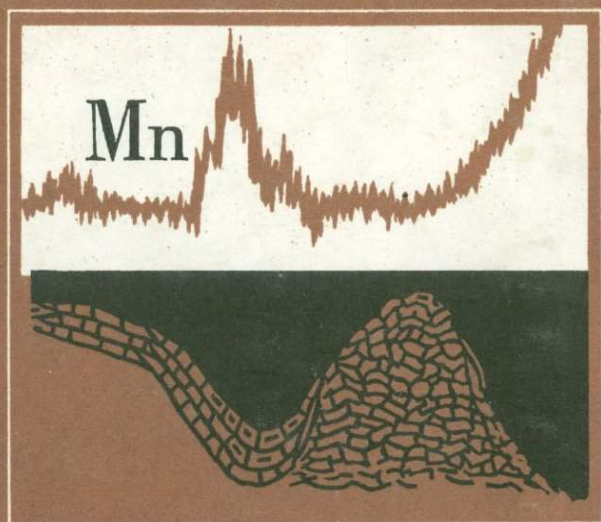


Я. Э. ЮДОВИЧ

# РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
КОМИ ФИЛИАЛ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

Я. Э. ЮДОВИЧ

**РЕГИОНАЛЬНАЯ  
ГЕОХИМИЯ  
ОСАДОЧНЫХ  
ТОЛЩ**

380X



ЛЕНИНГРАД  
«НАУКА»  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1981



Ю до в и ч Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. Л., „Наука“, 1981. 276 с.

Обосновано значение регионального среднemasштабного геохимического изучения осадочных толщ как нового перспективного направления в геохимии. На основании сотен химических полных и фазовых анализов и нескольких тысяч количественных определений элементов-примесей даны геохимическое описание палеозойского разреза Севера Урала и распределение 12 индикаторных элементов-примесей. На базе геохимического описания дается прогноз рудоносности и нефтегазоносности палеозойских отложений. Рассмотрены также некоторые общие проблемы геохимии карбонатных пород и геохимической диагностики фаций. Книга будет полезной литологам и геохимикам. Лит. - 267 назв., ил. - 49, табл. - 42.

О т в е т с т в е н н ы й   р е д а к т о р

доктор геолого-минералогических наук Н.П. ЮШКИН

Яков Эльевич Ю до в и ч

РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ

Утверждено к печати Президиумом Коми филиала АН СССР

Редактор издательства Т.П. Жукова

Художник М.П. Кремлев

Технический редактор Ф.А. Юлиш

Корректоры Г.Д. Адейкина и С.И. Семиглазова

ИБ № 20167

Подписано к печати 01.12.81. М-33723. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Печ. л. 17 1/4 = 17,25 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 19,43. Тираж 900. Изд. № 7877. Тип. зак. № 298. Цена 3 р.

Ленинградское отделение издательства „Наука“  
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени Первая типография издательства „Наука“  
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12

Ю 20805-664 298-81 1904020000  
055(02)-81

© Издательство „Наука“, 1981 г.

К середине 60-х годов большинству геохимиков-практиков, пытавшихся связать геохимическое изучение осадочных толщ с проблемами прогноза осадочных полезных ископаемых, стала очевидной огромная важность мелкомасштабной региональной геохимии, разработанной А. Б. Роновым и его учениками. Только эта методика позволяла получать надежные оценки средних составов осадочных толщ, т. е. оценки региональных кларков (субкларков, по Н. Б. Вассоевичу).

В то же время было не очень понятно, как эту методику, незаменимую на уровне крупнейших структурных единиц (платформ, геосинклиналей, шитов и др.), приспособить к потребностям среднемасштабной геологической съемки, площадь которой чаще всего ограничена размерами более мелких структурных единиц. Дело в том, что важнейший поисковый критерий — аномальное геохимическое поле — на мелкомасштабном уровне нередко исчезает; аномалии как бы растворяются в кларковом фоне.

Постепенно становилось ясным: для того, чтобы осадочная геохимия лучше отвечала запросам практики и вместе с тем могла питать материалом и более общие научные проблемы (такова, например, проблема элементов-индикаторов фациальных обстановок), методика работы должна быть приспособлена к этим задачам. Знаменательно, что к осознанию этого почти одновременно и независимо пришли исследователи, работавшие в разных регионах, например коллективы геохимиков ВСЕГЕИ (Ю. К. Бурков и др.) и Белоруссии (В. Е. Бордон и др.). От геохимии осадочных пород следовало потребовать, чтобы она давала подробную геохимическую характеристику основных литостратиграфических единиц разреза.

Такая регионально-геохимическая работа была выполнена в Институте геологии Коми филиала АН СССР в 1967-1979 гг. В основу ее были положены данные собственных полевых и лабораторных исследований автора в регионе (западный склон Северного, Приполярного и Полярного Урала, частью и Пай-Хой — то, что объединяют названием „Север Урала“), а также в небольшом объеме — геохимические данные других исследователей или данные, полученные на их коллекциях.

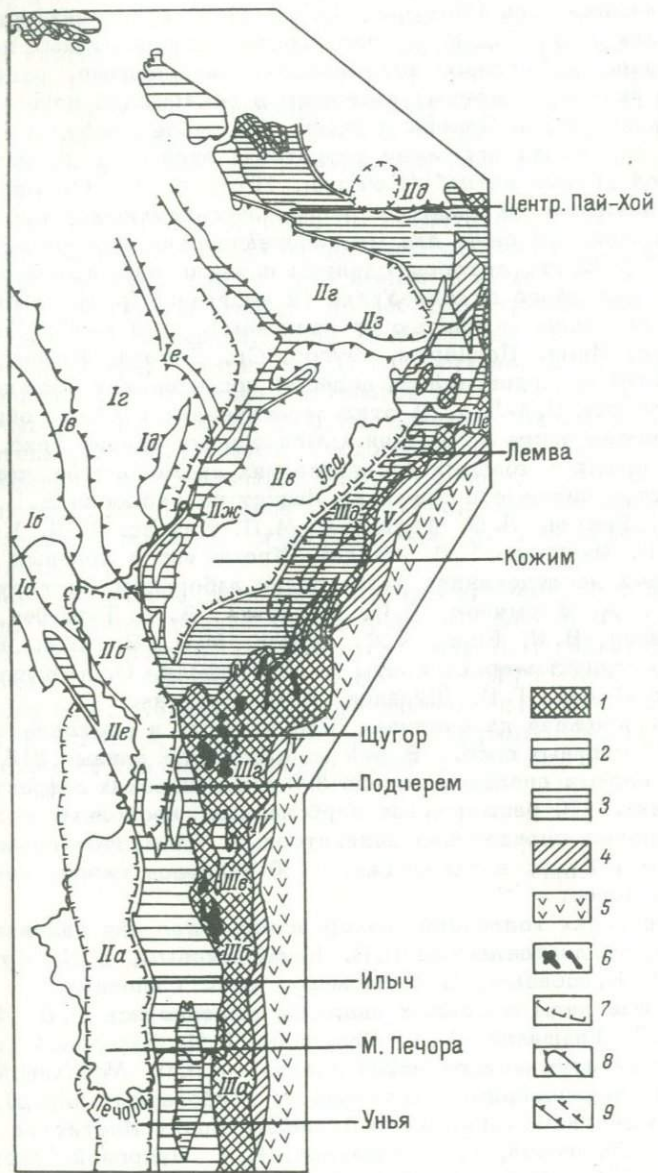
Регионально-геохимическое изучение осадочных палеозойских толщ было предпринято на территории, которая в палеоструктурном плане была зоной перехода от Восточно-Европейской платформы к варисцийской Уральской геосинклинали. Существенно карбонатные разрезы западной части территории (Елецкая структурно-формационная зона) имеют много общего с типично платформенными, но отличаются увеличенными мощностями и некоторыми палеофациальными особенностями (в частности, высокой динамикой среды отложения большинства карбонатных осадков). Существенно сланцевые разрезы более восточной Лемвинской структурно-фациальной зоны имеют черты глубоководных образований (сравнительно небольшие мощности, сильная кремнистость).

