

**БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛИТОГЕНЕЗА  
КАРБОНАТНЫХ РАКОВИН И КАРБОНАТНЫХ БИОЛИТОВ  
В ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ****С.М.ХАЛИФА-ЗАДЕ***Бакинский Государственный Университет*

*В статье рассматривается изменение химико-минералогического состава раковин современных и древних беспозвоночных с карбонатной основой и биолитов в осадочных толщах в различных стадиях литогенеза с проведением сравнительного анализа полученных данных с хемогенными карбонатными породами.*

*Для реализации данной проблемы сравнительно-биогеохимическим методом были изучены в раковинах беспозвоночных и хемогенных карбонатах содержание  $C_{орг}$ , Cl, P, B, Mg, Sr, Mn, U и Th, а также изменение Fe/Mn и Th/U отношения в указанных типах карбонатов. Выяснилось, что в стадии седиментогенеза биогенные карбонаты по химико-минералогическому составу и структуре, текстуре карбонатных минералов значительно отличается от хемогенных карбонатов.*

*Прослеживая биогеохимическое поведение раковин беспозвоночных в стадиях диагенеза и катогенеза, которые испытали различные термобарические условия при погружении осадочных толщ на большие глубины, выяснилось, что их органическая структура разрушается, уменьшается количество большинства химических элементов, связанных с метаболизмом живых организмов с окружающей средой. При этом биогенные карбонаты полностью абиогенизируются и почти не отличаются от хемогенных карбонатов.*

Для исследования были взяты раковины беспозвоночных из современных водоемов (Каспийское, Черное, Балтийское, Средиземное и Японское морей) и из антропогенных (ново-каспийских, хвалинских, хазарских, бакинских и абшеронских) акчагыльских, понтических, миоценовых, эоценовых и верхнемеловых отложений, испытавших на себе различные стадии литогенеза (седиментогенез, диагенез и катагенез). Сравнительно-биогеохимическим методом были изучены в них содержание  $C_{орг}$ , Cl, P, B, Mg, Sr, Fe, Mn, U и Th, а также изменения Fe/Mn и Th/U отношения.

В общей сложности по 45 родам и 81 виду беспозвоночных было проведено 200 химических определений.

В стадии седиментогенеза распределение Mg, Sr, Fe, Mn, P, B, Cl, U и Th в раковинах беспозвоночных определяется индивидуальными особенностями организмов, физико-химическими факторами среды обитания и концентрацией указанных элементов в морской воде. Минералогический состав 80-90% изученных раковин представлен скрытно кристаллическим арагонитом за исключением некоторых среднеземноморских и японских видов, которые имели кальцитовый или кальцит-арагонитовый состав.

Содержание Mn и Fe в раковинах в несколько сотен, а U, P, B и Mg в десятки раз меньше, чем кларк этих элементов в карбонатных породах. Th и Sr, наоборот, в раковинах содержатся больше, чем в карбонатных породах. Количество Cl и  $C_{орг}$  в раковинах беспозвоночных зависит от гидрохимических типов современных водоемов.

Высокое содержание Th/U в раковинах беспозвоночных в стадии седиментогенеза по сравнению с тем же отношением в представителях глубинных, кристаллических или осадочных пород ясно характеризуют карбонатные биолиты как типичные продукты живой материи (биологических систем). Это отношение в карбонатных раковинах составляет 32.7, а в близких к ним образованиях (хемогенных карбонатных породах) – меньше единицы.

В стадии раннего диагенеза происходит существенные изменения в распределении указанных элементов в раковинах беспозвоночных и биолитах.

Прежде всего, на дне водоемов, благодаря активной деятельности бактерий и высокому кислородному потенциалу, интенсивно разрушается наружный органический слой раковин-конхиолин. Вследствие этого в раннем диагенезе резко уменьшается в раковинах содержание  $C_{орг}$ , U, Fe, Mn, Cl и т.д. Однако уменьшение содержания изучаемых элементов происходит различно в зависимости от их участия органических и минеральных фаз раковинного вещества. Так, в раннем диагенезе вещества раковины теряет больше половины своего первичного содержания U, Fe и  $C_{орг}$ . Это свидетельствует о том, что значительная часть U и Fe в раковинах сосредоточена в органической фазе. Сходное поведение  $Fe^{+2}$  с  $U^{+4}$  и высокое отношение  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  в “свежих” раковинах [4] указывают на то, что в органической фазе, возможно даже в минеральной части раковин уран находится в 4-х валентной форме.

В раннем диагенезе падение содержания Mn, Th, P, B, Cl и Sr в раковинах выражено слабо, оно составляет 1/3 часть первичного содержания.

К тому же из этих элементов Th ведет себя более обособленно. Содержание Th в раковинах в начальной стадии раннего диагенеза остается стабильным; уменьшение наступает лишь в конечной стадии раннего диагенеза. Подобная схема уменьшения содержания Th в раковинах позволяет сказать о том, что в отличие от U значительная часть Th в раковинах связана с минеральной фазой и внутренним органическим веществом.

