатных, угольных пластов и песчаников и т.д. Причем в большинстве случаев иридиевые аномалии бывают приурочены к тонким прослоям, содержащим выделения сульфидов или продуктов их окисления — гидроксидов железа, что обуславливает красновато-рыжеватую окраску этих слоев.

Существует огромное количество работ, посвященных иридиевым аномалиям, установленным в отложениях разного возраста — от фанерозоя до докембрия [Алексеев и др., 1988; Захаров и др., 1993; Alvarez et al., 1980, 1982; Christensen et al., 1973; Dupuis et al., 2001; Hurley, Van der Voo, 1990; Love et al., 1989; Olsen et al., 2002; Orth et al., 1986, 1988; Playford et al., 1984; Preisinger et al., 1986; Rocchia et al., 1990; Schmitz, Asaro, 1996; Schmitz et al., 1997; Wang et al., 1991, 1993a, 1993b и многие другие].

Иридиевые аномалии различаются по степени концентрации иридия и других элементов, по набору элементов, характеризующих конкретную

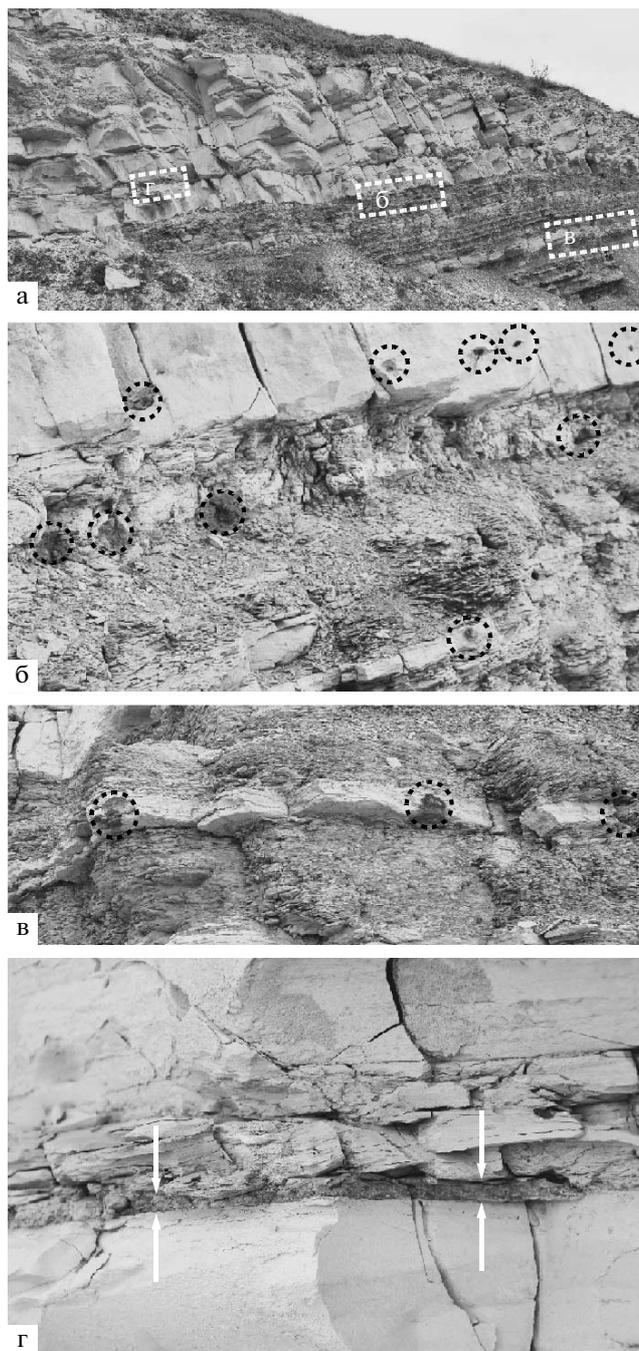


Рис. 6. Сульфидные конкреции в прослоях известняков, переслаивающихся с обогащенными ОВ глинистыми отложениями.

а — общий вид верхней части альбских и основания сеноманских отложений, Левашинский район Дагестана. Прямоугольниками с буквами показаны участки обнажения, изображенные на фото б, в, г; б, в — сульфидные конкреции в пластах известняков (конкреции в кружочках), г — тонкий прослой (0.5 см), обогащенный гидроксидами железа — продуктами окисления сульфидов, на контакте слоя глинистых мергелей (~15 см) и пласта известняка.

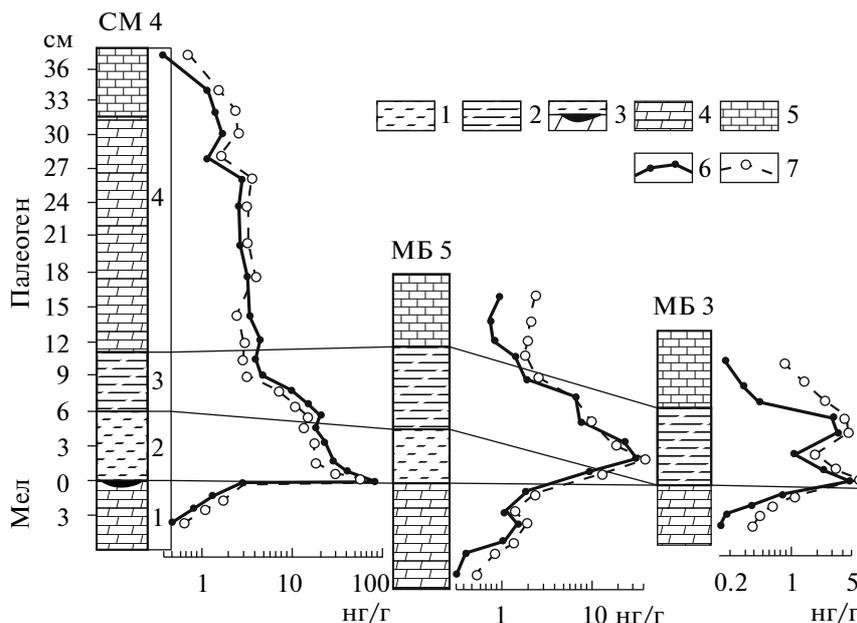


Рис. 8. Распределение содержаний Ir в пограничных К/Т отложениях Туркмении.