Актуальность работы определяется тем, что изученная территория целиком входит в состав начавшегося создаваться в 10-й пятилетке Тимано-Печорского территориально-производственного комплекса. На территории Коми АССР и

Рис. 1. Обзорная тектоническая схема Севера Урала и восточных районов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. По В.Н. Пучкову и Н.И. Тимонину (Елисеев и др., 1975, с. 20).

Показаны районы опробования палеозойских отложений. Области распространения современных: 1 - доуралид, 2 - платформенных формаций О-Д<sub>1</sub> Западноуральской структурной зоны, 3 - сланцевых формаций в пределах Малопечорской, Лемвинской и Пай-Хойских зон; 4 - интрузивные формации зоны Главного уральского глубинного разлома; 5 - вулканогенно-осадочные формации Восточно-Уральской структурно-формационной зоны; 6 - граниты; 7 - граница Предуральского краевого прогиба; 8 - контуры структур первого порядка; 9 - региональные надвиги и шарьяжи.

Тимано-Печорская эпибайкальская плита: Га - Печоро-кожвинский мегавал, Гб - Денисовский прогиб, Гв - Колвинский вал, Гг - Хорейверский прогиб, Гд - Макарихино-Салюкинское поднятие, Ге - гряда Сорокина. Предуральский краевой прогиб: Па - Верхне-Печорская, Пб - Большесынинская, Пв - Косью-Роговская, Пг - Коротайхинская, Пд - Карская впадины, Пе - Среднепечорское поперечное поднятие, Пж - гряда Чернышева, Пз - поднятие Чернова; Уральская складчатая система, Западно-Уральская и Центрально-Уральская структурные зоны: Ша - Верхнепечорское поперечное опускание, Шб - Тимаизское поперечное поднятие, Шв - Шугорское поперечное опускание, Шг - Кожимское поперечное поднятие, Шд - Лемвинское поперечное опускание, Ше - Собское поперечное поднятие; 1У - зона Главного уральского глубинного разлома; У - Восточноуральская структурная зона.



- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9

Ненецкого автономного округа, где будет формироваться комплекс, имеются крупные природные богатства: лес, водные и земельные ресурсы, нефть, газ, уголь, бокситы, титановые руды, каменная соль (Кочурин, 1979). Однако перспективные ресурсы как этих, так и, в особенности, других рудных полезных ископаемых (железо, полиметаллы, благородные, радиоактивные и редкие элементы) выявлены в совершенно недостаточной степени: „недра Севера изучены еще очень слабо, в геологическом отношении огромные территории этой зоны представляют собой „белые пятна“ (Кочурин, 1979, с. 8). Отсюда очевидно первостепенное значение регионально-геохимических данных – необходимой базы для металлогенических прогнозов.

В 1967–1976 гг. автором сделаны полевые субширотные пересечения западного склона Урала (и частично Предуральяского прогиба) по рекам (и частью их притокам), с Ю на С: Унья, М. Печора, Ильч, Подчерем, Шугор, Ср. Печора, Кожим, а в 1977, 1979 гг. проводились полевые исследования черносланцевых разрезов Пай-Хоя. В этих пересечениях и была собрана преобладающая часть коллекций каменного материала (рис. 1). В разное время в полевых исследованиях кроме автора принимали участие научные сотрудники Института геологии В. Н. Пучков, А. И. Галкин, Л. В. Фефилова, М. П. Кетрис, В. Я. Кривошеев, Т. И. Иванова, Т. В. Майдль. Кроме них в полевых и камеральных исследованиях участвовали лаборанты Института геологии А. А. Корячева, Л. П. Морохина, В. И. Турышев, Г. Г. Питинин, В. И. Есев, А. Ф. Забоев, М. А. Еремкин, В. Г. Зайнулин, студенты-практиканты А. М. Фишман, О. Г. Куратова, Т. С. Пономарева, Г. Н. Шулепов, В. И. Васягин.

Работа основана на анализах 5300 частных и составленных из них 330 сборных проб. В ней использованы данные 315 силикатных полных анализов, около 300 рентгеновских дифрактометрических, 470 расширенных карбонатных, несколько тысяч количественных определений индикаторных элементов-примесей, битумоидов и  $S_{org}$ , а также около 150 анализов газов, извлеченных из пород.

Помимо своих коллекций автор использовал для анализа коллекции, предоставленные Н. В. Калашниковым, В. Н. Пучковым, А. И. Елисеевым, В. А. Черных, В. И. Силаевым.

Некоторые виды массовых анализов выполнялись Л. В. Фефиловой, Ю. Г. Трашиной, Т. А. Козловой, Т. И. Захаровой (люминесцентно-битуминологический анализ) и Л. П. Морохиной (выделение нерастворимых остатков из карбонатных пород). Остальные анализы выполнялись в лабораториях Института геологии Т. И. Ивановой, Г. Е. Юшковой, К. А. Чупровой (спектральные), Т. А. Половой, В. В. Хлыбовым, Л. А. Хорошиловой (рентгеновские), Л. П. Павловым, Э. Г. Бабушкиной, Л. М. Бер, И. А. Репиной, Л. И. Костроминой, Г. Н. Титовой (химические), А. Ф. Забоевым, Г. Н. Модяновой (термические), Е. Б. Бушуевой

(ИК-спектроскопические). Значительная часть количественных анализов выполнена в Объединенной лаборатории Воркутинской КГРЭ, а впоследствии - производственного объединения „Полярно-уралгеология“ (в частности, все анализы на Au, As, Sb и много карбонатных анализов). В оформлении работы большое содействие оказали Г.С. Семенова, Н.И. Попова, Н.Н. Панюкова, Б.И. Гуслицер. Дирекция Института геологии (М.В. Фишман) создала благоприятные условия для сбора и обработки материалов и всегда шла навстречу в преодолении возникавших трудностей.

