

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК Междуведомственный литологический комитет
КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ГЕОЛОГИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР
Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского

РЕДКОМЕТАЛЬНО-УРАНОВОЕ РУДООБРАЗОВАНИЕ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Редкометально-урановое рудообразование в осадочных породах

МОСКВА "НАУКА" 1995

МОДЕЛЬ ЭЛИЗИОННОЙ РУДООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ И НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ОСАДОЧНОГО РУДОГЕНЕЗА

В.Н. Холодов

По механизму образования и гидродинамике среди гидротермальных рудоносных растворов довольно четко выделяются по крайней мере три различные группы.

К первой относятся ювенильные металлоносные растворы, генетически связанные с магматическими явлениями. Среди этих термальных металлоносных растворов можно выделить несколько вариантов: 1) вода представляет собой результат деятельности восходящих потоков летучих, независимых от магм и имеющих мантийное происхождение [35, 37]; 2) вода, наряду с другими летучими, выделяется из магм, внедряющихся в земную кору и дегазирующихся по мере падения давления [57]; 3) вода в составе мантийных флюидов, захватывая и растворяя металлы, перемещается к дневной поверхности по магматическим колоннам-интрузиям [18, 30]. Во всех этих случаях движущей силой восходящих потоков являются огромные давления в магматических очагах, сочетающиеся с геостатическим давлением в нижних слоях земной коры [52,53].

Ко второй группе рудоносных термальных растворов принадлежат те морские воды, которые, циркулируя в океанических базальтах под действием высоких тепловых потоков в зонах спрединга, способны извлекать из вулканических толщ большое количество рудных компонентов. По мнению Дж. Эльдера [82], Р.А. Хэрта [83], Е. Бонатти [79], Дж.Б. Менарда [84], А.П. Лисицына и др. [39] и многих других исследователей, гидродинамика потоков здесь целиком определяется механизмом спрединга и конвекционной циркуляцией в ячейках мантии.

Наконец, к третьей группе следует отнести рудосодержащие растворы, возникающие внутри стратисферы, т.е. осадочной оболочки Земли. В большинстве случаев они представляют собой захороненные морские воды тех древних водоемов, в которых осуществлялись процессы осадкообразования. Как показали исследования А.В. Щербакова [77], В.И. Дворова [11], Е.А. Баскова [1], В.Н. Холодова [68], В.Н. Холодова, Г.Ю. Бутузовой [72], Д.И. Горжевского и др. [8], источником металлов в них являются сами вмещающие осадочные породы, а главной движущей силой, согласно представлениям А.А. Карцева и др. [25], Дж. Берета [80], М.К. Пауэрса [87, 88], Е.А. Перри и Дж. Хауэра [86], В.Н. Холодова [63-67, 69, 71], Б.В. Григорьянца [9], В.А. Дрица и А.Г. Коссовской [13], является образование аномально высоких пластовых давлений (АВПД) за счет увеличения геостатического давления и отжатия захороненных поровых вод или за счет минеральных трансформаций глинистых минералов. Эту последнюю группу гидротерм А.А. Карцев и др. [25], а также Н.Б. Вассоевич и др. [6] предложили именовать элизионными от греческого "элизио" - отжимаю. Условиями ее образования и рудогенерирующим результатом деятельности посвящена данная работа.

Следует, подчеркнуть, что в чистом виде выделить ту или другую группу металлоносных гидротерм бывает довольно трудно; в глубоких водоносных комплексах, как правило, преобладают процессы смешения генетически различных растворов. Как следствие, даже между вадозными инфильтрационными водами и глубинными элизионными образованиями провести четкую границу бывает затруднительно.

Еще более усложняет картину расслоенность земной коры и тесная гидродинамическая связь между различными уровнями разуплотнения, осуществляемая с помощью листрических разломов [58]; эти особенности превращают арену деятельности металлоносных терм - земную кору и мантию - в своеобразный локально проницаемый в вертикальном и горизонтальном направлении "сэндвич".

Все сказанное заставляет начать анализ фактического материала с построения чисто теоретической модели формирования элизионных рудоносных растворов.

Элизионные системы чаще всего оказываются приуроченными к тем тектонически активным регионам, в которых особенно резко проявляются нисходящие движения. Интенсивные прогибания способствуют здесь накоплению колоссальных масс осадочного материала; мощности осадочных толщ в таких регионах достигают 10-15 км и более.

При образовании таких очень мощных разрезов каждый пласт начинает свое развитие с образования рыхлого осадка на дне водоема. Затем он скрывается под толщей более молодых осадков, проходит стадию диагенеза; по мере того, как мощность перекрывающих его отложений растет, увеличиваются давления, а также температуры, воздействующие на компоненты, слагающие породу. Пласт осадка довольно быстро теряет связь с термодинамической обстановкой дна моря, постепенно погружается в область высоких давлений и температур и уплотняется.

Здесь следует напомнить, что при переходе от верхних к нижним частям стратисферы и давление и температура растут чрезвычайно активно. Так, например, во многих прогибах континентального блока на глубине 5-6 км температура колеблется от 150 до 200°C, а давление достигает 1400-1600 атм.

Характерно, что в процессе нисходящих тектонических движений особенно резко проявляются различные литологические свойства осадочных отложений. Пластичные глины ведут себя как резиновые губки: образуя рыхлые и пористые осадки на дне моря, они пропитываются морской водой, а затем, при погружении в стратисферу, быстро уплотняются и отдают ее в смежные пласты. Жесткие песчаники и некоторые разновидности карбонатных пород, наоборот, формируют малопористые илы, слабо уплотняются при погружении и в связи с этим легко отжимающуюся из глин, в свое поровое пространство (рис. 1).

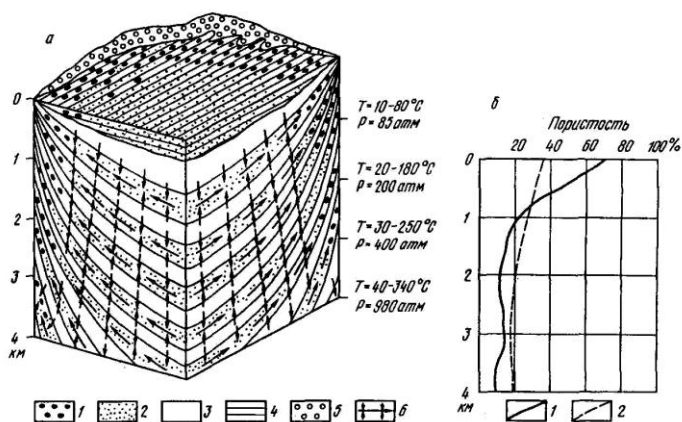


Рис. 1. Механизм перераспределения вод в элизионных бассейнах
 а - блок-диаграмма элизионной системы: 1 - конгломераты; 2 - песчаники; 3 - глины; 4 - море; 5 - суша; б - направление отжимания вод б - соотношение пористости осадочных отложений на разных глубинах: 1 - глины, 2 - песчаники принимают воду,

Нередко в наиболее погруженных участках таких пластов-коллекторов в результате поступления отжатых из глин вод образуются избыточные гидростатические давления и, как следствие, происходит отток вод от центра к периферии впадины; пласты хорошо проницаемых пород дренируют глинистые толщи, освобождающиеся от избытка захороненных вод на больших глубинах. Сходные процессы происходят и в тех случаях, если толщи глинистых отложений пересекаются проницаемыми тектоническими разломами, имеющими выход на дневную поверхность; воды, отжатые из глин, вторгаются в такие дренирующие системы и вдоль плоскости нарушений осуществляется отток вод из области высоких давлений к низким, из глубин - к поверхности Земли.

Во всех этих случаях главной движущей силой разгружающихся элизионных систем являются уплотняющие толщи глинистых пород; об этом свидетельствует сравнение средних кривых изменения пористости глин и песчаников, приведенных на рис. 1. Очевидно, что именно глины отличаются очень большой пористостью на дне конечного водоема стока (до 80%) и быстро теряют захваченную воду уже на глубине ~1 км, где их пористость падает до 10%. В отличие от них песчаники с их жестким терригенным каркасом имеют пористость, колеблющуюся от 35 до 18%, и уменьшают поровые пространства при погружении очень медленно и постепенно.