СМ 4 – разрез на правом берегу р. Сумбар у села Кара-Кала, МБ 3 и МБ 5 – разрезы в безымянном ущелье восточнее родника Куйджик, Малый Балхан. 1–5 – отложения: 1 – коричневые глины, 2 – зеленые глины, 3 – карман в кровле мергелей маастрихта, заполненный железистым материалом с большим количеством кристаллов гипса, 4 – мергели, 5 – известняки; 6 – содержания иридия; 7 – значения Ir/Al.

кает образование аномалий такой конфигурации (аналогичной наблюдавшейся в диктионемовых сланцах Прибалтики). Интересно, что в пласте того же стратиграфического уровня (~20–25 см) в Черных горах на юге Франции также установлены два пика концентраций иридия, но верхний сильнее нижнего [Wang et al., 1993a] (см. рис. 9). Два иридиевых пика отмечаются также в некоторых разрезах мел/палеогеновой границы в районе Малого Балхана в Туркмении (см. рис. 8) [Алексеев и др., 1988], а также в других разрезах.

Литологический спектр отложений, на границах между которыми наблюдаются аномалии рассматриваемого типа, не ограничивается глинистыми породами, содержащими ОВ, и известняками. Так в разрезах К/Т границы в Новой Зеландии [Brooks et al., 1984, 1986; Hollis et al., 2003 и др.] геохимические аномалии возникают в отложениях существенно кремнистых и карбонатно-кремнистых, хотя и соседствуют, как правило, со слоями в большей или меньшей степени обогащенными ОВ.

Достаточно интенсивные иридиевые аномалии встречаются в основании угольных пластов (рис. 10) [Lerbekmo et al., 1987]. В этих случаях механизм их формирования в целом не отличается от рассмотренного выше. Возможно только увеличение роли миграции металлов с отжимающимися иловыми водами (вероятно, в виде металлоорганических комплексов) в результате уплотне-

ния, которое в угольных пластах может достигать весьма больших величин (в 10 раз и более).

Особый интерес представляют аномалии внутри угольных пластов. Одним из наиболее извест-

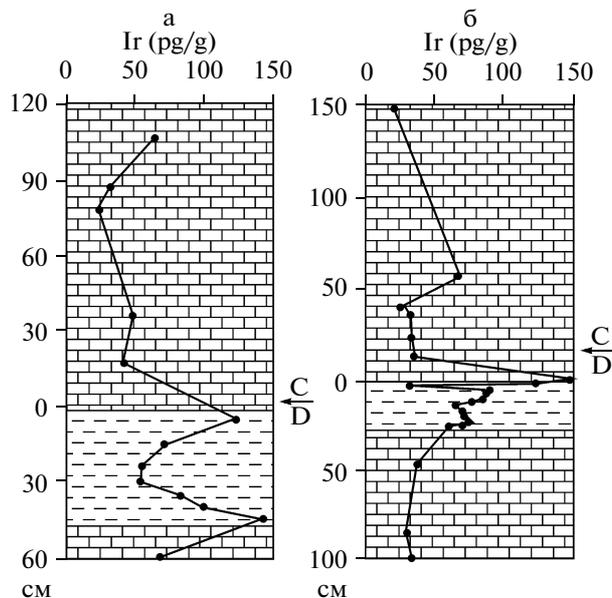


Рис. 9. Иридиевые аномалии в пограничных отложениях девона и карбона [Wang et al., 1993a].

а – Карнийские Альпы, Австрия, б – Черные горы, Франция.

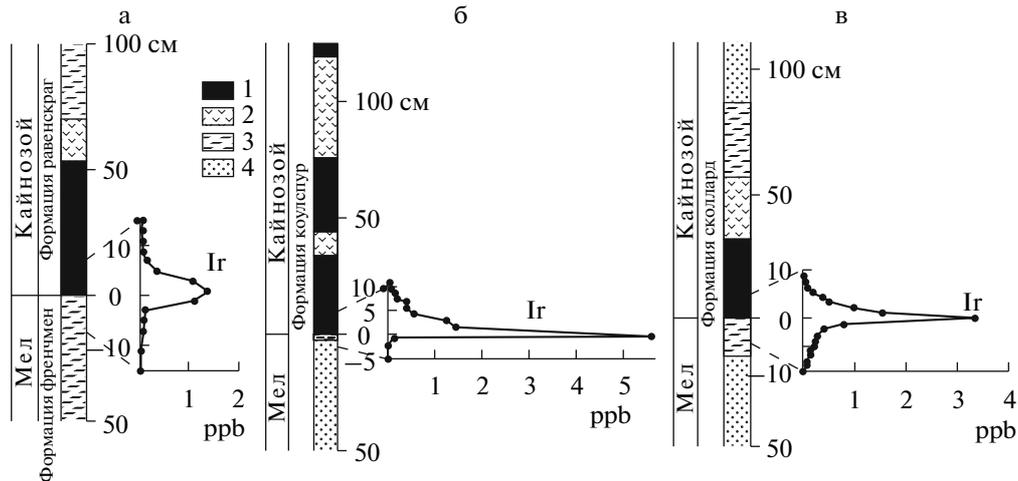


Рис. 10. Иридиевые аномалии в пограничных мел–палеогеновых отложениях Западной Канады [Lerbekmo et al., 1987]. Разрезы: а – Френчмен вели; б – Каул вели; в – Ред диа вели. 1 – уголь, 2 – бентонит, 3 – глинистые отложения, 4 – песчаники.