Всего этого, однако, было бы недостаточно для успешного выполнения работы, если бы на всем протяжении ее автор не пользовался щедрой дружеской помощью сыктывкарских, ухтинских и воркутинских коллег по работе: стратиграфов и палеонтологов А.И. Першиной, Н.В. Калашникова, В.С. Цыганко, Б.И. Гуслицера, тектонистов В.Н. Пучкова, В.В. Юдина, Н.И. Тимонина, А.А. Беляева, литологов А.И. Елисеева, А.И. Антошкиной, Г.Ф. Семенова, В.В. Беляева, минералогов И.П. Никитенко, В.И. Силаева, геологов В.А. Дедеева, Б.Я. Дембовского, Ю.В. Степанова, В.Ф. Морозова, химиков, спектроскопистов и битуминологов С.С. Гейро, Л.А. Анищенко, Т.В. Корельской, инженеров и математиков В.С. Никифорова, А.И. Таскаева.

Всем перечисленным лицам автор выражает свою признательность. Особенно обязан он постоянному своему консультанту и рецензенту доктору геол.-минер. наук Н.П. Юшкину, спектроскописту Н.Г. Фридлендеру, профессору МГРИ Д.А. Минееву, геологу В.П. Корельскому, лаборантам Л.П. Морохиной, Н.В. Кошелевой, Г.Ю. Холоповой, программисту, петрографу и геохимии Марине Петровне Кетрис.

§ 1. Место среднемасштабной региональной геохимии  
среди других направлений

Геохимия осадочных образований стала в наши дни обширной самостоятельной ветвью геохимии. В ней исторически сложилось несколько автономных направлений, которые отличаются объектами исследования, методами и подходами к интерпретации результатов. Можно выделить следующие основные направления, имеющие иногда обширные области перекрытия.

1. Мелкомасштабная региональная геохимия (кларковая геохимия). Это направление, развиваемое А.Б. Роновым и его учениками, ближе всего стоит к классической геохимии, созданной В.И. Вернадским, Ф. Кларком, В. Гольдшмидтом и А.Е. Ферсманом. Оно имеет давнюю традицию в отечественной литературе по осадочным породам (Чирвинский, 1911 г.; Самойлов, 1923).

В основе работы лежит представительное опробование осадочных толщ и выполнение сотен и тысяч количественных анализов на породообразующие и редкие элементы по тщательно отработанным методикам. Анализируются как частные, так и различные виды средних проб, что позволяет вычислить оценки кларков и субкларков (Вассоевич и др., 1973). Такому изучению уже подверглись крупные регионы - Русская платформа, геосинклиналь Большого Кавказа, осадочные толщи Забайкалья и Белоруссии, Северо-Американская платформа, Канадский щит и др.

2. Прикладная геохимия. Она нацелена на поиски полезных ископаемых с помощью геохимических методов. Ее важнейшими понятиями являются геохимическое поле, геохимический фон, геохимическая аномалия. Одной из самых распространенных методик является металлотрическая съемка рыхлых отложений; очень широко распространена и „литогеохимия“, т.е. опробование осадочных толщ в коренном залегании. Проведение такого опробования стало уже обязательной частью среднемасштабной геологической съемки, что отражено в соответствующих инструкциях. Огромная роль в этом

направлении принадлежит полуколичественному спектральному анализу — пока еще незаменимому средству экспрессного и массового геохимического исследования. Только в системе Мингео СССР выполняется ежегодно несколько миллионов таких анализов. Существенной особенностью прикладной геохимии является и широкое применение методов математической статистики при обработке данных, что связано с огромным количеством материала и значительными дисперсиями данных — как природными, так и аналитическими.

3. **Геохимия органического вещества.** В этом, быстро развивающемся направлении могут быть выделены разделы, касающиеся геохимии ископаемых углей, нефтей и битумов, углеродистых „черных сланцев“. Проблема последних развивается особо интенсивно в связи с перспективностью черносланцевых формаций на редкие, радиоактивные и благородные элементы, а также в связи с другими промышленными применениями углеродистых пород, особенно настоящих горючих сланцев.

4. **Геохимия биокосных систем.** Понятие о биокосных системах разработал В. И. Вернадский. Это такие образования на поверхности Земли, где тесно связаны живое вещество и неорганическая (косная) материя. Эти представления были в последние годы развиты А. И. Перельманом (1977, 1979), который отнес к биокосным системам почвы, илы, различные природные воды, ландшафты и всю биосферу. Во всех этих системах, несмотря на разницу уровней организации, происходит биологический круговорот атомов, протекающий в основном в водной среде.

5. **Геохимическая диагностика фаций.** Это направление выросло из потребностей геологов в геохимических показателях, которые могли бы конкретизировать фациальные реконструкции, особенно в таких ситуациях, когда для этого недостаточно традиционной геологической информации. Особую известность получили работы по диагностике солёности среды седиментации с помощью бора (Лебедев, 1967; Krejci-Graf, 1966; Кейт, Дегенс, 1961; Ernst, 1970). Георетический анализ узловых проблем этого направления (Юдович, 1976а) показал настоятельную необходимость учета уровней организации изучаемой системы, без чего геохимическая диагностика может приводить лишь к случайному успеху.

6. **Геохимическая реконструкция форм миграции элементов.** Это направление создано Н. М. Страховым. Формами миграции называют соотношение крупнокластических, тонокдисперсных частиц и растворов в перемещении вещества от момента мобилизации его на водосборах до седиментации. Об этих формах судят, изучая распределение элементов в упорядоченном литологическом ряду, который трактуется как ландшафтно-фациальный ряд:

гравелиты (конгломераты)–песчаники–алевролиты–глины–мергели–карбонатные (или кремнистые) породы. Поскольку форма миграции предопределялась климатическими и ландшафтно–тектоническими условиями выветривания водосборов, то этот метод позволяет получать информацию об этих последних.

7. **Геохимия отдельных элементов.** Это направление, конечно, не вполне самостоятельно, ибо оно является составной частью всех остальных. Но его все же выделяют потому, что здесь главным объектом изучения является не геохимическая система как таковая, а отдельный химический элемент – его распределение и миграция в разных системах. Классическая реализация этого направления дана в „Очерках геохимии“ В.И. Вернадского. Общее признание получили работы Н.М. Страхова по железу, А.А. Саукова по ртути, А.Б. Ронова по марганцу, фосфору, фтору и литию, А.И. Перельмана по меди, В.Н. Холодова по ванадию.