Следует подчеркнуть, что вода, захороненная в глинах, находится в них в виде порового раствора ("свободная" вода), либо в связанном состоянии (сорбированная или кристаллизационная вода). При погружении в область высоких давлений и температур седиментационная "свободная" вода, первоначально заполняющая поры глин, довольно быстро переходит в смежные пласты-коллекторы, трещины и разломы (рис. 2); эта первая стадия дегидратации осуществляется довольно просто, хотя и в значительной степени зависит от скорости погружения пластов.

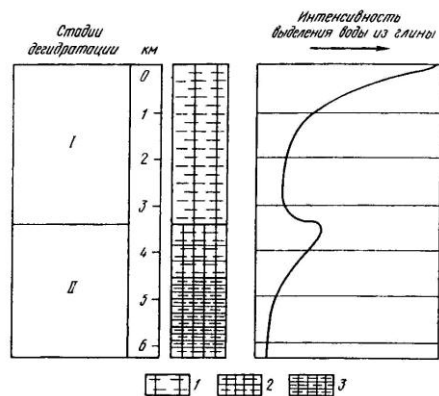


Рис. 2. Схема обезвоживания глин при их погружении на глубину 5-6 км
 I-монтмориллонитовая глина;
 2-зона разуплотнения пород; j _ гидрослюдистая глина

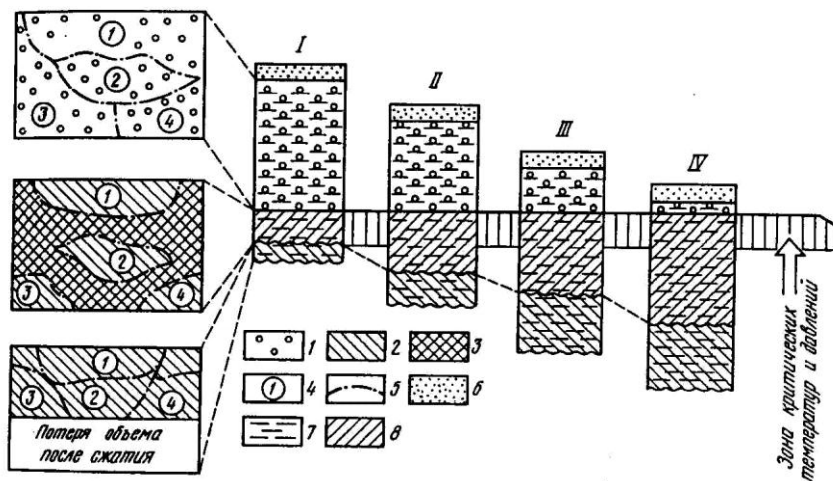


Рис. 3. Формирование зоны разуплотнения и anomalously высоких пластовых давлений (АВПД) в глинистых толщах

1 - монтмориллонит; 2 - гидрослюда; 3 - поровая вода; 4 - номера микроблоков глины; 5 - границы микроблоков глины; 6 - песчаники; 7 - глинистая толща с преобладанием монтмориллонита или гидрослюды; 8 - зона разуплотнения глин и АВПД; I-IV - разное положение глинистой толщи по мере ее погружения в глубь стратисферы.

Сложнее обстоит дело с водой, физически и химически связанной глиной; она остается в глине при минимальной пористости, а ее высвобождение происходит позднее, при переходе одних глинистых минералов в другие [80, 86, 87]. Вторая стадия дегидратации тесно связана с превращением глинистых минералов - разбухающего монтмориллонита, обычно преобладающего в зоне выветривания, в неразбухающую гидрослуду - постоянный компонент более глубоких зон. Процесс гидрослюдизации монтмориллонита осуществляется обычно под действием высоких температур (порядка 150-200°C на глубинах от 1 до 4 км.

Механизм выделения связанной воды в ходе трансформации глинистых минералов тесно связан с формированием зон разуплотнения глин и АВПД; он изображен на рис. 3. На чертеже слева показана тамикроситуация, которая возникает в глинах, когда блоки монтмориллонитовой фазы формируют гидрослюдистые образования и воду на уровне критических температур и давлений; при этом уменьшается объем блоков глины и увеличивается ее пористость, что и соответствует зоне разуплотнения.

Еще ниже вновь образованные блоки гидрослюдистого материала сближаются под действием возросшего геостатического давления и ВСЖ масса поровой воды отжимается вверх, в зону разуплотнения. Гидрослюдистая глина уплотняется, а в вышележащей зоне повышается поровое давление жидкости и усиливаются anomalously высокие пластовые давления.

Как хорошо видно в правой части рис. 3, мощность зоны разуплотнения и величина пластовых давлений в ней в значительной степени зависят от расположения погружающейся глинистой толщи по отношению к зоне критических температур и давлений. В самом начале этого процесса (положение I и II) мощность и интенсивность

проявления АВПД сравнительно невелики, но, по мере того как опускающаяся и глубь стратисферы глинистая монтмориллонитовая толща все больше охватывается гидрослюдизацией (положение III и IV), соответственно возрастают мощности области разуплотнения и величина АВПД в глинах.

Рост гидростатического давления завершается только тогда, когда в зону критических термодинамических показателей опускаются либо[^] вышележащий пласт-коллектор, либо система тектонических нарушений, способных дренировать обводнившую глину. Тогда поровые воды глин, накопившиеся в пределах зоны разуплотнения, устремляются в поровое пространство песчаников или карбонатных пород или уходят по трещинам, а пластовые давления в глинах резко падают. АВПД превращаются в нормальные поровые давления глин, характерные для данных глубин.

Рассматривая развитие всего процесса обезвоживания глин на глубинах до 5-6 км, приходится признать, что первая его стадия весьма существенно отличается от второй. Действительно, на первой стадии дегидратация глин происходит более или менее равномерно, постепенно уменьшаясь в соответствии с сокращением суммарного объема пор. Усиление или ослабление этого процесса определяется скоростью накопления вышележащих осадков, которая, в свою очередь, зависит от деятельности многих физико-химических факторов [46]. Следует также иметь в виду, что первая стадия дегидратации обязательна для всех глинистых отложений морского происхождения вне зависимости от их минерального состава.

Вторая стадия дегидратации, благодаря буферной роли зоны разуплотнения и АВПД, реализуется спонтанно, и периоды усиленной отдачи вод в разломы и пласты-коллекторы здесь всегда чередуются с периодами накопления поровых вод в самих глинистых породах. При этом интенсивность отжимания вод в значительной степени зависит от мощности и состава гидрослюдизирующей глинистой толщи, а периодичность этого процесса отражает, по-видимому, общее строение разреза.

Характерно также, что сам процесс гидрослюдизации монтмориллонитовых глин запрограммирован еще в ходе накопления осадка на дне моря; в тех более редких, правда, случаях, когда среди осадочных отложений получают распространение каолиновые, первично-гидрослюдистые или хлоритовые глины, вторая стадия дегидратации редуцируется и не играет большой роли в общем процессе обезвоживания глинистых толщ. Наоборот, при накоплении в морском водоеме преимущественно монтмориллонитовых глинистых пластов вторая стадия дегидратации оказывается проявленной в полную силу. В этом случае ее геологическое значение очень велико.

Характерно, что формирование зоны разуплотнения, в пределах которой осуществляется значительное обводнение глин, сопровождается резким усилением их пластичности. В результате этого на глубинах от 1 до 4 км в глинах осадочной толщи возникает ослабленная зона, вдоль которой могут легко осуществляться самые разнообразные тектонические деформации; дисгармоничная складчатость, срывы и пологие надвиги могут быть сосредоточены именно в тех местах разреза, где появляются зоны разуплотнения.