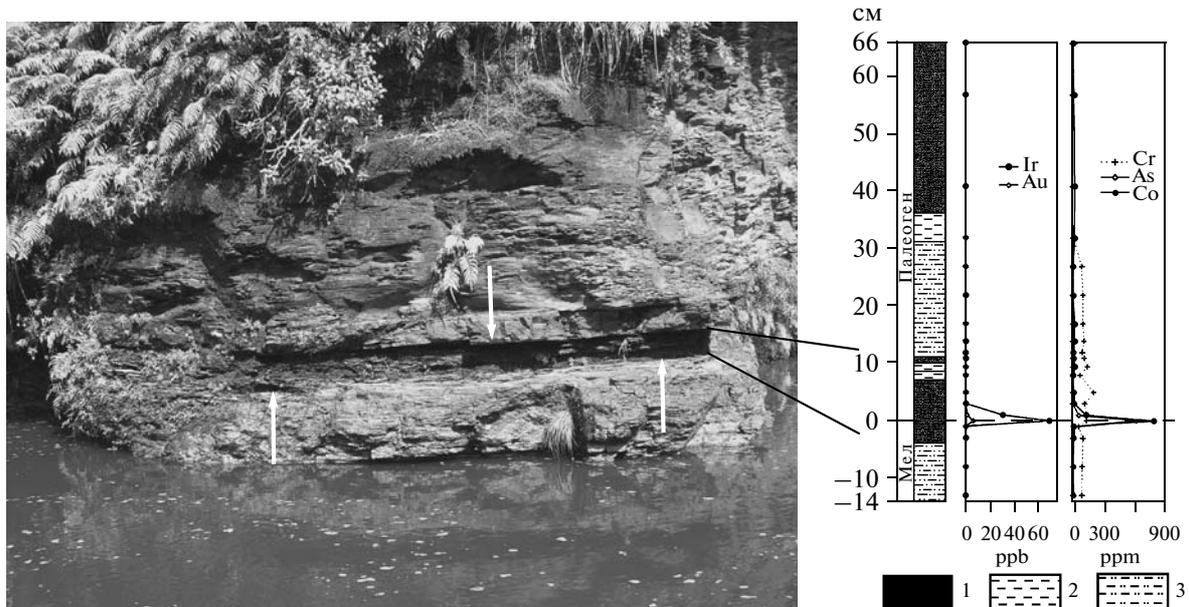


Рис. 11. Пограничные К/Т отложения в разрезе Муди крик майн, Новая Зеландия.

а – фото К/Т отложений, стрелками показан пласт угля; б – литологическая колонка и распределение элементов по [Vajda et al., 2001], 1 – уголь, 2 – глинистые породы, 3 – песчаные алевролиты.

ных проявлений иридиевой аномалии такого рода является разрез пограничных К/Т отложений Муди крик майн (Moody Creek Mine) в Новой Зеландии. Здесь К/Т граница проходит внутри пласта угля, толщиной в 15–20 см, залегающего в толще алевролитов (рис. 11) [Vajda et al., 2001]. Кажется бы, что такое положение аномалии внутри пласта противоречит предлагаемому механизму ее образования. Однако, несмотря на то, что визуально угольный пласт достаточно моно-

тонный, анализ распределения в нем пыли и спор показывает существенные различия между его нижней и верхней частями [Vajda et al., 2001]. Такие изменения не могли произойти мгновенно – очевидно, между временем накопления нижней и верхней частей пласта должен был существовать некоторый перерыв. Во время этого перерыва нижняя часть угольного пласта (точнее накопившаяся масса растительных остатков) в большей или меньшей степени окислилась. В слое расти-

тельной массы, образовавшемся впоследствии, должны были существовать гораздо более восстановительные условия, чем в подстилающей его части пласта. То есть в литологически едином пласте существовали две части, различавшиеся по окислительно-восстановительным параметрам. Тем самым, как и в рассмотренных ранее примерах, на стадии осадконакопления возникли благоприятные условия для формирования пограничной геохимической аномалии.

Можно полагать, что и в других случаях иридиевые аномалии, расположенные внутри пластов (не угольных), которые по вещественному составу являются литологически однородными, приурочены к границам между слоями с различной степенью окисленности материала на стадии диagenеза.

Довольно часто рост концентраций Ir и ассоциирующих с ним элементов происходит относительно постепенно, а достигнув максимальных величин, затем также постепенно уменьшается (см. рис. 8, 10а, 10в). С позиций гипотезы импактного происхождения аномалии такую картину также интерпретировать непросто, в то время как диagenетический механизм ее формирования может достаточно легко объяснить “нестандартную” конфигурацию аномалии. В тех случаях, когда уплотнение обогащенных ОВ глинистых осадков приводит к отжатию в смежные слои иловых вод, содержащих растворенные в них компоненты ОВ, в пограничных частях этих слоев происходят изменения окислительно-восстановительной обстановки — возникают восстановительные условия. Эта ситуация позволяет мигрирующим элементам не задерживаться (частично или полностью) на резких литологических границах, а проникать в смежные слои и уже здесь осаждаться или рассеиваться. Если процесс миграции растворенного ОВ происходит достаточно интенсивно, первоначально резкая по окислительно-восстановительным параметрам граница между литологически различными слоями может полностью потерять свое значение геохимического барьера, и концентрации элементов на этой границе не происходит.

Достаточно наглядным примером такого взаимодействия слоев может быть обогащенный ОВ горизонт черных глинистых отложений на границе палеоцена и эоцена в разрезе Чиркей-ГЭС в Дагестане (рис. 12). Этот пласт (нынешняя толщина около 0.25 м) залегает в толще мергелей красновато-бурой окраски. Сверху и снизу к пласту примыкают зоны мергелей серой окраски (несколько дециметров); переход от серых мергелей к красно-бурым породам постепенный. Серая оторочка черного пласта возникла в результате миграции с иловыми водами растворенного ОВ, что обусловило переход содержащихся в мергелях оксидных форм Fe в восстановленные. Соответ-



Рис. 12. Обогащенный ОВ сапропелитовый пласт (1) на границе палеоцена и эоцена (событие РЕТМ, разрез Чиркей-ГЭС, Дагестан), залегающий в кирпично-красных мергелях (3); к пласту снизу и сверху примыкают отложения (2), изменившие в диagenезе окраску на голубовато-серую в результате поступления в них иловых вод с ОВ при уплотнении сапропеллевых осадков и восстановления гидроксидов Fe.