Перечисленные направления отнюдь не разделены пропастью, поэтому при выделении их имеется доля условности. Так, в геохимии органического вещества происходит продотворная ассимиляция идей и методов более зрелых „угольной“ и „нефтяной“ геохимии – в геохимии углеродистых сланцев. Геохимия биокосных систем тесно переплетается с прикладной геохимией; область их пересечения – концепция геохимических барьеров, развитая А.И. Перельманом. Геохимия отдельных элементов, как уже говорилось, является необходимой частью остальных направлений.

Место среднemasштабной геохимии среди этих сложившихся направлений – на стыке кларковой и прикладной геохимии; из обоих направлений она черпает методики и идеи, но результаты интерпретируются нередко специфическим образом, свойственным только этому направлению. Поскольку органическому веществу принадлежит исключительно важное место в концентрации и миграции элементов в осадочных породах (в частности, им предопределен весь диагенез осадков) и ввиду важности изучения ОВ как нефтематеринского параметра, неизбежно использование идей и методов геохимии ОВ в среднemasштабной региональной геохимии. Геохимический прогноз осадочных полезных ископаемых требует надежных фациальных реконструкций; отсюда вытекает органическая связь региональной геохимии с геохимической диагностикой фаций. Основной целью региональной геохимии является характеристика литолого–стратиграфических единиц. Но с точки зрения анализа процессов и прогноза определенных полезных ископаемых важно систематизировать материал не только по литостратиграфическому принципу, но и поэлементно. Отсюда вытекает тесная связь региональной геохимии с геохимией отдельных элементов, которую она питает новым региональным материалом, часто существенно важным для конструирования геохимических теорий.

## § 2. Задачи и этапы регионально-геохимического исследования

Основной задачей региональной геохимии является выявление геохимической специфики отдельных литолого-стратиграфических единиц. Конкретно это означает следующее: а) установить средний химический состав отдельных единиц разреза, определить, в чем они сходны и в чем различны; б) выявить фоновые и аномальные содержания химических элементов, в особенности тех, которые могут представить интерес как рудные компоненты; в) выявить основные закономерности, которые контролируют размещение аномалий, и дать генетическую интерпретацию аномалиям.

Как правило, в процессе регионально-геохимического исследования по мере накопления информации перед исследователем встают новые задачи, имеющие более конкретный характер. Таким образом, сама собою складывается определенная стадийность регионально-геохимического исследования: оно включает в себя как минимум два этапа.

На первом этапе проводится массовое опробование осадочной толщи, которое призвано лишь правильно отразить встречаемость того или иного типа пород в стратиграфическом разрезе и на площади. Это этап рекогносцировочного исследования, когда, как правило, не формулируется каких-либо геохимических гипотез. Разумеется, в районах, лучше изученных, чем наш, надобности в таком этапе может вообще не быть, поскольку с самого начала ясно, какие объекты должны изучаться и зачем. Но для таких районов, как Урал и Пай-Хой, геохимическая информация по которым или отсутствует или в необработанном виде погребена в геологосъемочных отчетах, рекогносцировочный этап необходим.

На втором этапе, используя информацию первого этапа, исследователь получает возможность сформулировать определенные предположения и определить способы их проверки. Это этап проверки геохимических гипотез; он почти всегда требует проведения и дополнительного опробования, приспособленного к решению поставленной задачи.

Конечным итогом регионально-геохимического исследования является геохимическое описание.

Геохимическим описанием осадочных толщ мы называем определенным образом организованную информацию об их химическом составе. Оно включает в себя данные двоякого рода: а) об общих чертах состава толщи; б) об индивидуальных особенностях состава, отличающих данную толщу от других. Единицей геохимического описания может быть осадочная толща любого ранга — от горизонта до системы, так как масштаб описания определяется наличной информацией и задачами исследования. Ставя перед

геохимическим описанием задачу обобщенной характеристики толщи в целом, необходимо оперировать средними данными, полученными по выборкам частных проб и по сборным пробам. Однако объектами региональной геохимии являются конкретные геологические тела — свиты, горизонты и т. д. Поэтому кроме геохимической характеристики толщи в ее обобщенном описании необходим минимум данных о возрасте (особенно, если трактовка возраста вызывает разногласия), о типах разреза, об основных литотипах. Кроме того, обязательны сведения о полноте опробования толщи и представительности полученных средних данных. Для некоторых важных разрезов, которые изучались более детально, может понадобиться приведение дополнительных сведений (тектонические нарушения, наличие маркирующих слоев, которые легко опознать в поле, и др.). Все это — необходимые сведения.

При геохимическом описании наиболее распространены три случая: описание конкретного разреза, сборной пробы и осадочной толщи, охарактеризованной рядом сборных и других проб.

Как итог геохимических описаний отдельных разрезов и ряда сборных проб, составленных по разрезу или по площади, дается сводная геохимическая характеристика данного стратиграфического интервала.

#### Схема „Сборная проба“

1. Геолого-литологические данные (какие породы представляет данная проба).
2. Данные о сборной пробе: ее номер, число частных проб и суждение об ее репрезентативности. При возможности — сравнение среднего по выборкам со средним по сборной пробе.
3. Нормативный пересчет химического анализа. Сопоставление данных прямых исследований минералогического состава с нормативным пересчетом. Обсуждение вариантов пересчета, имеющих эвристическое значение.
4. Основные петрохимические параметры (титановый, гидролизатный, алюмокремневый, фемический модули и др.), позволяющие классифицировать породы по химическому составу.
5. Данные фазовых анализов. Суждение о распределении компонентов между отдельными фазами.
6. Вся дополнительная информация о валовом составе, имеющаяся по анализам частных проб (фазовые и полные анализы).
7. Данные о содержаниях элементов-примесей в пробе, если они чем-то отличают ее от подобных проб.
- 7а. Дополнительная информация о содержаниях элементов-примесей по анализам частных проб. Геохимические аномалии, их возможная природа.
8. Прочие данные, если они имеются. Например, анализы нерастворимых остатков частных проб, результаты

корреляционного анализа по выборкам частных проб, дающие представления об ассоциациях элементов и пр.

#### Схема „Геохимическое описание осадочной толщи“

1. Сведения о стратиграфическом объеме толщи. Достоверность стратиграфических разбивок. Характеристика условий опробования (количество обнажений или скважин, полнота вскрываемых ими разрезов и т. д.).

2. Основные типы пород, слагающие толщу (породные ассоциации), их примерное или точное содержание в разрезе. Минимально необходимые литологические данные. Сведения о типах разреза, если таковых несколько.

3. Краткий обзор результатов предыдущих геохимических исследований толщи (если они проводились).

4. Характеристика выполненного опробования: число и представительность частных проб, число и представительность сборных проб, данные о количестве и качестве проведенных анализов в целом по толще.

5. Характеристика химического состава основных литотипов по сборным пробам (см. схему „Сборная проба“) и по основным районам развития толщи. Краткие сведения о геохимических аномалиях.

6. Сводная характеристика толщи: краткое обобщение изложенной информации с выделением тех особенностей геохимического поля, которые отличают данную толщу от других. Интерпретация геохимических аномалий и рудопроявлений в аспекте использования этих данных для целей прогноза полезных ископаемых.