Нельзя не отметить также, что в реальных осадочно-породных бассейнах эффекты обезвоживания на первой и на второй стадиях дегидратации обычно суммируются и формируется общий отток высвобождающейся воды, охватывающий разломы, зоны повышенной трещиноватости и пласты-коллекторы; он повсеместно направлен снизу вверх

и от центра впадины к ее периферии [69, 70].

В целом процесс гидрослюдизации монтмориллонита представляет собой довольно масштабный геологический процесс. Количество воды, выделяющейся при гидрослюдизации, составляет 10-15% от исходной влажности глинистого ила. Согласно нашим расчетам, из 1м3 монтмориллонитовой глины может высвободиться 230-350 кг воды [64].

Важно также, что процесс образования зоны разуплотнения чем-то напоминает накачивание автомобильной камеры: чем дольше развивается непрерывный процесс гидрослюдизации, чем большие мощности глин он охватывает, тем выше растут АВПД и тем интенсивнее проявляет себя последующее внедрение воды в разломы и песчаные пласты-коллекторы.

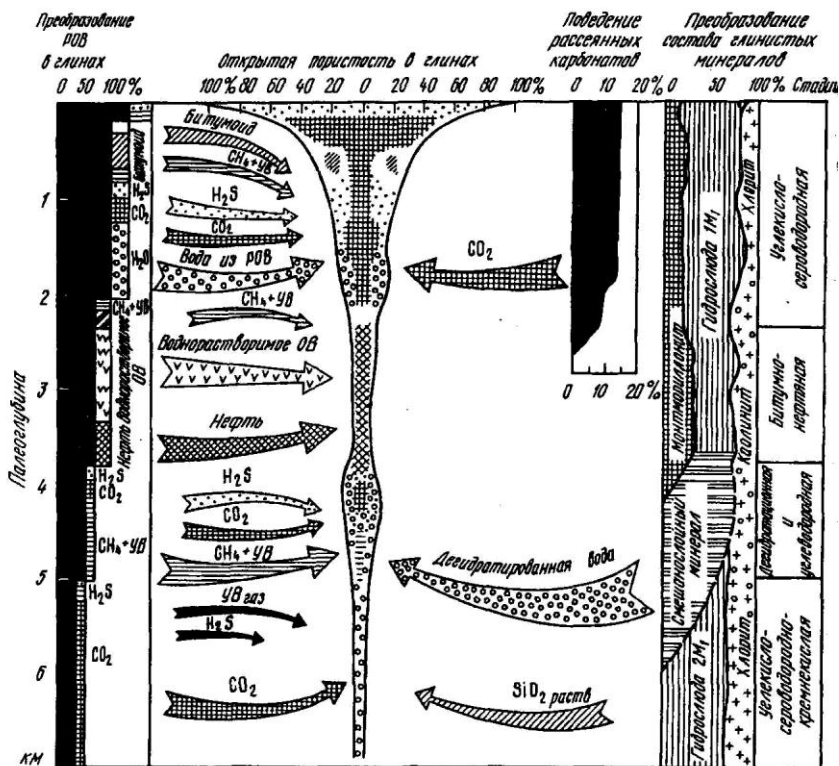


Рис. 4. Схема формирования газоводных растворов в глинах элизионного осадочно-породного бассейна

При рассмотрении элизионной модели формирования металлоносных растворов следует иметь в виду, что глинистые осадки, возникающие на дне морских водоемов, содержат обычно большое количество рассеянного органического вещества (РОВ), обломки кремневых и карбонатных раковин, а также примесь некоторых рудных химических элементов - Fe, Mn, Co, Ni, Mo и др. Расчеты показывают, что 1 м3 глины может содержать от 50 до 350 кг РОВ, а также 100-200 кг карбонатов, сконцентрированных в породе за счет

гибели планктонных и бентосных организмов, населявших древние моря. Кроме того, в этом же объеме глины находятся 50-150 кг железа, 10 кг титана, 1 кг марганца, 100-150 г никеля и 50-100 г меди, свинца и цинка.

Все эти реакционноспособные компоненты могут принять участие в образовании металлоносных терм; целая гамма физико-химических процессов, самопроизвольно возникающих внутри осадочных толщ, способствует их растворению в поровых водах, мобилизации и переносу в соответствии с действием гидродинамических факторов.

Общая гипотетическая схема формирования газодинамических растворов в глинах за счет рассеянных в них компонентов приведена на рис. 4; на ней сделана попытка охарактеризовать поведение РОВ, рассеянных карбонатов и кремнезема при погружении на глубину 6-7 км. Напомним, что при опускании глин на 1 км температура достигает 20-90°C, а давление - 270-300 атм; на глубине 2 км - 40-180°C и 540-600 атм; на глубине 3 км - 60-270°C и 810-900 атм и т.д. Иначе говоря, двигаясь сверху вниз, в глубь стратисферы, глины подвергаются воздействию все более высоких температур и давлений, становясь при этом источником самых разнообразных химических соединений, поступающих в поровые воды.

В левой части графика рис. 4 показаны те преобразования РОВ, которые были установлены в кембрийских отложениях Сибирской платформы, мезозойских отложениях Западной Сибири и третичных толщах Предкавказья С.Г. Неручевым с соавторами [48]. Эти исследователи использовали фактический материал большого коллектива сотрудников ВНИГРИ и Института геологии и геофизики СО АН СССР; в них комплексно изучался состав и отражательная способность витринита глинистых толщ. При этом степень катагенетических преобразований глин, оцененная по витриниту, сопоставлялась с компонентным и химическим составом РОВ сапропланктогенного морского происхождения. Сумма РОВ, отложенного первоначально на дне морского водоема, взята за 100%; по оси абсцисс откладывались глубины погружения глинистых толщ. Черной заливкой показано относительное количество остаточного РОВ на различных глубинах; ширина светлых столбиков рядом соответствует общему количеству производных РОВ, выделяющихся из глин на каждом этапе их преобразования.

В соответствии с графиком можно выделить пять этапов преобразования РОВ глинистых отложений.

Первый этап соответствует стадии диагенеза; здесь под действием бактериального населения обводненных илов происходит расщепление белков, жиров и углеводов захороненных органических остатков и образуются гуминовые кислоты и фульвокислоты [59], слагающие основную массу РОВ. Под действием сульфатредуцирующих бактерий S04 морская вода восстанавливается до H₂S, а окисляющаяся органика выделяет массы C02; возникшие газообразные компоненты в глинистых илах разворачивают целую цепь минеральных новообразований. Формируются диагенетические сульфиды, карбонаты, силикаты. Общий расход органического вещества на этой стадии оценивается в 30-40% от исходного [59]. Последующие этапы преобразования РОВ охватывают стадию катагенеза. На глубинах 200 м - 2 км термолиз и термокатализ РОВ способствуют уменьшению остаточной органики до величины 50-55%, а гуминовые кислоты здесь абиогенным путем преобразуются в кероген. Часть РОВ разлагается и за счет нее в поры глин поступают воды, битумоиды, газообразные углеводороды, C02 и H₂S.

В интервале глубин 2-3,7 км глинистые отложения попадают в главную фазу нефтеобразования; общая масса остаточного РОВ вновь сокращается до 37-38%, причем на

этом этапе начинается усиленное разложение керогена. В результате продолжающегося термолитиза РОВ рождает протонепфть, воднорастворимую органику, газообразные углеводороды, битумоиды.

При погружении на глубину 3,7-5 км теряется еще 12-13% РОВ, которое производит газообразные углеводороды, H₂S и CO₂; на этом этапе в глинистых толщах сохраняется только 25% от исходного РОВ.

Наконец, в интервале 5-7 км сохраняется только 17-18% исходного РОВ; реакционноспособная часть органики преобразуется в CO₂ NH₂S.