ственно, возникновение в смежных с сапропелитовым пластом осадках восстановительных обстановок сгладило изначально существовавшие между ними резкие геохимические различия, и граница перестала быть барьером для мигрирующих сульфидов. Следствием этого стало отсутствие на границе между сапропелитом и подстилающими породами выделений сульфидов, которые в других разрезах палеоцен/эоценовой границы на Северном Кавказе бывают довольно многочисленны [Гаврилов и др., 1997].

Поскольку мы связываем процесс формирования слоев с повышенными концентрациями иридия с миграцией сульфидного вещества, представляет интерес вопрос о формах нахождения иридия (и других элементов платиновой группы) в этих слоях. Следует учитывать, что иридий самостоятельных сульфидных минералов обычно не образует, поэтому встает вопрос о минеральной форме его нахождения в сульфидах. Ответить на этот вопрос, оперируя природными образцами из реальных разрезов, непросто, т.к. микровыделения пирита, как правило, бывают окисленными и в настоящее время представляют собой сгустки гидроксидов Fe, из-за чего эти слои приобретают красноватую, ржаво-бурю окраску. Важную информацию для оценки форм сосуществования сульфидов и Ir дают экспериментальные данные. С.М. Жмодиком с коллегами в лабо-

раторных условиях были синтезированы сульфиды Fe, Cu, Pb и Zn в присутствии Ir [Zhmodik et al., 2004]. Среди синтезированных минералов не было найдено таких, которые содержали бы Ir в их структуре. Однако было обнаружено характерное обогащение иридием поверхностей индивидуальных кристаллов или поликристаллических агрегатов. Внутренние части кристаллов и агрегатов не содержали иридия. Авторы экспериментальных исследований пришли к заключению, что иридий концентрировался на поверхности растущих кристаллов и поликристаллических агрегатов. По всей видимости, в слоях с иридиевыми аномалиями картина распределения иридия была аналогичной — он концентрировался на поверхности микроконкреций (микрофрамбозов) пирита, формировавшегося в осадках на стадии раннего диагенеза.

Возможно, такой характер локализации Ir служит причиной того, что в относительно крупных сульфидных конкрециях иридия мало, в то время как в слоях с многочисленными мелкими сфероидными (и их значительной суммарной поверхностью) его значительно больше. Кроме того, при интенсивном процессе сульфидообразования и формирования крупных пиритовых конкреций может сработать “эффект разбавления”. Поскольку фоновые концентрации Fe в глинистых осадках на несколько порядков превосходят содержания Ir, образование интенсивно обогащенного сульфидами железа слоя может привести к относительному уменьшению в них количества иридия, несмотря на то, что он был мобилизован из вышележащих осадков и сконцентрировался в нижнем пограничном слое.

В качестве примера такой ситуации можно привести горизонт на границе палеоценовых и эоценовых отложений в разрезе палеогена по р. Хеу (Кабардино-Балкария, Северный Кавказ). Этот горизонт представлен интенсивно обогащенными ОВ ($C_{\text{орг}}$ до 10%) глинистыми отложениями, по резкой и отчетливой границе налегающими на зеленовато-серые мергелистые глины. К этой границе приурочены многочисленные пиритовые конкреции диаметром до 5–7 см. Анализ сульфидного материала этих конкреций не показал повышенных содержаний элементов платиновой группы в основании горизонта черных глин, хотя все предпосылки для концентрации их на границе геохимически различных отложений существовали. Таким образом, высокая интенсивность процессов раннего диагенеза, сопровождавшихся обильным сульфидообразованием и перераспределением сульфидов, не способствовала локализации иридия и других элементов в пограничном слое. Для формирования Ir-аномалии наиболее благоприятными условиями являются, видимо, умеренные по интенсивности про-

цессы диагенеза и сульфидообразования в осадках с содержанием $C_{\text{орг}}$ не более 2%.

Как показывают результаты изучения разных разрезов, слои отложений — обычно глинистых или мергелистых, к подошве и/или кровле которых приурочены иридиевые аномалии, — содержат несколько большие концентрации Ir по сравнению с подстилающими и перекрывающими их породами, часто представленными известняками. Какова причина в различий концентраций иридия в этих отложениях? Исследования по оценке сорбции и десорбции иридия прибрежными морскими осадками показали, что компоненты терригенных осадков (обломочные силикатные минералы, сульфиды, ОВ) являются неплохим концентратором Ir, в то время как сорбционная способность карбонатных осадков очень низкая [Dai et al., 2000]. Тесная ассоциация иридия и глинистых минералов отмечалась в известном разрезе мел–палеогеновой границы Губбио, Италия [Rocchia et al., 1990], а также в других местах.

Вместе с тем, в глинистых слоях, содержащих относительно повышенные количества $C_{\text{орг}}$, вполне возможно концентрирование элементов платиновой группы (ЭПГ) за счет их взаимодействия с некоторыми компонентами ОВ. Лабораторные эксперименты по изучению сорбции этих элементов на гуминовых кислотах (как выделенных из торфа, так и из морских осадков) показали высокую сорбционную емкость обеих групп гуминовых кислот по отношению к ионам многих ЭПГ [Варшал и др., 1999, 2000 и др.].

Седиментационные обстановки, благоприятные для образования геохимических аномалий. Сравнение геохимических аномалий (иридиевых) разного возраста показывает, что они возникают при накоплении определенной последовательности литологически и геохимически различных осадков, различающихся по окислительно-восстановительным условиям образования.