### § 3. Методика регионально-геохимических исследований

Геохимическая информация добывается путем опробования, анализов проб и последующей обработки аналитических данных. Всем этим трем звеньям работы посвящена обширная специальная литература. Ниже будут рассмотрены лишь такие вопросы, которые представят интерес для читателя либо вследствие своей относительной новизны, либо по причине их особой важности, либо просто потому, что накопленный нами опыт имеет самостоятельный интерес.

Опробование. Необходимое число проб. Для решения задач первого этапа (рекогносцировочного изучения) мы применяли штупное опробование с шагом 3–5 м для мощных однородных разрезов, с уменьшением шага до 0,5–1,0 м для разрезов сложного строения и частым чередованием маломощных литотипов. В общем случае равномерный характер опробования обеспечивает получение таких выборок проб, в которых частота встречаемости каждого литотипа пропорциональна его природной

встречаемости, т.е. его суммарной доле в разрезе. В большинстве случаев вес проб не превышал 200 г. К пробам увеличенного веса мы прибегали в специальных случаях (рудная минерализация) и в особенности при ревизионном опробовании. Эта общая схема опробования иногда недостаточна и требует детализации. Последняя заключается в отборе дополнительных проб и применялась нами в следующих случаях.

1. Если уже при полевом описании разреза обнаруживались признаки минерализации.

2. Если в разрезе имелись конкреционные или жильные образования.

3. Если в достаточно мощном интервале однородного разреза попадались редкие прослои иной породы (например, маломощные пласты песчаника в мощной сланцевой толще), то такие прослои опробовались независимо от шага опробования, так как известно, что смена литотипов нередко сопровождается конкреционными и другими эффектами, приводящими к накоплению некоторых полезных компонентов.

4. Если разрез имеет циклическое строение, опробование старались «приспособить» к этой цикличности. Например, в терригенно-карбонатном разрезе с двухчленными ритмами «известняк-сланец» при каждом шаге опробования брали не одну, а две пробы — известняка и сланца. При наличии более сложных ритмов (например, песчаник-алевролит-аргиллит-мергель) обычно подбирали шаг опробования, кратный средней мощности ритмов, и при каждом шаге опробовали все литотипы одного элементарного ритма без пропусков (а некоторые ритмы соответственно не опробовали или опробовали только выборочно).

5. При наличии в разрезе литологических признаков, несущих существенную генетическую информацию. Так, если наблюдается явное выклинивание пласта, старались опробовать его и в точке с полной мощностью, и на выклинивании.

6. На втором этапе регионально-геохимического исследования сгущение опробования диктовалось необходимостью проверки конкретной геохимической гипотезы. Так, для терригенно-карбонатных ритмичных разрезов можно предположить, что обогащение карбонатных слоев марганцем — процесс существенно диагенетический. Геохимическая гипотеза допускала, что степень обогащения обратно пропорциональна мощности карбонатного прослоя, зажатого между терригенными. Следовательно, необходимо было предусмотреть отбор специальной серии проб, охватывающих карбонатные слои разной мощности.

Опыт показал, что 20–30 проб по конкретному литотипу обычно достаточно. К этой цифре можно прийти, пользуясь как статистическими, так и информационными критериями (Беус, Григорян, 1975; Ткачев, Юдович, 1975; Воронов, 1968; Беляев, Ковешникова, 1971).

Массовые анализы и их обработка. Это такие анализы, которым подвергается каждая проба без исключения. Перечень таких анализов может несколько меняться в зависимости от объекта исследования. Они необходимы на первом (рекогносцировочном) этапе и часто бывают не нужны на втором этапе.

Полуквантитативный спектральный анализ (ПСА) на 40 элементов. Этот вид анализа был и еще долго останется основным (Ткачев, Юдович, 1975). Попытки заменить его ни к чему не приводят. Так, „экономия“, достигаемая при определении не полного списка, а лишь 10-15 элементов, — только кажущаяся, ибо небольшой выигрыш в стоимости анализа сопряжен с невосполнимой потерей в информации, которая в конечном счете обобщается проигрышем и с экономической стороны (необходимость проведения нового опробования и новых анализов). Таким образом ни один вид количественного анализа (например, атомно-абсорбционного с определением 5-6 элементов) пока что не в состоянии заменить ПСА. Однако часто возможности ПСА используются не в полной мере. Известно, что ПСА обладает довольно высокой ошибкой воспроизводимости (Юдович и др., 1970), что и вызывает критическое отношение к нему как к анализу низкой достоверности. Однако эта ошибка (составляющая в среднем около 35%) может быть существенно снижена при соблюдении следующих условий: а) если сформированы партии проб близкого валового состава, используются современные установки введения проб в разряд (УСА-6 и др.) и если эти партии анализируют за короткое время, что позволяет свести к минимуму неконтролируемые изменения условий анализа во времени (изменение качества фотоматериалов, электродов и др.); б) если лаборатория постоянно проводит внутренний контроль воспроизводимости анализов, например с использованием стандартных проб-свидетелей (Ткачев, Юдович, 1975, с. 38-42).

Какую величину ошибки воспроизводимости ПСА считать недопустимо высокой, т.е. такой, которая заставляет отвергнуть ПСА как метод анализа и искать ему замену? Ответ на этот вопрос зависит от величины геохимических дисперсий определяемых элементов; в общем случае геохимическая дисперсия должна превышать аналитическую (Гольдберг, Власов, 1974). Специальные эксперименты по анализу мусковита, касситерита, вольфрамита, арсенопирита и кварца одного из оловорудных месторождений (Зильберминц, Приставка, 1968) показали, что в большинстве случаев аналитические дисперсии меньше геохимических.

К этому можно добавить, что ПСА нашел неожиданное применение даже при минералогических исследованиях. Оказалось, что, применяя ПСА для предварительной обработки шлихов, можно достичь значительного экономического эффекта, ибо это позволяет направлять на минералогический анализ только те

образцы, в которых отмечается наличие интересующих исследователя элементов, например Pb, Zn и др. (Заворотных, 1971).

Результаты ПСА должны обязательно выдаваться в баллах, но не в весовых процентах. Казалось бы, что если баллы — всего лишь условные единицы (линейная логарифмическая функция от весовых процентов), то обе системы выдачи результатов равноправны. Однако оперирование непосредственно с весовыми процентами систематически завышает средние результаты (Ткачев, Юдович, 1975, с. 95–96; Иванова, 1976). Переход к ним оправдан только после того, как высчитаны основные статистики в баллах, т.е. средний балл и дисперсия баллов (Ткачев, Юдович, 1975, с. 54–61). Еще существеннее то, что выдача результатов в процентах порождает массу ошибок при переписке анализов. Пользование баллами во много раз упрощает ввод данных в ЭВМ, ибо все операции производятся с целыми числами, не превышающими обычно 16 или 24. В нашей монографии (Ткачев, Юдович, 1975, с. 57) приведена таблица баллов при делении порядка на 2, 3, 4 и 6 частей, позволяющая элементарно переходить от баллов к процентам или наоборот.