Чрезвычайный интерес для понимания процессов рудообразования в элизионных системах представляет поведение рассеянных в глинах карбонатов. Как было показано в экспериментальных работах Н.Г. Киссина и СИ. Пахомова [27, 28], в тех случаях, когда мы имеем дело с открытой системой, т.е. газообразное CO₂ может свободно удаляться из глин, при их нагревании до 70-120°C карбонатный материал способен гидролизироваться по схеме: CaCO₃(тв) + H₂O \rightleftharpoons Ca(OH)₂(раств) + OH⁻ + CO₂ (газ). При этом устанавливается определенный ряд гидролиза: вначале с водой реагируют карбонаты железа (сидерит, анкерит), затем - магнезия (магнезит, доломит) и на заключительной стадии - карбонаты кальция (кальцит).

На рис. 4 в правой части графика охарактеризовано поведение карбонатов, рассеянных в глинистых толщах. Очевидно, что на глубине 2-2,5 км при высокой проницаемости глинистых толщ рассеянный в породах карбонатный материал под действием повышенных температур начнет разлагаться и даст начало появлению в поровых водах большого количества CO₂ [64,65].

Менее четко охарактеризовано поведение рассеянных в глине включений кремнезема. Согласно данным Г. Окамото и др. [85], а так-же К.Б. Краускопфа [35], растворимость аморфной кремнекислоты линейно связана с повышением температуры и возрастает также в щелочных средах, при pH - 9; характерно, что при 0°C аморфный кремнезем растворим до 60-80 мг/л; при 75-90°C - до 300-380 мг/л; при 155°C - до 700 мг/л, а при 200°C - почти до 1100 мг/л. Естественно, что на глубине 5-7 км, где средние температуры колеблются от 200 до 300°C, теоретически говоря, должны формироваться кремнекислые растворы, с высоким содержанием растворенной SiO₂. Этому в значительной степени способствует увеличение CO₂; согласно экспериментальным данным Е.С. Кабановой [20], повышение содержания CO₂ в растворах способствует усиленному растворению кварца, халцедона, опала.

На рис. 4 зона растворения кремневых включений в глинах условно обозначена в правой части чертежа на глубинах 5-7 км.

Итак, общий анализ рис. А позволяет прийти к выводу, что одни и те же глинистые толщи при погружении на разные глубины становятся источником разных газодных растворов.

На стадии диагенеза в полужидких илах из них выделяются биогенные углекислота и сероводород; возможно присутствие газообразных углеводородов.

В верхней зоне катагенеза, ограниченной интервалом 0,2-2 км, все большую роль начинает играть абиогенная углекислота. Вся эта стадия элизионного процесса может быть названа углекисло-сероводородной.

При погружении глинистых толщ на глубины от 2 до 4 км ведущим процессом становится формирование жидкой нефти, растворимых в воде или газообразных углеводородов; наступает битумоидно-нефтяная стадия.

На глубинах от 4 до 5 км в глинах протекают процессы гидрослюдизации и дегидратации. Примерно в этом же интервале из РОВ формируются газообразные углеводороды, а также углекислота и сероводород. Эти глубины соответствуют главной фазе газообразования; мы будем его называть дегидратационной и углеводородно-сероводородной стадией.

Наконец, на глубине от 5 до 7 км сильно изменившаяся и истощенная глинистая толща вновь должна стать поставщиком углекислоты, отчасти углеводородных газов, сероводорода и кремнекислоты. Реализуется углекисло-сероводородно-кремнекислая стадия [65].

Предложенная нами выше теоретическая модель элизионных процессов существенно трансформируется в толщах различного литологического состава и рождает довольно сильно отличающиеся друг от друга катагенетические рудопоявления. С этой точки зрения особенно сильно видоизменяются элизионные процессы, протекающие в терригенно-глинистых, угленосных и красноцветных формациях.

Элизионные процессы в терригенно-глинистых формациях. В терригенно-глинистых флюидоидных формациях развитие элизионных процессов в значительной степени зависит от мощности и состава глинистых толщ. При благоприятных обстоятельствах, т.е. при достаточно широком развитии монтмориллонитовых глин большой мощности, содержащих обогащенные органическим веществом нефтематеринские свиты [6], зоны разуплотнения, АВПД и флюидизации становятся очагами формирования катагенетических пльвунов, тесно связанных с возникновением разнообразных песчано-глинистых диапиров - кластических даек, "горизонтов с включениями" и грязевых вулканов и глинистых диапиров [65]. Кроме того, в терригенных, карбонатных, а реже - в глинистых коллекторах в благоприятных структурных обстановках здесь формируются разнообразные залежи нефти и газа [5, 6, 25].

Кластические дайки - крупные, причудливые трещины в глинах, заполненные плотно сцементированным песчаным материалом, морфологически сходные с так называемыми нептуническими дайками. В одних случаях они пересекают слоистость вмещающих глин, в других - залегают согласно с напластованием. Дайки часто образуют сетку вокруг нормально залегающих слоев песчаника, ответвляясь от них сверху и книзу. Имеют причудливые формы, довольно значительные размеры, отличаются постоянным присутствием среди песчаных зерен остроугольных фрагментов вмещающих глин, широким развитием сидеритового или сульфидного цемента, часто пропитанного бурыми битумоидами. Весьма характерны стенки секущих напластование даек, на которых обычно отпечатаны слойки вмещающих глин, а иногда и содержащиеся в них диагенетические карбонатные конкреции.

"Горизонты с включениями" предоставляют собой глыбы, боллы или обрывки песчаных пластов, залегающих среди сильно перемятых глин. Обычно песчаные включения имеют различные формы и размеры, находятся между двух совершенно недеформированных пластов песчаника, причем мощность таких горизонтов обычно выдерживается на значительных расстояниях. Между кластическими дайками и "горизонтами с включениями" наблюдается ряд постепенных переходов.

Грязевые вулканы являются результатом прорыва на земную поверхность массы грязебрекчий или песчаного разжиженного материала. Морфологически они представлены либо кратерными провалами, либо конусовидными поднятиями размером 1,7 км в

поперечнике и 0,4 км в высоту. "Корни" вулканов опускаются на глубину более 2-3 км, жерла четко контролируются системой разломов, чаще всего приуроченных к своду антиклинальных поднятий, а кратерные площадки этих сооружений обычно покрыты многочисленными мелкими сальзами и грифонами, сквозь каналы которых периодически изливается глинистый раствор, иногда с битумоидами, и извергаются газовые пузыри. Довольно длительные эпохи грифонно-сальзовой деятельности время от времени прерываются крупными, но кратковременными извержениями грязебрекчий, флюидов и газов. В деятельности большинства грязевых вулканов устанавливается четко выраженная ритмичность. В жерлах древних грязевых вулканов, вскрытых эрозией, часто фиксируются кластические дайки (Алигул, Боядаг, вулканы Туркмении).

Широкое развитие песчано-глинистых диапировых структур во многих осадочно-породных бассейнах мира и их тесная связь с нефтегазообразованием наводит на мысль о том, что их формирование отражает пластическое состояние пород, слагающих зону разуплотнения на больших глубинах. Глины, поровые пространства которых заполнены флюидом, и флюидизированные пески в зоне АВПД обладают способностью вести себя как вязкая субстанция и поэтому легко выжимаются, перетекают и участвуют в формировании трещин-гидроразрывов. При этом перепады поровых давлений часто определяют потерю пластичности пород и плотную цементацию песчаников в результате образования цемента за счет разжижающих их флюидов.

Элизионные процессы в угленосных формациях. Механизм разуплотнения и дефлюидизации, действующий в терригенно-глинистых формациях, может быть распространен и на угленосные формации. Так, А.Г. Коссовская и др. [32], Н.В. Логвиненко [40], Л.Г. Рекшинская [56], Г.В. Карпова и др. [22, 23] установили, что в глинах угленосных отложений Донбасса, находящихся на стадии раннего и среднего катагенеза (угли марки Бг, Бз, Д), широко распространены каолинит, монтмориллонит, гидрослюда 1М, 7А-хлорит. При переходе к позднему катагенезу (рубеж 2,5-3,5 км) в зоне жирных углей (Ж) содержание монтмориллонита резко падает и начинают преобладать смешанослойные образования, а еще ниже, в зоне развития газовых углей (Г), широко развита гидрослюда 1Мd. Иначе говоря, здесь, как и в терригенно-глинистых формациях, прослеживается зона гидрослюдаизации монтмориллонита. Как показали наблюдения Я.Ф. Канана [21], именно с зоной развития углей марки Ж—Г связана основная масса взрывоопасных песчаников и угленосных пластов. Возможно, что вблизи от рубежа фазового преобразования глинистых минералов расположены также кластические дайки и инъекции, описанные в статьях О.М. Орлова [49] и А.Г. Лучин-кина [42].