Формирование подобной последовательности слоев, по нашему мнению, происходит в результате быстрых и относительно непродолжительных трансгрессий, которым предшествовали регрессивные эпизоды [Гаврилов, 1994; Гаврилов и др., 1997, 2002; Гаврилов, Щербина, 2004; Gavrilov et al., 2003]. Суть предложенного механизма заключается в следующем. На стадии регрессии на освободившихся от моря территориях быстро формировались почвы, озерно-болотные ландшафты, где происходило накопление ОВ в твердом и растворенном виде, а также соединений биофильных (P, N, Fe и др.) и других элементов. После того, как регрессию сменяла трансгрессия, наступавшее море взаимодействовало с этими ландшафтами, из которых в море поступали биофильные элементы, что приводило к вспышке биопродуктивности преимущественно низкоорганизованных форм биоты — бактерио-

планктона, органикостенных динофлагеллят и др., и, соответственно, к накоплению илов, в большей или меньшей степени обогащенных ОВ. Причем из этих наземных прибрежных ландшафтов в море выносилось также ОВ растительного происхождения в различном виде — твердом, коллоидном, растворенном, в форме металлоорганических соединений, которое также принимало участие в формировании углеродистых осадков, обогащая их различными элементами, в том числе и ЭПГ.

Обычно во время трансгрессии наступающее на сушу море разрушало и уничтожало вещественные следы наземных ландшафтов, но иногда в благоприятных обстановках скопления наземного ОВ сохранялись, захоронялись и впоследствии образовывали угольные пласты [Collinson et al., 2003; Lerbekmo et al., 1987; Vajda et al., 2001 и др.].

Следует отметить, что на стадии регрессии в относительно мелких эпиконтинентальных морях падение уровня моря приводило к усилению гидродинамической активности, вследствие чего накопившиеся ранее осадки могли частично эродироваться, их верхние слои в этих условиях активно окислялись. Сменявшая регрессию быстрая трансгрессия, сопровождавшаяся накоплением обогащенных ОВ осадков, приводила к тому, что на слои отложений, существенно окисленных во время регрессии или изначально не содержащих заметных количеств ОВ, ложились существенно восстановленные осадки. Появление таких литологических контактов создавало благоприятные условия для формирования на границе между ними геохимических аномалий, о которых говорилось выше. Поскольку колебания уровня морей носили не региональный характер, а были эвстатическими, сходные по составу последовательности слоев накапливались в разных частях Мирового океана. Так, например, вблизи мел-палеогеновой границы существовали нестабильные условия осадконакопления, что в значительной мере определялось эвстатическими колебаниями уровня моря [Keller et al., 1993, 2009 и др.].

В тех немногочисленных случаях, когда в отложениях с иридиевой аномалией отсутствуют видимые следы сульфидов, ее образование можно, видимо, связать с диффузией металлоорганических соединений в смежные слои или с их перемещением с отжимающимися иловыми водами. При этом на границе восстановленных глинистых или мергелистых осадков с более окисленными (обычно известняками) могло происходить окисление органической составляющей этих соединений, их распад и высачивание на границе между слоями ЭПГ, в том числе и иридия. Возможно, что такой механизм был ответственен за образование иридиевой аномалии в разрезе Зу-майя (Испания), в котором не отмечено следов

сульфидов [Schmitz et al., 1997]. Однако ситуация с отсутствием сульфидов отмечается редко, в то время как обычным является приуроченность к слою с повышенными концентрациями Iг сульфидов или продуктов их окисления.

В заключение заметим, что свидетельства отсутствия связи иридиевых аномалий с теми или иными импактными событиями приводились разными исследователями. Например, изучение переходных слоев от маастрихта к данию в Техасе показали, что импактное событие, с которым связано образование кратера Чиксулуб (Chicxulub) в Центральной Америке случилось за 300 тысяч лет до пограничного мел/палеогенового события [Keller et al., 2007 и др.].

Формирование иридиевой и других аномалий подобного рода является вполне закономерным процессом, присущим определенным седиментационно-геохимическим обстановкам. Думается, что такие геохимические аномалии в природе должны быть распространены довольно широко, и дальнейшие исследования зон контактов между отложениями с существенно различными геохимическими параметрами подтвердят это предположение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Диагенетическая миграция в осадках сульфидного вещества — широко распространенный в природе процесс. Обычно проявления миграции сульфидов можно наблюдать в осадочных толщах, в которых чередуются (переслаиваются) отложения, формировавшиеся на стадии диагенеза в резко различных окислительно-восстановительных условиях, что как правило, было связано с существенными различиями в содержании в них ОВ.

2. Механизмами, ответственными за миграцию сульфидов могли быть гравитационный подток коллоидной субстанции (гидротроилита), диффузия, перенос вещества с отжимающимися иловыми водами; определенное влияние на миграцию в осадках заряженных частиц могла оказывать разность электрических потенциалов на границе существенно различных по литолого-геохимическим параметрам отложений. С сульфидами могли мигрировать (в различной форме) разнообразные элементы.

3. В разных седиментационных обстановках масштаб миграции сульфидов был различным: от формирования в результате миграции сульфидных пластов, протягивающихся на десятки и сотни километров, до возникновения на контактах пластов незначительной сульфидной минерализации, которая, однако, обуславливала концентрацию здесь различных элементов, в том числе платиновой группы (иридиевая аномалия и др.).