В позднем диагенезе изменение химического состава раковин приобретает новые черты. Элементы, потерявшие половина своего первичного содержания, стремятся восполнить его за счет адсорбции их из окружающей среды. Поэтому за весь период позднего диагенеза с различной интенсивностью происходит накопление Fe, Mn, U, Th и P в раковинах беспозвоночных. В этот период наиболее интенсивно накапливается U и Mn, что сильно отражается на падении Fe/Mn и Th/U отношений в абшеронских и акчакыльских моллюсках.

Содержание Fe, Th и P в раковинах в позднем диагенезе увеличивается незначительно, в то же время B,  $C_{орг}$  и Sr продолжают терять свое первичное содержание. В этой стадии литогенеза минералогический состав раковин не меняется. Однако за счет изменения термобарических параметров среды происходит укрупнение (перекристаллизация) кристаллов арагонита (размер 0,1-0,01 мм), последние приобретают неясную оптическую ориентировку.

В стадии протокатогенеза Fe, Mn и P продолжают накапливаться в раковинах, а в самых верхах зоны данной стадии катогенеза, количество U приобретает максимальное значение. В середине и низах стадии протокатогенеза происходит резкое выщелачивание его из раковин в вмещающие породы.

Сравнительный анализ показал, что в подошве зоны протокатогенеза содержание U в раковинах достигает до его первоначального уровня.

Таким образом, в конце начального катогенеза 90% U, накопленного в диагенезе, вновь возвращается в осадочные толщи. В стадии протокатогенеза 60-70% Th, аккумулярованного биогенным и диагеническим путем в раковинах, также отдается во вмещающие породы. Причина освобождения U и Th из раковин на стадии протокатогенеза – обусловлена дальнейшей карбонизацией внутреннего органического вещества, благодаря повышенному давлению и температуре и длительности геологического времени.

Одновременно Th/U отношение приближается к модулю тех пород, в которых он имеет высокое значение, например, в кислых вулканитах.

В стадии протокатогенеза Fe и Mn еще более интенсивно, чем в диагенезе накапливается в раковинах, притом аккумуляция Mn в раковинах в 8-10 раз интенсивнее по сравнению с его содержанием на стадии диагенеза раковин. Следовательно, в период протокатогенеза за счет интенсивного накопления Fe и Mn в раковинах последние по содержанию тех же элементов почти не отличаются от хемогенных карбонатов. Указанный факт более наглядно иллюстрируется в изменении отношения Fe/Mn в раковинах ископаемых беспозвоночных, которые в стадии диагенеза от 5,8 уменьшается до 4,1, что мало отличается от модуля указанных элементов в карбонатных породах.

В стадии протокатогенеза резко изменяется минералогический состав раковин беспозвоночных. В начале стадии протокатогенеза у арагонита раковин продолжает онтогенез кристаллов (перекристаллизация), образуя более крупные кристаллы (0,1-0,3 мм) с ясной оптической ориентировкой. Затем, в середине стадии арагонит раковин полностью превращается в крупнокристаллический кальцит. Онтогенез кристаллов арагонита и последующие превращения его в кальцит обуславливают постепенный вынос Sr из раковин во вмещающие породы. В стадии позднего диагенеза и протокатогенеза Sr по сравнению с его первоначальным содержанием уменьшается в раковинах в 10 раз.

Mg в раковинах беспозвоночных в изученных стадиях литогенеза характеризуется резкими колебаниями, контролируруемыми климатическими условиями осадочных бассейнов, в которых обитали ископаемые беспозвоночные. Действие факторов литогенеза на изменение содержания Mg в раковинах в течение  $10^5$  -  $10^6$  лет не отражаются в наших материалах. Mg в двух полиморфных минералогических модификациях карбоната кальция занимает в их кристаллических решетках одинаковое положение.

Исследование карбонатных раковин современных и древних теплых водоемов [5] показали, что Mg и в этом случае не образует своего самостоятельного карбонатного минерала-магнезита.

Рентгендифрактометрический анализ показал, что в раковинах беспозвоночных тропических морей – в нуммулитах, криноидеях, кораллах, брахиподах высокое содержание магнезия связано с магнезиальным кальцитом.

В стадии мезокатогенеза минералогический состав раковин беспозвоночных не подвергается к заметным изменениям.

В этой стадии содержание изученных химических элементов в раковинном веществе остается стабильным за исключением фосфора, содержание которого резко возрастает в раковинах по сравнению со стадией протокатогенеза.

Интенсивное накопление Р в раковинах беспозвоночных вероятно связано с образованием в карбонатных раковинах апатитовой фазы.