В то же время следует подчеркнуть, что дефлюидизация угленосных формаций существенно отличается от дефлюидизации терригенно-глинистых формаций. В первом случае наряду с наличием глин большую роль играет обезвоживание биогенных скоплений ряда торф-уголь.

. В процессе углеобразования (оторфованье и углефикация) отмирающий растительный материал поглощает из болот, озер и морей огромное количество воды. Как показал еще Ю.А. Жемчужников [15], при углеобразовании вода уходит за пределы угольного пласта и его объем уменьшается в 10-12 раз.

Наряду в водой экзотермический процесс разложения растительности и формирования углей служит источником многих газов, в первую очередь, метана и углекислоты. По данным А.И. Кравцова [34], оторфованье может быть выражено уравнением $4C6H_{16}O_6 =$

$7\text{CH}_4 + 8\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, где $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - клетчатка растительных тканей, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ - твердый остаток, соответствующий каменному углю. Очевидно, что метан, углекислота и вода являются главными компонентами, которые образуются в ходе оторфования и углекислотной, формируют газодонные смеси и активно воздействуют на преобразование илов и вмещающих пород, слагающих угленосные формации. В более глубоких зонах катагенеза к ним присоединяются азот, тяжелые углеводороды, водород и сероводород [15].

Следует также иметь в виду, что в угленосных отложениях многих регионов накапливается большое количество угольных пластов, ритмично чередующихся с глинами, алевролитами, песчаниками и известняками. Так, угленосная толща Донбасса содержит до 330 пластов мощностью 0,6-17 м [54]. Их дегидратация и дефлюидизация представляют собой мощное геологическое явление.

Под воздействием выделяющихся газодонных смесей в илах и породах углесодержащих отложений происходит интенсивное перераспределение тех химических элементов, которые типичны для торфяников и углей - Ge, Zr, B, Sr, V, U, Ni, Co, Cr, Pb, Zn, W, реже Tl, Be, Sc, Ti, Ga, TR, Ag, Sn и др. [2, 78]. Кроме того, в них интенсивно формируются конкреции, тонштейны и разновозрастные новообразования глинистых минералов - каолинита, хлорита, гидрослюд, монтмориллонита и др. [16, 17]. В результате геохимически интенсивно протекающей первой стадии дегидратации в угленосных толщах на стадиях диагенеза, а также раннего и среднего катагенеза снижается относительное количество монтмориллонита. Как следствие, вторая стадия дегидратации в глинах угленосных формаций оказывается заметно ослаблена. Поэтому для угленосных формаций не типичны грязевые вулканы и "горизонты с включениями", а кластические дайки встречаются реже, чем в терригенно-глинистых отложениях.

Угленосные отложения часто парагенетически бывают связаны конкреционно-линзовидными и пластовыми залежами сидеритов [59, 61-73]; последние являются чрезвычайно продуктивными рудоматеринскими отложениями и при развитии элизионных процессов способны вначале интенсивно растворяться и обогащать возникающие термальные растворы железом, марганцем, фосфором, а также свинцом, кобальтом, никелем, медью, цинком и другими металлами, а затем, при дегазации растворов или при встрече с сероводородными барьерами отлагать сульфиды этих элементов.

В результате, как было нами показано на примере ниже-средне-юрских отложений южного склона Большого Кавказа [73], элизионное рудообразование формирует пластово-линзовидные, линзовидные, конкреционные и жильные залежи колчеданных и колчеданно-полиметаллических месторождений. К образованиям этого типа, по нашему мнению, относятся крупные месторождения медно-пирротинового пояса Кавказа - Филизчай, Кизил-Дере, Кацдаг, Катех, Курдул, Магхалор Аданге, Жихих и др.

Элизионные процессы в красноцветных формациях. В красноцветно-галогенных аридных толщах дегидратация и дефлюидизация, по видимому, также осуществляются по схеме гидрослюдизации монтмориллонита, однако здесь процесс осложняется из-за присутствия в разрезе эвапоритов - карбонатных пород, гипсов, ангидритов, галита, сильвина, полигалита и калийных солей, накопление которых отражает разные стадии развития эвапоритовых водоемов.

В твердых осадках выпаривающихся осадочных водоемов захороняется большое количество высокоминерализованных и различного состава рассолов. Как показал М.Г. Валяшко [4], на гипсово-карбонатной стадии объем рассола в 185 раз превышает объем

осаждающихся солей, на галитовой стадии - почти в 2 раза, а на стадий образования карналлита объем твердого осадка в 2 раза меньше рапы] Так как в природе наиболее широко распространены осадки водоемов низких ступеней осолонения, не вызывает сомнения, что уплотнение солей на глубине сопровождается выдавливанием во вмещающие породы-коллекторы большого количества высокоминерализованных геохимически активных маточных или погребенных рассолов. Этому способствуют огромные мощности (до 4000 м) и площади (4 тыс. -3 млн км²), занятые галогенными формациями [14,19].

Морская вода представляет собой хлоридно-сульфатно-карбонатный, натриево-магниево-кальциевый рассол с общей минерализацией 3,5% или 35 г/кг солей. После ее испарения и последующего осаждения карбонатов и гипса минерализация достигает 320 г/кг, а в составе ионов преобладают хлориды натрия и магния.

Маточные рассолы, захороненные в эвапоритовых толщах, повышают их электро- и теплопроводность, усиливают пластичность солевых масс. В древних солеродных бассейнах на участках со значительной мощностью эвапоритовых формаций (-1500-2000 м) широко проявляется "соляная тектоника" - формируются соляные диапиры, штоки, поднятия [12, 19, 55, 76]. В какой-то мере эти образования являются аридными аналогами кластических даек, "горизонтов с включениями" и грязевых вулканов.

Диапиризм солеродных отложений в некоторых осадочно-породных бассейнах приобретает значение крупного геологического явления. Так, на базе девонских солеродных толщ в Днепровско-Донецкой впадине сформировалось более 76 антиклинальных поднятий, в ядрах которых залегают соляные штоки. Размеры куполов достигают 20-30 км в поперечнике, а корни уходят на глубину 5-7 км. По форме различаются гребни, линзы, столбовидные и грибовидные штоки. В районе Голфкост (США) изучено более 100 соляных куполов. Размеры поднятий превышают 6,5 км, в плане они эллиптической формы и сверху осложнены кепроками. Эти диапировые структуры имеют корни в юрских или пенсильванских солеродных отложениях [55].

Причины выдавливания соляных масс и формирования диапиров выяснены не до конца. Предполагается, что в этом процессе большую роль играют темп дегидратации и увеличение плотности осадочных пород, перекрывающих соленосные отложения; содержание рассолов и воды в солеродной формации; состав, характер и мощность эвапоритовых толщ; температура и давление на глубине залегания солематеринской свиты.

А.Е. Хотьков и Г.Ю. Валуконис полагают, что на глубине 1,5-3 км соляная порода становится подвижной, а еще глубже (5-10 км) "... вполне вероятно плавление соляных минералов и образование флюидальных струй, поднимающихся вверх так же, как это имеет место со струями подземных вод. В верхних горизонтах соли охлаждаются и накапливаются, образуя вторичные залежи солей..." [75, с. 163].

Маточные рассолы, отделяющиеся от эвапоритовых пластов, внутри солеродных формаций способны производить большую геохимическую работу; в ходе ее они сами испытывают ряд сложных вторичных преобразований. При этом отмечается довольно четкая направленность процессов: магний, унаследованный от состава морской воды, интенсивно обменивается на кальций пород. В результате путь перемещения рассолов трассируется формированием аутигенных катагенетических минералов - магнезиальных карбонатов и силикатов.