4. Образованные в диагенезе скопления сульфидов могут представлять интерес как для палеоэкологических и палеособытийных реконструкций, так и для рудной геологии. Представляется целесообразным провести ревизию существующих моделей образования некоторых типов рудных месторождений стратиформного типа. Автор выражает благодарность Т. Саадре и А.В. Дронову за помощь в изучении ордовикских диктионемовых сланцев Эстонии.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 06–05–65282 и № 09–05–00872, а также Программы Президиума РАН № 15, подпрограммы 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев А.С., Назаров М.А., Барсукова Л.Д., Колесов Г.М. и др.* Граница мела и палеогена на юге Туркмении и ее геохимическая характеристика // Бюл. МОИП. Отдел геол. 1988. Т. 63. Вып. 2. С. 55–69.
- Архангельский А.Д.* Сернистое железо в отложениях Черного моря // Бюлл. МОИП. Отд. геол. 1934. Т. XII. № 3. С. 431–440.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н. и др.* Гуминовые кислоты как природный комплексобразующий сорбент, концентрирующий тяжелые металлы в объектах окружающей среды // Труды Международного симпозиума “Геохимические барьеры в зоне гипергенеза”. М.: Изд-во МГУ, 1999. С. 51–53.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Чхетия Д.Н. и др.* Сорбция на гуминовых кислотах как основа механизма первичного накопления золота и элементов группы платины в черных сланцах // Литология и полез. ископаемые. 2000. № 6. С. 605–612.
- Волков И.И., Остроумов Э.А.* Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря // Докл. АН СССР. 1957. Т. 116. № 4. С. 645–648.
- Гаврилов Ю.О.* Некоторые аспекты диагенеза чокракско-караганских отложений Восточного Предкавказья // Литология и полез. ископаемые. 1977. № 3. С. 38–52.
- Гаврилов Ю.О.* Диагенетические преобразования в глинистых отложениях (средний миоцен Восточного Предкавказья). М.: Наука, 1982. 100 с.
- Гаврилов Ю.О.* О возможных причинах накопления отложений, обогащенных органическим веществом, в связи с эвстатическими колебаниями уровня моря // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. Вып. 1. / Под ред. Розанова А.Ю., Семихатова М.А. М.: Недра, 1994. С. 305–311.
- Гаврилов Ю.О.* Диагенетическая миграция вещества и ее роль в формировании геохимических аномалий и рудогенезе // Материалы 5-го Всероссийского литологического совещания “Типы седиментогенеза и литогенеза и их эволюция в истории Земли” (Екатеринбург, 14–16 октября 2008 г.). Том 1. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2008. С. 157–160.
- Гаврилов Ю.О., Кодина Л.А., Лубченко И.Ю., Музылев Н.Г.* Позднепалеоценовое аноксическое событие в эпиконтинентальных морях Пера-Тетиса и образование сапропелитового горизонта: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 5. С. 492–517.
- Гаврилов Ю.О., Щенетова Е.В., Барабошкин Е.Ю., Щербинина Е.А.* Раннемеловой аноксический бассейн Русской плиты: седиментология и геохимия // Литология и полез. ископаемые. 2002. № 4. С. 359–380.
- Гаврилов Ю.О., Щербинина Е.А.* Глобальное биосферное событие на границе палеоцена и эоцена // Современные проблемы геологии / Под ред. Гаврилова Ю.О., Хуторского М.Д. М.: Наука, 2004. С. 493–531.
- Зарицкий П.В.* Особенности распространения, морфологии и состава сульфидных конкреций Днепровского бурогоугольного бассейна // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 6. С. 1355–1358.
- Зарицкий П.В.* Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Ч. 2. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1971. 176 с.
- Захаров В.А., Лапухов А.С., Шенфиль О.В.* Ирридиевая аномалия на границе юры и мела на Севере Сибири // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 1. С. 102–108.
- Кизильштейн Л.Я.* Пиритизация ископаемых раковин моллюсков и некоторые вопросы гипергенного сульфидообразования // Литология и полез. ископаемые. 2006. № 6. С. 635–641.
- Кизильштейн Л.Я., Наставкин А.В.* Сульфиды железа в аргиллитах угленосных отложений Донбасса // Литология и полез. ископаемые. 2003. № 1. С. 38–44.
- Коченов А.В., Столяров А.С.* Проблема генезиса марганцевых и ураново-редкометалльных руд в майкопской формации // Литология и полез. ископаемые. 1996. № 2. С. 196–207.
- Морозов А.А.* О роли растворенного кислорода в процессах образования восстановленных форм серы в диагенезе морских осадков / Труды VI школы по морской геологии. М.: ИО РАН им. П.П. Ширшова, 1984. С. 135–136.
- Морозов А.А.* Железо и сера в осадочном процессе кислородной зоны Черного моря. Сообщение 1. Формы Fe и S в гомогенных отложениях континентальных районов шельфа // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 4. С. 3–16.
- Морозов А.А.* Железо и сера в осадочном процессе кислородной зоны Черного моря. Сообщение 2. Ранний диагенез осадков и его роль в гомогенном осадкообразовании на шельфе // Литология и полез. ископаемые. 1994. № 5. С. 36–51.
- Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. М.: Недра, 1965. 272 с.
- Розанов А.Г., Морозов А.А.* О диагенетических сульфидах железа в морских осадках // Литология и полез. ископаемые. 1983. № 5. С. 89–101.
- Созинов Н.А.* Металлоносные углеродистые отложения Пхеннамского прогиба Сино-Корейского щита. М.: ГЕОС, 2008. 86 с.
- Столяров А.С., Ивлева Е.И.* О необычной разновидности ископаемых металлоносных залежей костного детрита рыб в майкопских отложениях // Литология и полез. ископаемые. 1989. № 1. С. 52–65.
- Столяров А.С., Ивлева Е.И.* Металлоносные залежи костного детрита рыб в майкопских отложениях Ерге-