**О п р е д е л е н и е к а р б о н а т н о с т и.** При работе с карбонатными и терригенно-карбонатными толщами, для того чтобы правильно назвать породу, необходимо знать выход нерастворимого остатка (н.о.) или  $\text{CO}_2$ . Оба этих параметра характеризуют карбонатность, но определяются с погрешностями. Если речь идет о чистых карбонатных породах, то лучше определить нерастворимый остаток, но если изучаются толщи мергельного типа или высококарбонатные песчаники (как, например, пермские в нашем регионе), то лучше пользоваться выходом  $\text{CO}_2$ , так как в солянокислую вытяжку переходит не только карбонатная часть породы, но частично и силикаты (хлорит, монтмориллонит). В этом случае определение карбонатности по н.о. окажется завышенным. Однако и практика анализа на  $\text{CO}_2$  методом поглощения  $\text{CO}_2$  щелочью с последующим оттитровыванием остатка непрореагировавшей щелочи показывает постоянное занижение, нередко составляющее 1–2% по  $\text{CO}_2$ . По-видимому, выделяющийся  $\text{CO}_2$  неполностью поглощается щелочью.

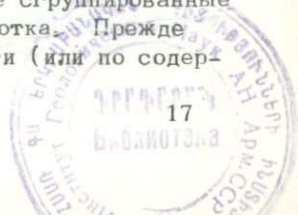
**О п р е д е л е н и е о р г а н и ч е с к о г о у г л е р о д а.** Этот вид анализа необходим при нефтегеохимических работах, при изучении черносланцевых толщ, содержащих повышенное количество органического вещества (ОВ), а также для характеристики сборных проб. Очень удобно сочетать определение карбонатности и химико-спектральное определение  $\text{C}_{\text{орг}}$  (Юдович и др., 1971а; Юшкова, и др., 1979), так как последнее требует анализа бескарбонатного остатка. Оправдало себя также массовое определение  $\text{C}_{\text{орг}}$  методом газовой хроматографии (объединение „Полярноуралгеология“, г. Воркута).

Полуколичественное определение битумоидов. Для массовых определений битумоидов в породах мы использовали стандартную методику люминесцентного полуколичественного анализа, разработанную в свое время В.Н. Флоровской и В.Г. Мелковым (1946). Методика использовалась в той модификации, которая применяется ухтинскими битуминологами. 2-4 г порошка породы помещали в стеклянные трубки с оттянутым концом, закрытым ватой, и экстрагировали 5-10 мл хлороформа, а затем, после извлечения хлороформенного битумоида (ХБ), проводили извлечение спирто-бензольного битумоида (СББ). В отличие от оригинального метода В.Н.Флоровской в этой модификации растворитель просачивается через пробу под действием своего веса, без встряхивания. Эта методика, как и всякая холодная экстракция, не обеспечивает полного извлечения битумоида из породы, но при низкой общей точности анализа вполне достаточно даже 70-80%-е извлечение. При определении качественного состава битумоидов на капиллярной вытяжке возможны систематические ошибки (Польстер, 1962). Для правильной диагностики типа битумоида лучше получать вытяжку из раствора с концентрацией не выше 8-го балла (~0.02%), для чего разбавлять перед хроматографированием особо концентрированные экстракты.

3808  
Количественное определение битумоидов на флуориметре. В настоящее время единственно надежным методом количественного определения битумоидов, экстрагируемых из горных пород, является весовой. Флуориметрические методы, разработанные в лабораториях ВНИГРИ (Шейнерман, Баранова, 1970) и ВНИГНИ, пока еще не получили широкого применения. В продаже нет флуориметров, вполне отвечающих требованиям достаточной стабильности, простоты и высокой чувствительности. Исследователям приходится либо конструировать нужные приборы кустарными средствами, либо переделывать имеющиеся приборы для целей битуминологического анализа. Как отмечали Т.А. Ботнева, А.А. Ильина (1970, с. 161), „создание удобного, простого и достаточно чувствительного флуориметра для этих целей... было бы чрезвычайно полезным для массовых геохимических сопоставлений“.

Бесспорны преимущества, которые сулит метод, сочетающий экспрессность и простоту полуколичественного (эталонного) анализа с точным выражением конечного результата. Нами с 1968 г. испытывался для этих целей флуориметр ФО-1, в который Н.Г. Фридлендером были внесены конструктивные улучшения. Методика изложена в нашей статье (Юдович, Никифоров, Кетрис, Фридлендер, 1973), к которой и отсылается читатель.

После того как выполнены анализы, заранее сгруппированные по выборкам, производится их первичная обработка. Прежде всего по данным выхода н.о. или карбонатности (или по содер-



жанию свободной  $\text{SiO}_2$  в случае кремнистых пород) уточняются первичное определение породы и объемы выборок. Например, располагая данными о выходе н.о., целесообразно выборку „карбонатных пород“ разбить на подвыборки чистых карбонатов (н.о. до 5%), слабглинистых карбонатов (н.о. 5–10%) и т.д. После этого тщательно просматриваются все данные ПСА.

До применения каких-либо статистических методов необходимо получить общее представление о том, какие содержания компонента являются для данной толщи фоновыми и какие — аномальными. Аномальные содержания помечаются прямо в аналитической ведомости и в дальнейшем изучаются отдельно. Конечно, составив себе интуитивное (нестрогое) представление о геохимическом фоне, можно затем применить какую-либо формальную процедуру, например рекомендованную Б. Я. Юфой и Ю. М. Гурвичем (1964) или Л. А. Верховской (1973а, б); часто, однако, в этом нет необходимости, так как строгие статистические методы лучше применять лишь при обработке количественных анализов. После того, как уточнены составы выборок и выделены аномалии, можно решать вопросы составления сборных проб. Возникает обычный вопрос: при какой встречаемости можно и при какой нельзя вычислять средние? Этот вопрос о так называемых неполно определенных распределениях подробно рассмотрен ранее (Ткачев, Юдович, 1975). Здесь отметим лишь, что если распределение может быть аппроксимировано нормальным или логнормальным, то для расчета параметров проще всего прибегнуть к графическому способу (построение прямой Генри), а если нет, то можно „пустые“ пробы принять за нуль, если процент их встречаемости не ниже хотя бы 70. В этом случае мы хотя бы гарантируем себя от завышения средних.