Действительно, как было показано ранее [10, 31, 43, 50] и подтверждено

экспериментально [7], в результате деятельности рассолов широко развита эпигенетическая доломитизация карбонатных пород. В ряде случаев [51, 90] образуются многочисленные магнезиальные силикаты - Mg-монтмориллонит, Mg-хлорит, корренсит, тальк, серпентин, сепиолит, палыгорскит и др.

Важной особенностью карбонатных красноцветных формаций является чрезвычайно слабая зрелость терригенного материала, слагающего в них песчаники и алевролиты; здесь редко дело доходит до олигомиктовых образований и, как правило, распространены граувакки или аркозы [33]. Их широкое развитие в толщах красноцветных формаций предопределено дефицитом влаги и преобладанием механического разрушения исходных материнских пород [60].

Характерно, что в обломках граувакк нередко оказываются сконцентрированы металлы, особенно типичные для данной петрографической провинции. Так, например, граувакки Приуралья, по данным А.Г. Коссовской и В.Д. Шутова [33], существенно обогащены медью и хромом, в песчаных красноцветных толщах Тянь-Шаня [41, 47] встречены повышенные количества меди и свинца, в граувакках красно-цветных формаций Вайоминга Дж Вайн и Е. Турелот [92] обнаружили концентрации U, Th, Co, Cr, V, Ni, Zr.

Очевидно, что граувакковые терригенные комплексы можно рассматривать как потенциально рудогенерирующие образования или рудоматеринские толщи; они еще на стадии осадкообразования становятся носителями многих металлов в рассеянной форме.

Воздействия горячих рассолов на обогащенные металлами породы-коллекторы может, по-видимому, способствовать их избирательному извлечению. Эксперименты, подтверждающие это положение, были проведены В.И. Дворовым [11]; позднее Н.И. Хитаров [62] показал, что при взаимодействии хлоридных растворов с вмещающими породами при высоких температурах и давлениях образуются концентрации свинца, достигающие 3-5 г/л. При этом особенно легко переходят в раствор именно те химические элементы, которые способны образовывать устойчивые хлоридные комплексы ряда $MeCl_4$ - $MeCl_4$, т.е. медь, свинец, цинк, серебро.

Таким образом, в красноцветных формациях выделяющиеся из эвапоритовых залежей рассолы в глубоких частях осадочно-породных бассейнов довольно быстро обогащаются растворенными в них металлами и превращаются в рудоносные гидротермы.

В гидродинамике отделяющихся от эвапоритов рассолов большую роль играют гравитационные силы. В случае, если АВПД недостаточны для движения рапы вверх по восстанию пластов-коллекторов и по разломам, в элизионных системах осуществляется медленное просачивание рассолов сверху вниз, в подсолевые части разреза. Следы такого гравитационного просачивания довольно отчетливо зафиксированы в девонских отложениях Припятской впадины [31, 42, 43, 63, 64].

Наоборот, в энергетически мощных элизионных системах, при высоких пластовых давлениях, металлоносные рассолы будут легко включаться в общее центробежное движение вод. При этом так, как это имеет место в пределах Южно-Каспийской впадины и Западной Туркмении, они начнут отжиматься и мигрировать по разломам, а также пластам-коллекторам снизу вверх и от центра к периферии и формировать тектонически экранированные залежи. Реже будут наблюдаться разнообразные минеральные кольматации в разломах и формирование соляных самоизливающихся источников [11, 69, 70].

Еще одна особенность карбонатных (аридных) красноцветных формаций была

установлена сравнительно недавно: с ними тесно, парагенетически, ассоциируются черные сланцы, газонефтяные месторождения и залежи сероводорода. Все эти образования являются потенциальными геохимическими концентраторами редких и цветных металлов и при благоприятных обстоятельствах способны накапливать их в промышленных количествах [67, 72].

Парагенез карбонатных красноцветных формаций с черными сланцами и глинами, содержащими повышенное количество рассеянного органического вещества, был описан в работах Н.М. Страхова [59], С.М. Корневского [29] и ряда других исследователей, хотя причины, вызывающие это сонахождение, до конца не ясны.

Черные и горючие сланцы известны в нижнекембрийских эвапоритсодержащих красноцветях Сибири, в девонских солеродных отложениях Припятской впадины и США, в пермских красноцветных и соленосных толщах Европы, в третичных отложениях Кавказа и Предкарпатья, содержащих соленосные пачки.

С красноцветными карбонатными толщами очень часто пространственно ассоциируются месторождения нефти и газа. Газонефтяные месторождения, залегающие среди аридных отложений, локализованы в кембрии Сибири, в девоне Припятской и Минусинской котловин, а также Мичиганского бассейна, Аппалачей и Восточного внутреннего бассейна США, в девонских и пермских отложениях Днепровско-Донецкой впадины, в пермокарбоне Приуралья, Мичиганского бассейна и Аппалачей (США), в Перми, Прикаспийской впадины, в юрских толщах Монголии, Амударьинской и Таджикской депрессий, в миоцене Предкарпатья, Ферганы, Италии и КНР, в верхнетретичных отложениях Туркмении, Азербайджана и Чехии.

Как "черные" или горючие сланцы, так и скопления нефтяных углеводородов могут создавать условия, благоприятные для развития элизионного рудогенеза. При этом следует иметь в виду, что часто не сами эти образования, а подземные воды, тесно связанные с такими скоплениями органического вещества, могут способствовать разрушению хлоридных комплексов и осаждению меди, свинца и цинка в виде сульфидов или в сорбированном виде. Большая интенсивность тех химических процессов, что протекают вблизи от водонефтяных контактов разрушающихся нефтяных залежей хорошо известна благодаря работам В.Н. Холодова и др. [74], А.К. Лисицина [38], А.А. Карцева [24] и многих других исследователей.

Существенную роль в качестве осадителей металлов из элизионных рудосодержащих растворов могут играть скопления сероводорода. Залежи этого газа в красноцветных формациях известны во Франции (Лак), в Канаде (Окоток), в США (Голфкост, Уордленд и др.), в СНГ (Карачаганак, Дангизкуль, Уртабулак, Ташкудук и др.).

Происхождение скоплений сероводорода в этих случаях чрезвычайно трудно объяснить с помощью обычной бактериальной сульфат-редукции, которая является основой биогенных диагенетических преобразований в современных морях; дело заключается в том, что многие залежи H_2S , встреченные среди красноцветов, [сформировались] по-видимому, на больших глубинах, там, где высокие температуры! (более $75-80^{\circ}C$) препятствуют развитию серобактерий. Отсутствием сульфатредуцирующих бактерий в водах, парагенетическая связь залежей H_2S с галогенными толщами, избыток растворенных сульфатов и водах и частое присутствие в них растворенных углеводородов заставляют предположить возможность абиогенного восстановления сульфатов.

Как показали эксперименты Х. Сакаи [89], В. Толанда [91], Н.Б. и Р.Б. Валитовых [3],

жидкие и газообразные углеводороды способны восстанавливать сульфаты уже при температуре 100-150°C. Эта реакция, генерирующая сероводород, особенно стимулируется в присутствии карбонатов. Как следствие в области развития красноцветных эвапоритовых отложений нередко формируются залежи сероводорода; имеющие промышленное значение, а на их газоводных контактах разрушаются хлоридные комплексы металлов и образуются скопления сульфидов.

Наконец, следует иметь в виду, что элизионные металлоносные растворы обычно представляют собой сложную многокомпонентную систему, в которой растворенные элементы находятся в равновесии с газообразными. В связи с этим иногда для них роковым оказывается переход из одной среды в другую и особенно из слабопроницаемых глин в хорошо проницаемые пласты-коллекторы, трещины или разломы; Еще ярче сказывается на процессах минералообразования выведение такой системы на дневную поверхность. Во всех таких случаях дегазация флюида смещает равновесие в растворе: из него выпадает твердая фаза - рудные сульфиды, карбонаты или силикаты.