- нинского рудного района // Литология и полез. ископаемые. 1991. № 6. С. 70–83.
- Столяров А.С., Ивлева Е.И.* Верхнеолигоценые отложения Предкавказья, Волго-Дона и Мангышлака (Центральная часть Восточного Паратетиса). Сообщение 3. Металлоносность и условия формирования залежей костного детрита рыб и сульфидов железа // Литология и полез. ископаемые. 2004. № 5. С. 504–522.
- Столяров А.С., Коченов А.В.* Металлоносность майкопских отложений Мангышлака // Литология и полез. ископаемые. 1995. № 2. С. 161–172.
- Страхов Н.М.* Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1953. № 5. С. 12–49.
- Страхов Н.М.* Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза // К познанию диагенеза осадков / Под ред. Страхова Н.М. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 92–119.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. II. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 574 с.
- Страхов Н.М.* О некоторых новых чертах диагенеза черноморских отложений // Литология и полез. ископаемые. 1963. № 1. С. 7–27.
- Страхов Н.М.* Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М.: Наука, 1976. 299 с.
- Тимофеева З.В.* К вопросу о диагенезе карбонатных пород среднего карбона Донецкого бассейна // К познанию диагенеза осадков / Под ред. Страхова Н.М. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 279–295.
- Ферсман А.Е.* К минералогии каменноугольных отложений окрестностей г. Боровичей. Избр. труды. Т. I. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 786–801.
- Хайретдинов И.А.* Основы электрогеохимии литогенеза и гидротермального процесса. М.: Наука, 1982. 264 с.
- Хайретдинов И.А., Петров О.М., Андриянова Н.А.* Электрогеохимические модели рудообразования. Уфа: Издание Башкирского университета, 1997. 164 с.
- Alvarez L., Alvarez W., Asaro F., Michel H.V.* Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction // Science. 1980. V. 208. P. 1095–1108.
- Alvarez L., Alvarez W., Asaro F., Michel H.V.* Current status of the impact theory for the terminal Cretaceous extinction // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. 1982. V. 190. P. 305–314.
- Arndt S., Brumsack H.-J., Wirtz K.W.* Cretaceous black shales as active bioreactor: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara rise) // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 408–425.
- Berner R.* Migration of iron and sulfur within anaerobic sediments during early diagenesis // Am. J. Sci. 1969. V. 267. P. 19–42.
- Brooks R.R., Deeves R.D., Yang X.-H., et al.* Elemental anomalies at the Cretaceous/Tertiary boundary, Woodside Creek, New Zealand. Science. 1984. V. 226. P. 539–542.
- Brooks R.R., Strong C.P., Lee J., et al.* Stratigraphic occurrences of iridium anomalies at four Cretaceous/Tertiary boundary sites in New Zealand. 1986. V. 14. № 9. P. 727–729.
- Christensen L., Fregerslev S., Simonsen A., Thiede J.* Sedimentology and depositional environment of Lower Danian Fish Clay from Stevns Klint, Denmark // Bull. Geol. Soc. Denmark. 1973. V. 22. P. 193–212.
- Collinson M.E., Hooker J.J., Grocke D.R.* Cobham Lignite Bed and penecontemporaneous macrofloras of southern England: A record of vegetation and fire across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum // Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene / Eds Wing S.L., Gingerich P.D., Schmitz B., Thomas E. Boulder, Colorado. Geological Society of America. Special Paper. V. 369. 2003. P. 333–349.
- Coveney R.M., Murowchick J.B., Grauch R.I., et al.* D. Field relations, origins, and resource implications for platinumiferous molybdenum-nickel ores in black shale of South China // Explor. Mining Geol. 1992. V. 1. P. 21–28.
- Dai X., Chai Z., Mao X., Ouyang H.* Sorption and desorption of iridium by coastal sediments: effects of iridium speciation and sediments components // Chem. Geol. 2000. V. 166. P. 15–22.
- Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A., et al.* The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous/Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark) // Clay Minerals. 2004. V. 39. № 4. P. 367–390.
- Dupuis Ch., Steurbaut E., Molina E., et al.* The Cretaceous-Paleogene (K/P) boundary in the Ain Settara section (Kalaat Senan, Central Tunisia): lithological, micropaleontological and geochemical evidence // Bulletin de l'Institut royal des Sciences naturelles de Belgique, Sciences de la Terre. 2001. V. 71. P. 169–190.
- Fan D., Yang X., Wang Y., Chen N.* Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum-multi-element-bearing Lower Cambrian black shales from a certain district in South China // Geochimica. 1973. № 3. С. 143–163. (Кит., резюме англ.).
- Fan D., Yang X., Huang Z.* The Lower Cambrian black shales series and the iridium anomaly in South China // Development in Geoscience, 27th International Geological Congress, 1984, Moscow. Beijing: Science Press, 1984. P. 215–224.
- Fan D., Ye J., Liu T.* Black shale series-hosted silver-vanadium deposits of the upper Sinian Doushantuo Formation, western Hubei Province, China // Explor. Mining Geol. 1992. № 1. P. 29–38.
- Gavrilov Yu.O., Shcherbinina E.A., Oberhansli H.* Paleocene/Eocene boundary events in the northeastern Peritethys // Causes and Consequences of Globally Warm Climates in the Early Paleogene / Eds Wing S.L., Gingerich P.D., Schmitz B., Thomas E. Boulder, Colorado. Geological Society of America. Special Paper. V. 369. 2003. P. 147–168.
- Hollis C.J., Strong C.P., Rodgers K.A., Rogers K.M.* Paleoenvironmental changes across the Cretaceous/Tertiary boundary at Flaxbourn River and Woodside Creek, eastern Marlborough, New Zealand // New Zealand Jour. Geol. and Geophys. 2003. V. 46. P. 177–197.
- Horan M.F., Morgan J.W., Grauch R.I., et al.* Rhenium and osmium isotopes in black shales and Ni-Mo-PGE-rich sulfide layers, Yukon Territory, Canada, and Guizhou Provinces, China // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. P. 257–265.
- Hulbert L.J., Gregoire D.C., Paktune D.* Sedimentary nickel, zinc, and platinum-group-element mineralization in Devonian black shales at the Nick Property, Yukon, Canada: a