**Работа с аномалиями.** Аномальные пробы подвергали контрольному анализу, причем номера их зашифровывали. Аномалию считали установленной, если величина расхождения между основным и контрольным анализами не превышала допустимой (Ткачев, Юдович, 1975, с. 42). Например, если ошибка воспроизводимости полуколичественного определения  $\text{Cu}$  составляет 25%, то предельная величина расхождения между основным и контрольным анализами не должна превышать  $2\sqrt{2} \cdot 25\% = 70\%$ . Однако встречались ситуации, когда воспроизводимость была настолько плоха, что намного превышала всякие допуски. Это наблюдалось у элементов с аксессуарными минеральными формами. Так, при анализах карбонатных пород на  $\text{Cr}$  были выявлены резкие аномалии (до 400 г/т на фоне 10–20 г/т), которые, однако, очень плохо подтверждались контрольными анализами. Лишь впоследствии было понято, что причина плохой воспроизводимости — форма нахождения  $\text{Cr}$  в виде частичек аксессуарного хромита алевритовой размерности, которые недостаточно гомогенизировались в объеме пробы при стандартной

длительности растирки. Поэтому иногда для подтверждения аномалии одного контрольного анализа оказывалось недостаточно.

После подтверждения аномалий составлялись их списки. Поскольку аномалии несут информацию о потенциальной рудоносности толщи, возникает необходимость их строгого учета. Прежде всего составляли общую картотеку аномалий. Анализы отдельных проб переписывали на перфокарты, которые упорядочивали по номерам. В дальнейшем на эти же перфокарты заносили все данные изучения аномальных проб. Важнейшим элементом работы с аномалиями является их генетическая интерпретация. Если само выделение аномалии является стандартной процедурой и может быть описано четким алгоритмом, то интерпретация составляет наиболее творческую (и поэтому самую трудную) часть регионально-геохимического исследования. В подтверждение сошлемся хотя бы на то, что некоторые из аномалий, открытые еще в 1967-1968 гг., не получили убедительной интерпретации и по сию пору (таковы, например, загадочные обогащения стронцием карбонатных брекчий серпуховского возраста). Для генетического истолкования аномалий необходимо получение максимально возможной литолого-минералогической информации. Кроме изучения прозрачных шлифов, из дубликатов проб выделяли тяжелые фракции, а вещество проб анализировали всеми доступными физическими и химическими методами (рентгеновский анализ, ИК-спектроскопия, полный силикатный анализ и др.). При работе с карбонатными породами почти всегда было необходимо выделить и изучить нерастворимый остаток.

Составление и анализ сборных проб. Если бы исследователь располагал возможностью проанализировать все взятые пробы точными методами на все интересующие его компоненты, в том числе и породообразующие, то никакой надобности в объединении проб не возникло бы. Может быть, с развитием инструментальных методов анализа в ближайшие 10-20 лет такая возможность станет реальностью, пока же об этом не может быть и речи. Так, в процессе наших исследований на севере Урала силами небольшого отряда (4-5 человек) за полевой сезон бралось (в зависимости от погодных условий, оснаженности и других факторов) от 1500 до 2000 проб. Ясно, что при существующих возможностях выполнить для всех этих проб количественные анализы на породообразующие и редкие элементы нельзя. Поэтому с целью получения надежных средних характеристик изучаемых толщ мы обратились к составлению сборных проб. К анализу сборных проб еще в начале нашего века прибегал П.Н. Чирвинский, затем его применяли Ф.У. Кларк и В.М. Гольдшмидт, но особое развитие эта методика получила в работах А.Б. Ронова. Различают сборные пробы со взвешиванием (по мощности, по объему и др.) и без него. Если, например, в разрезе имеются известняки (50%),

мергели (20%) и доломиты (30%) и если желают охарактеризовать одной пробой весь разрез, то применяют весовые коэффициенты: на 5 частей смеси известняков берут 2 части смеси мергелей и 3 части смеси доломитов. Такие пробы А. Б. Ронов называет установленными (Ронов, Ратынский, 1952). В нашей практике таких проб не составлялось, так как использование весовых коэффициентов требует большей информации. Изученные нами разрезы не всегда были полными, иногда обрелись разрывными нарушениями, искажались складчатостью; в таких условиях мы считали рискованным применять весовые коэффициенты. Поэтому в подавляющем большинстве случаев мы составляли сборные пробы по конкретному литотипу или по группе родственных литотипов. Так, в приведенном выше примере были бы составлены три сборные пробы: по известнякам, мергелям и доломитам. При такой методике „никогда не поздно“ прибегнуть к взвешиванию, если в дальнейшем будет получена более полная информация о доле литотипов в разрезе. Только взвешиваться будут уже не сами пробы, а характеризующие их содержания компонентов.

После того как из выборки исключены аномалии (это целесообразно делать лишь в том случае, если их не более 5% объема выборки), из каждого пакета с растертой пробой отбирается меркой равная часть и порошки подвергаются перемешиванию. Мы избегали составления сборных проб из более чем 100 частных проб, так как вес сборной пробы получается слишком большим, и ее очень трудно гомогенизировать. Вес большинства сборных проб составлял 0.5–3.0 кг, редко больше.

При объединении частных проб использовали региональный, локальный, стратиграфический, формационный и литологический признаки (Юдович и др., 1980).

**Региональный признак.** По всем территориально разобщенным субширотным пересечениям Печорского Урала (кожимскому, шугорскому, подчеремскому, ильчскому, малопечорскому, уньинскому, а также по лемвинскому и пайхойскому) сборные пробы составлялись отдельно.

**Локальный признак.** В пределах регионов сборные пробы часто ограничивались и конкретным разрезом или типом разреза. Например, на Унье можно выделить в отложениях карбона разрезы восточные, центральные и западные; сборные пробы характеризовали каждую из этих полос отдельно.

**Стратиграфический признак.** В пределах данного региона и данного разреза (или группы сходных разрезов) объем сборной пробы отвечал стратиграфическому подразделению. Ранг последнего определялся детальностью имевшейся стратиграфической разбивки. Так, пробы по ордовику составлялись в ранге отдела ( $O_1-O_2^1$  и  $O_2^2-O_3$ ), а пробы по карбону иногда удавалось составить в ранге горизонта. Чем детальнее стратиграфия, тем больше информации дают сборные пробы.

Ф о р м а ц и о н н ы й   п р и з н а к . В пределах нашего региона имеется две крупные структурно-формационные зоны: Лемвинская и Елецкая. Первая отвечала в палеозое глубоководной области (континентальный склон?) на краю Уральской геосинклинали, вторая - сравнительно мелководному краю шельфа. Пробы по елецким и лемвинским формациям всегда составлялись отдельно, даже если выходы разновозрастных толщ находились в непосредственной близости.

Л и т о л о г и ч е с к и й   п р и з н а к . Дальнейшее подразделение делается по типу породы. И в этом случае, чем больше имеется литологической информации, тем лучше. Если, например, известно, что среди детритовых известняков михайловского горизонта данного разреза можно выделить брахиоподово-детритовые и криноидно-детритовые, то имеет смысл составить две сборные пробы вместо одной.