Подводя итоги всему изложенному выше можно считать, что в целом ряде особенностей состава и строения красноцветных карбонатных формаций уже на самых ранних стадиях осадочного процесса оказывается запрограммированным формирование стратиформных сульфидных месторождений меди, свинца, цинка и сопутствующих им Ag, Mo, As, Sb, Co, Ni, Bi, V, Cd. Более поздние элизионные процессы как бы раскрывают возможности этих образований и способствуют реализации гидротермально-осадочного рудогенеза.

При этом одна группа металлов (Cu, Fe, As) в виде халькозина, борнита, халькопирита, блеклой руды и ковеллина с сопутствующими элементами-примесями локализуется в терригенной части красноцветов, тогда как другая, представленная галенитом и сфалеритом с сопутствующими химическими элементами, обычно оказывается связанной с карбонатной частью разреза.

Элизионное происхождение стратиформных залежей сульфидов в: красноцветах было недавно подробно обосновано в коллективной монографии Д.И. Горжевского и др. [8]; основой работы явилось частое сонахождение сульфидов с нафтидами и битумоидами, приуроченность рудных скоплений к развивающимся нефтегазоносным бассейнам и анализ палеогидрогеологических условий рудоносных структур.

Очень близкие результаты были получены Е.Н. Кашинцевой и Е.М. Шмариовичем [26], которые, всесторонне изучив газово-жидкие включения в сульфидах стратиформных залежей Большого Каратау (Ачисай, Миргалимсай), Сумсара (Узбекистан) и Джергалана (Северная Киргизия), связали их генезис с деятельностью восходящих термальных высокоминерализованных хлоридных рассолов, характерных для глубоких частей элизионных систем.

ЛИТЕРАТУРА

- Басков Е.Л. Основы палеогидрогеологии рудных месторождений. Л.: Недра, 1983. 264 с.
- Баранов Ю.Е. Редкие элементы в угленосных формациях // Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука. 1966. Т. 3. С. 736-755.
- Валитов Н.Б., Валитов Р.Б. Роль температурного фактора в формировании сернистых нефтей и катагенного сероводорода в карбонатных коллекторах (экспериментальное исследование) // Геохимия. 1975. № 9. С. 120-130.
- Валяшко М.Г. Генезис рассолов осадочной оболочки // Химия земной коры. М: Изд-во АН

СССР, 1963. Т. 1. С. 253-278.

Вассоевич Н.Б. Происхождение нефти // Вестн. МГУ. Сер. 4, Геология. 1975. К» 5. С. 3-23.

Вассоевич Н.Б., Бурлин Ю.К., Конохов А.И., Карнюшина ЕМ. Роль глин в нефтеобразовании // Сов. геология. 1975. № 3. С. 15-28.

Власова Н.К. Экспериментальное изучение процесса метаморфизации растворов морского галогенеза карбонатами и силикатами кальция: Автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1978. 22 с.

Горжевский Д.И., Карцев А.А., Павлов Д.И. и др. Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов. М.: Недра, 1990. 268 с.

Григорьянц Б.В. Складкообразование и сейсмичность // Геотектоника. 1990. № 6. С 61-69.

Гуревич В.И. О метаморфизации подземных вод в процессах катагенеза // Геология и геохимия. 1960. Вып. 3. С. 259-268.

Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М.: Наука, 1975. 178 с.

Деревягин В.С., Свидзинский С.А., Седлецкий В.И. и др. Нижнепермская галогенная формация Северного Прикаспия. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1981. 400 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 212 с.

Жарков М.А. История палеозойского осадконакопления. М.: Наука, 1978. 270 с.

Жемчужников Ю.А. Об углефикации и метаморфизме углей // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1952. № 1. С. 24-58.

Зарицкий П.В. Конкреции угленосных отложений Донецкого бассейна. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 240 с.

Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1971. Ч. 2. 176 с.

Зотов И.А., Жуков В.В. Трансмагматические флюиды как форма дегазации мантии Земли//Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985. С. 9-10.

Иванов А.Л., Воронова М.П. Галогенные формации. М.: Недра, 1972. 327 с.

Кабанова Е.С. Материалы по растворению минералов кремнезема в водных растворах // Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Вып. 3. С. 14-32.

Канана Я.Ф. Закономерности регионального метаморфизма углей и геологическая эффективность их применения в исследованиях по палеогеотермии и металлогении: Автореф. ... д-ра геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1992. 37 с.

22. Карпова Г.В., Логвиненко Н.В., Орлова Л.В., Белоцерковец Ю.И. Постдиагенет! ческие изменения каменноугольных отложений Большого Донбасса // Литологи! полез, ископаемые. 1981. № 6. С. 70-82. 1

23. Карпова Г.В., Тесленко-Пономаренко В.М. Гипогенный эпигенез и коллекторам свойства (на примере глубокозалегающих каменноугольных отложений ДДВ) // Та же. 1978. №5. С. 64-76. j

24. Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 278 с. j

25. Карцев А.А., Басков Е.А., Вагин СБ. Палеогеогеология. М.: Недра, 1969. 151 е.]

26. Кашинцева Е.Н., Шмариович Е.М. Состав растворов, формировавших стратиформные месторождения полиметаллов Южного Казахстана и Средней Азии (по данным изучения газово-жидких включений) // Литология и полез, ископаемые. 1990. № i С. 26-33.

27. Киссин Н.Г., Пахомов СИ. О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174, № 2. С. 451-454.

28. Киссин Н.Г., Пахомов СИ. К геохимии углекислого газа в глубоких зонах подземной гидросферы // Геохимия. 1969. № 4. С. 460-472.

29. Корневский С.М. Зоны замещения и разубоживания залежей калийных и калийно-магниевого солей // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 1. С 66-82.
30. Коржинский Д.С. Теория процессов минералообразования. М.: Изд-во АН СССР 1962. 24 с.
31. Кормилец Ю.С. О количественной гидрогеохимической оценке степени доломитизации карбонатных пород в зоне катагенеза // Литология и полезные ископаемые. 1976. №: С. 133-136.
32. Коссовская А.Г., Логвиненко Н.В., Шутов В.Д. О стадиях формирования и изменений терригенных пород // Докл. АН СССР. 1957. Т. 116, № 2. С. 120-138.
33. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Характер и распределение минеральных новообразований в разрезе мезо-палеозойских отложений Западного Верхоянья // О вторичных изменениях осадочных пород. М.: Наука, 1972. С. 135-168.
34. Кравцов А.И. Геология и геохимия природных газов угольных месторождений // Осадконакопление и генезис углей карбона в СССР. М.: Наука, 1971. С. 257-265.
35. Краускопф К.Б. Геохимия кремнезема в среде осадкообразования // Геохимия литогенеза. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 210-233.
36. Летников Ф.А., Жакуев Н.С., Лашкевич В.В. Флюидный режим термоградиентных систем. Новосибирск: Наука, 1985. С. 148.
37. Летников Ф.Л., Карпов И.К., Киселев А.И., Шкандий Б.О. Флюидный режим земной коры и верхней мантии. М.: Наука, 1977. 216 с.
38. Лисицина А.К. Гидрогеохимия рудообразования. М.: Недра, 1975. 247 с.
39. Лисицын А.Л., Богданов Ю.Л., Гурвич Е.Г. Гидротермальные образования рифтовых зон океана. М.: Наука, 1990. 255 с.
40. Логвиненко Н.В. О позднем диагенезе (эпигенезе) донецких карбонатных пород // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1957. № 7. С. 32-58.
41. Лурье А.М. Закономерности распределения свинцово-цинковой минерализации междуречья Гава-Кассан. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 147 с.
42. Лучинкин А.Г. Кластические дайки песчано-глинистых отложений среднего карбона северной антиклинали Донбасса // Тектоника и стратиграфия (Киев). 1978. № 1 С. 46-47.
43. Махнач А.Л. О природе катагенетической доломитизации межсолевых девонских отложений севера Припятской впадины // Докл. АН БССР. 1977. Т. 21, № 5. С. 44-49.
44. Махнач А.Л. Постседиментационные изменения межсолевых девонских отложений Припятского прогиба. Минск: Наука и техника. 1980. 200 с.
45. Махнач А.Л. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 312 с.
46. Назаркин Л.Л. Влияние темпа седиментации и эрозионных срезов на нефтегазоносность осадочных бассейнов. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1979. 334 с.
47. Неймывшев М.В. Геохимические ассоциации элементов-примесей в некоторых горизонтах кайнозойской пестроцветной формации Северного Тянь-Шаня * Рассеянные элементы в осадочных формациях Тянь-Шаня. Фрунзе: Илим, 1967 С. 115-121.
48. Неручев С.Т., Трофимук А.Л., Рагозина Е.Л. Основные этапы и количественная сторона генерации и эмиграции углеводородов из материнских пород // Генерация углеводородов в процессе литогенеза осадков. Новосибирск: Наука, 1970. С. 161-187.
49. Орлов О.М. О природе кластических даек в угленосной толще среднего карбона юго-западной части Донбасса // Вестн. Харьк. ун-та. 1977. № 162. С. 16-22.
50. Осипова А.И. О катагенных изменениях нефтеносных карбонатных пород // Химия земной коры. М.: Наука, 1964. Т. 2. С. 415-428.
51. Пастухова М.В. Аутигектные минералы в хемогенно-терригенных породах Тузтагской соленосной толщи // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 1. С. 31-53.