- new deposit type. *Exploration and Mining Geology*. 1992. V. 1. P. 39–62.
- Hurley N.F., Van der Voo R.* Magnetostratigraphy, Late Devonian iridium anomaly and impact hypotheses // *Geology*. 1990. V. 18. № 4. P. 291–294.
- Jiang S.-Y., Yang J.-H., Ling H.-F., et al.* Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2007. V. 254. P. 217–228.
- Jørgensen B.B., Bottcher M.E., Luschen H., et al.* Anaerobic methane oxidation and a deep H₂S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 9. P. 2095–2118.
- Keller G., Abramovich S., Berner Z., Adatte T.* Biotic effects of the Chicxulub impact, K–T catastrophe and sea level change in Texas // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2009. V. 271. P. 52–68.
- Keller G., Adatte T., Berner Z. et al.* Chicxulub impact predates K–T boundary: New evidence from Brazos, Texas // *Earth Planet. Sci. Letters*. 2007. V. 255. P. 339–356.
- Keller G., Barrera E., Schmitz B., Mattson E.* Gradual mass extinction, species survivorship, and long-term environmental changes across the Cretaceous-Tertiary boundary in high latitudes // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1993. V. 105. № 8. P. 979–997.
- Lerbekmo J.F., Sweet A.R., Louis R.M.St.* The relationship between the iridium anomaly and palynological floral events at three Cretaceous-Tertiary boundary localities in western Canada // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1987. V. 99. P. 325–330.
- Love D.R., Byerly G.R., Asaro F., Kyte F.J.* Geological and Geochemical Record of 3400-Million-Year-Old Terrestrial Meteorite Impacts // *Science*. 1989. V. 245. № 4921. P. 959–962.
- Magara K.* Compaction, Ion filtration and Osmosis Shale and Their significance in primary migration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1974. V. 58. № 2. P. 283–290.
- Magara K.* Compaction and fluid migration. Amsterdam: Elsevier, 1978. 332.
- Neretin L.N., Bottcher M.E., Jørgensen B.B., et al.* Pyritization processes and greigite formation in the advancing sulfidation front in the Upper Pleistocene sediments of the Black Sea // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68. № 9. P. 2081–2093.
- Olsen P.E., Kent D.V., Sues H.D., et al.* Ascent of dinosaurs linked to an Iridium anomaly at the Triassic-Jurassic Boundary // *Science*. 2002. V. 296. № 5571. P. 1305–1307.
- Orth Ch.J., Quintana L.R., Gilmore J.S., Grayson R.C., et al.* Trace-element anomalies at the Mississippian/Pennsylvanian boundary in Oklahoma and Texas // *Geology*. 1986. V. 14. № 12. P. 986–990.
- Orth Ch.J., Quintana L.R., Gilmore J.S., Barrick J.E. et al.* Pt-group metal anomalies in the Lower Mississippian of southern Oklahoma // *Geology*. 1988. V. 16. № 7. P. 627–630.
- Passier H.F., Middelburg J.J., de Lange G.J., Bottcher M.E.* Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel // *Geology*. 1997. V. 25. № 6. P. 519–522.
- Passier H.F., Middelburg J.J., van Os B.J.H., de Lange G.J.* Diagenetic pyritisation under eastern Mediterranean sapropels caused by downward sulphide diffusion // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1996. V. 60. № 5. P. 751–763.
- Passier H.F., Middelburg J.J., de Lange G.J., Bottcher M.E.* Modes of sapropel formation in the eastern Mediterranean: some constraints based on pyrite properties // *Marine Geology*. 1999. V. 153. P. 199–219.
- Playford P.E., McLaren D.J., Orth C.J., et al.* Iridium anomaly in the Upper Devonian of the Canning Basin, Western Australia // *Science*. 1984. V. 226. P. 437–439.
- Preisinger A., Zobetz E., Gratz A.J., et al.* The Cretaceous/Tertiary boundary in the Gosau Basin, Austria // *Nature*. 1986. V. 322. № 6082. P. 794–799.
- Rocchia R., Boclet D., Bonte Ph., Jehanno C., et al.* The Cretaceous-Tertiary boundary at Gubbio revisited: vertical extent of the Ir anomaly // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 99. № 3. P. 206–219.
- Schmitz B.* Metal precipitation in the Cretaceous/Tertiary boundary clay at Stevns Klint, Danmark // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1985. V. 49. № 11. P. 2361–2370.
- Schmitz B., Asaro F.* Iridium geochemistry of volcanic ash layers from the early Eocene rifting of the northeastern North Atlantic and some other Phanerozoic events // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1996. V. 108. P. 489–504.
- Schmitz B., Asaro F., Molina E., et al.* High-resolution iridium, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, foraminifera, and nannofossil profiles across the Latest Paleocene benthic extinction event at Zumaya, Spain // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1997. V. 133. P. 49–68.
- Vajda V., Raine J.I., Hollis C.J.* Indication of global deforestation at the Cretaceous / Tertiary boundary by NZ fern spike // *Science*. 2001. V. 294. P. 1700–1702.
- Wang K., Orth C.J., Attrep Jr., Chatterton B.D.E., et al.* Geochemical evidence for a catastrophic biotic event at the Frasnian/Famennian boundary in south China // *Geology*. 1991. V. 19. № 8. P. 776–779.
- Wang K., Attrep Jr., Orth C.J.* Global iridium anomaly, mass extinction, and redox change at Devonian-Carboniferous boundary // *Geology*. 1993a. V. 21. P. 1071–1074.
- Wang K., Attrep Jr., Orth C.J., et al.* The Great latest Ordovician extinction on the South China Plate: Chemostratigraphic studies of the Ordovician-Silurian boundary interval on the Yangtze Platform // *Palaeoclimatol., Palaeogeogr., Palaeoecol.* 1993b. V. 104. P. 61–79.
- Zhmodik S.M., Shvedenkov G.Yu., Verkhovtseva N.V.* Iridium distribution in hydrothermally synthesized Fe, Cu, Pb, and Zn sulfides // *Canadian Mineralogist*. 2004. V. 42. № 2. P. 405–410.