Таким образом, состав створок верхнемеловых белемнитов и раковин иглокожих и криноидей, испытавших мезакатогенез, по содержанию ряда микроэлементов, мало отличается от микроэлементного состава хемогенных карбонатов, приведенного в геохимических справочниках [1,2]

Прослеживание изменения химико-минералогического состава современных и древних беспозвоночных и биолитов в различных стадиях литогенеза показали, что на стадии седиментогенеза между химико-минералогическим составом карбонатных раковин беспозвоночных и хемогенных карбонатов существуют большое различие, что обусловлено средой обитания и характером метаболизма биологической материи. Однако в процессе фосилизации в осадочных толщах ископаемые беспозвоночные в зависимости от термодинамических условий катогенеза подвергаются к различным химико-минералогическим превращениям. В конечном счете, раковины беспозвоночных и связанные с ними биолиты в результате фосилизации и минерализации в осадочных толщах подвергаются глубоким химико-минералогическим преобразованиям, полностью теряют свойственные им биохимические, биоминералогические признаки (атрибуты) и превращаются абиогенной материи на подобие хемогенным карбонатным породам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород Земной коры. Геохимия 1962, №4, с.25-65.
2. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана М., Наука 1967, 25 с.
3. Халифа-Заде Ч.М., Оглобин К.Ф. Распространение урана в раковинах современных и ископаемых моллюсков. Геохимия 1974, №2, с. 75-78.
4. Халифа-Заде Ч.М., Заложин Э.Е. Железо и марганец в раковинах современных и древних беспозвоночных. ВКН: Доклады I Всесоюзного совещания по палеоэкологии и палеобиогеохимии. Баку, 1969.
5. Халифа-Заде Ч.М. Вариации магнезиальности в раковинах современных и древних беспозвоночных и вопросы палеотемпературы. Ученые Записки АГУ серия геолого-география №4, 1973, с.35-42.
6. Халифа-Заде С.М. К вопросу о распределении хлора в раковинах ископаемых беспозвоночных. Образовательное общество Министерства Образования Азербайджанской Республики, журнал "Знание" серия физико-математических и наук о Земле №3, с. 114-118.

## **ÇÖKMƏ QATLARINDA ONURĞASIZLARIN BALIQQULAQLARININ VƏ BİOLİTLƏRİN LİTOGENEZİNİN BİOKİMYƏVİ ASPEKTLƏRİ**

**S.M.XƏLİFƏZADƏ**

### **XÜLASƏ**

Məqalədə müəllif müasir və qədim onurqasızların karbonat skelet qabıqlarında bir sıra mikroelementləri – Fe, Mn, P, Sr, Mg, Cl, U və Th və onların biomineraloji tərkibində baş vermiş dəyişiklikləri çökmə süxurların litogenezinin müxtəlif mərhələlərində araşdırmış və alınmış nəticələri homogen mənşəyli karbonat süxurların mikroelement tərkibi ilə müqayisə etmişdir.

Bundan başqa onurqasızların karbonat qabıqlarının biokimyəvi tədqiqatında müəllifin irəli sürdüğü Fe/Mn və U/Th modullarından geniş istifadə olunmuşdur.

Son nəticədə müəllif belə qənaətə gəlmişdir ki, müasir karbonat biolitlərlə homogen karbonat süxurlarının kimyəvi-mineraloji tərkibində xeyli fərq vardır. Bu da heç də təsadüfi deyildir, çünki onurqasızların karbonat qabıqlarında baş vermiş biokimyəvi dəyişikliklər orqanizimlərlə ətraf mühütun arasında baş vermiş maddi, energetik mübadilənin və metabolizmin məhsuludur. Məqalədə son nəticədə maraqlı bir nəticənin alınması diqqətə layiqdir.

Karbonat biolitlər çökmə süxur qatlarında termobarik və fiziki-kimyəvi amillərin təsiri altında dərin kimyəvi-mineraloji çevrilmələrə məruz qalaraq abiogenləşir və biogeokimyəvi xüsusiyyətlərinə görə qeyri üzvu karbonat süxurlarına çevrilirlər.

## **BIOCHEMICAL ASPECTS OF LITOGENESIS OF INVERTEBRATE SHELLS AND BIOLITES IN SEDIMENTARY ROCKS**

**S.M.KHALİFAZADE**

### **SUMMARY**

The article is dedicated to one of the interesting problems of biochemistry and litogenesis-alteration and distribution of some microelements in carbonate shells and biolites and its mineralogical composition on the different stages of litogenesis in the sedimentary rocks.

Received data in the result of investigation was compared by the microelement composition of inorganic carbonate rocks.

On the stage of sedimentogenesis chemical-mineralogical composition of carbonate shells is distinguished from microelement composition of inorganic carbonate rocks.

Since after diagenetic and catagenetic processes carbonate shells are exposed under high temperature and pressure deep chemical-mineralogical transformations in inorganic carbonate rocks.

Evolution of carbonate shells and biolites in the stratosphere author considers as abiogenization of organic matter in sedimentary rocks and its transformation to inorganic carbonate rocks.