52. Пэк А.Л. О динамике ювенильных растворов. М.: Наука, 1968. 146 с.
53. Пэк А.Л., Топор Д.Н., Борунова Е.Л. Движение гидротермальных растворов в слоистых толщах // Слоистый контроль гидротермального оруденения в слоистых толщах. М.: Наука, 1986. С. 24-41.
54. Радзивилл А.Я., Майданович И.А., Иванова А.В. и др. Угленосные формации и вещественный состав углей Днепровско-Донецкой впадины. Киев: Наук. думка, 1990. 278 с.
55. Рассел У.Л. Основы нефтяной геологии Л.: ГОНТИ, 1958. 619 с.
56. Рекшинская Л.Г. Изменение глинистых минералов в породах каменной свиты в эпигенезе // Минерал, сб. 1973. № 27, вып. 2. С. 172-177.
57. Рябчиков И.Л. Водные растворы в верхней мантии и проблемы дегазации Земли // Подземные воды и эволюция литосферы. М.: Наука, 1985. Т. 1. С. 176-187.
58. Соколов Б.Л., Холодов В.Н. Флюидогенез и флюидодинамика осадочных бассейнов - новое направление геологии // Отечественная геология. 1993. № 6. С. 3-24.
59. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 212 с. Т. 2. 574 с.
60. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 3. 550 с.
61. Тимофеева З.В. Геохимия железа, фосфора и марганца в ааленском бассейне Северного Кавказа // Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968. С. 270-284.
62. Хитаров Н.И. Вопросы формирования гидротермальных растворов // Тр. Лаб. вулканологии АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Вып. 19. С. 34-44.
63. Холодов В.Н. Новое в познании катагенеза. Ст. 1: Инфильтрационный и гравитационно-рассольный катагенез // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 3. С. 3-22.
64. Холодов В.Н. Новое в познании катагенеза. Ст. 2: Элизийонный катагенез // Там же. № 5. С. 15-32.
65. Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизийонных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья). М.: Наука, 1983. 152 с.
66. Холодов В.Н. Формирование газоводных растворов в песчано-глинистых толщах элизийонных бассейнов // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. М.: Наука, 1983. С. 28-45.
67. Холодов В.Н. Условия образования и вторичные изменения красноцветных формаций как факторы формирования стратиформного оруденения // Формации осадочных бассейнов. М.: Наука, 1986. С. 14-37.
68. Холодов В.Н. Стратисфера как возможный источник гидротермальных растворов // Природа. 1990. № 4. С. 10-17.
69. Холодов В.Н. К проблеме генезиса полезных ископаемых элизийонных впадин. Ст. 1: Южно-Каспийский элизийонный бассейн // Литология и полез. ископаемые. 1990. № 6. С. 3-26.
70. Холодов В.Н. К проблеме генезиса полезных ископаемых элизийонных впадин. Ст. 2: Челекен-Боядагская гидротермальная система // Там же. 1991. № 2. С. 104-124.
71. Холодов В.Н. Основа геохимии осадочного процесса. Ст. 1: Фазовые превращения как главный фактор дифференциации вещества // Там же. 1993. № 2. С. 3-23.
72. Холодов В.Н., Бутузова Г.Ю. К проблеме генезиса металлоносных растворов и стратиформных месторождений Cu-Pb-Zn в красноцветных формациях // Литогенез и рудообразование (критерии разграничения экзогенных и эндогенных процессов). М.: Наука, 1989. С. 157-176.
73. Холодов В.Н., Кикнадзе З.Р. Геохимические аспекты генезиса руд колчеданного месторождения Кызыл-Дере // Геология рудных месторождений. 1983. № 3. С. 55-76.
74. Холодов В.Н., Лисицин А.К., Комарова Г.В., Кондратьева И.А. Об эпигенетической зональности уранового оруденения в нефтеносных карбонатных породах // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1961. № 11. С. 50-62.

75. Хотьков А.Е., Валуколис Г.Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод. Л.: Недра 1968. 215 с.
76. Чирвинская М.В., Забелло Г.Д., Смекалкина Л.В., Турчаненко Н.Т. Типы соляных диапиров и их роль в формировании локальных структур ДДВ // Условия образования и особенности нефтегазоносных солянокупольных структур. Киев: Наук, думка, 1966. С. 24-36.
77. Щербаков А.В. Геохимия термальных вод. М.: Наука, 1968. 264 с.
78. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 262 с.
79. Bonatti E. Metallogenesis at oceanic spreading centers // *Ann. Rev. Plan. Sci.* 1975. Vol. 3. P. 401-431.
80. Burst J.F. Postdiagenetic clay-mineral environmental in the Gulf Coast // *Eocene Proc. Nat Conf. Clays and Clay minerals*, 6th Nat. Acad. Sci. Nat Res. London. 1959. P. 29^2.
81. Burst J.F. Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1969. Vol. 53, N 1. P. 36-68.
82. Elder J.W. Physical processes in geothermal areas // *WHK Lee ed. Terrestrial Heat Flow. Am. Geoph. Union.* 1965. N 8. P. 211-229.
83. Hart R.A. Model for chemical exchange in the basalt-seawater systems of oceanic layer 11 // *Canadian Journ. Earth. Sci.* 1973. V. 10. P. 799-816.
84. Maynard J.B. The long-term buffering of the oceans // *Geochim. et Cosmoch. Acta.* 1976. Vol. 40. P. 1523-1532.
85. Okamoto G.O., Takeshi O.O., Katsumi G. Properties of silica in water // *Ibid.* 1957. Vol. 12, N 1/2. P. 315-357.
86. Perry E.A., Hower J. Late stage dehydration in deeply buried pelitic sediments // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1972. Vol. 56, N 10. P. 2013-2021.
87. Powers M.C. Adjustment of clays to chemical change and the concept of equivalence level. *Proc. Nat Conf. // Clays and Clay Min.* 1959. Vol. 6. P. 309-326.
88. Powers M.C. Fluid-release mechanism in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1967. Vol. 7, N 3. P. 10-45.
89. Sakai H. Fractionation of sulfur isotops in nature // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1957. Vol. 7, N 1/2. P. 150-159.
90. Sittler C. Relations sedimentologiques entre divces bassins oligocenes de l'Est de la France // *ler coll. Inst. Strat Paleog. Bordeaux.* 1962. 208 p.
91. Tolande W.G. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfite // *J. Amer. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82. P. 156-175.
92. Vine I.D., Tourtelot E.B. Geochemistry of Lower Eocene Sandstones in the Rocky Mountain Region // *Geol. Survey Prof. Paper.* 1973. Vol. 789. P. 128-260.