Иногда при составлении сборных проб информативным оказывался не литологический, а геохимический признак. Так, при просмотре данных ПСА артинских песчаников Кожимского разреза, было замечено, что они существенно различаются по содержаниям  $Mn$ . Эти различия отражают степень карбонатности песчаников, хотя при полевом описании это было незаметно (все песчаники одинаково хорошо вскипали с  $HCl$ ). Поэтому выборка песчаников была разбита на подвыборки по содержаниям  $Mn$ , и было составлено несколько сборных проб вместо одной.

Иногда высказывается мнение о малой достоверности оценки среднего состава пород сборной пробой, если она составляется без предварительного микроскопического изучения отдельных образцов. Однако, во-первых, изучать тысячи шлифов (вместо обычно практикуемого количества - порядка десятков) невозможно, а во-вторых, в этом и нет необходимости: выполняемый предварительно ПСА дает информацию, вполне достаточную для составления однородных выборок проб с целью их последующего объединения в сборные пробы. В частности, по данным такого анализа можно: а) безошибочно (по почернению линии  $Mg$ ) отличать известняки от доломитов (если почему-либо макроскопически эти породы не были разделены), а также выделять более дробные группы известняков по степени их магниезиальности (что макроскопически сделать очень трудно); б) безошибочно (по почернению линии  $Ti$ ) распознавать породы разной степени глинистости (что не всегда можно сделать даже при изучении шлифа); в) безошибочно (по почернению линии  $Si$ ) выявить незаметное на глаз окремнение карбонатных пород; г) с большой вероятностью отличить (по содержаниям  $Mn$  и  $P$ ) конкреционную породу от неконкреционной при неспецифической пластинчатой форме первой; д) дробно разделять терригенные породы различной степени карбонатности (наилучшие индикаторы -  $Mn$  и  $Sr$ ); е) наконец, последнее по счету, но не по важности -

выявить пробы с аномальными содержаниями элементов-примесей, о чем микроскопия вообще не может дать никакой информации.

В нашей практике все сборные пробы проходили следующие виды анализов.

1. Полуколичественный спектральный анализ. Его результаты должны быть достаточно близки к средним, рассчитанным по выборке частных проб. Слишком резкое расхождение (например, на целый порядок) заставляет искать ошибку либо в анализах частных проб, либо в анализе сборной пробы, либо в расчетах средних.

2. Минералогический (из дубликата сборной пробы, составленного из нерастертых проб) - для определения среднего минералогического состава пробы. В случае существенно карбонатных пород минералогическому анализу подвергали отквартрованную часть сборной пробы, обработанную предварительно HCl.

3. Термический - для определения преобладающих минеральных фаз.

4. Рентгеновский дифрактометрический - для той же цели.

5. Полный силикатный анализ, включая определение  $C_{орг}$  и  $P_2O_5$ .

6. Определение битумоидов - хлороформенного (ХБ) и спирто-бензольного (СББ).

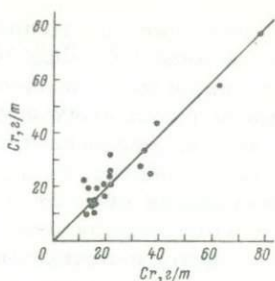
7. Расширенный карбонатный анализ, т. е. анализ 1,89% HCl-вытяжки, включающий  $CaO, MgO, MnO, FeO, CO_2$ , нерастворимый остаток, и, кроме того, из отдельной навески -  $P_2O_5$ . Дополнение силикатного анализа карбонатным позволяет более достоверно рассчитать нормативный состав, приближенный к реальному. Для чистых карбонатных пород силикатный анализ не делался, но выполнялся приближенно-количественный спектральный "силикатный" анализ нерастворимого остатка по методике Е. Л. Берман (1961).

8. Количественный спектральный анализ на F, Mn, Sr, Ba, Ti, Cr, V, Ni, Sb, As, Bi, иногда также В, рентгеноспектральный на U, Th, химико-спектральный на Au.

9. Выделение нерастворимого остатка в количестве 0,5-1,0 г, иногда до 3,0 г с последующим его анализом: рентгеновским дифрактометрическим и ПСА, а также количественным определением F, Ba, Sr, Mn реже других элементов-примесей. Последнее делалось для расчета вероятных форм нахождения элементов в породе. Количественные данные, полученные по сборной пробе, дают значительно уточненную характеристику геохимического фона изучаемых толщ по сравнению с данными ПСА по выборкам частных проб; однако эти виды анализов не исключают, а дополняют друг друга: сборная проба дает оценку среднего, а частные пробы - оценку дисперсии (Ткачев, Юдович, 1975, с. 129). Кроме того, анализ сборной пробы позволяет контролировать результаты как полуколичественных, так и количественных анализов на предмет систематических ошибок (рис. 2).

Рис. 2. Соотношение средних содержания хрома в карбонатных отложениях карбона.

По оси абсцисс – сборные пробы, по оси ординат – выборки частных проб. Отличная сходимость результатов указывает на отсутствие систематических ошибок.



Проблемы петрохимических пересчетов. Анализ в своем натуральном выражении не позволяет извлечь всю информацию, в нем заключенную, и требует определенной обработки. Мы широко практиковали пересчеты анализов, а также вели разработку системы петрохимических параметров (или генетических модулей, как их называет Н. М. Страхов). В практике геохимических исследований пользуются разными методами пересчета, среди которых можно выделить по принципиальным соображениям три группы методов или три подхода к пересчету.

Первый подход – чисто нормативный. Наилучшим примером его является методика американских петрографов *CJPW*. Пересчет ведется на условные нормативные минералы, причем исследователя не беспокоит, соответствует ли нормативный состав модальному. Достаточно лишь соединить компоненты химического анализа друг с другом не произвольно, а так, как они соединены в большинстве реальных горных пород. Например, в огромном большинстве случаев в осадочных горных породах  $K_2O$  находится в соединении с  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , что позволяет весь  $K_2O$  анализа пересчитывать на нормативный ортоклаз  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  и аналогично весь  $Na_2O$  – на нормативный альбит  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , хотя бы в породе и не было в действительности ни ортоклаза, ни альбита (а, допустим, гидрослюда и средний плагиоклаз). В 50-х годах господствовало мнение, что этот метод как сугубо формальный себя полностью изжил (Четвериков, 1956, с. 100), однако и во вполне современной книге Р. Гаррелса и Ф. Маккензи (1974) мы вновь встречаемся с нормативными компонентами  $NaAlSi_3O_8$  и  $KAlSi_3O_8$ , причем применение их оказалось вполне успешным.

Все дело в том, для чего используется нормативный пересчет. Если целью его являются лишь упорядочивание и классификация пород по их химическому составу, то ничего лучше чисто нормативного пересчета действительно нет, так как для вычисления модальных составов всегда нужна обширнейшая дополнительная информация о минералогических составах пород. Но главное, конечно, в том, что очень часто модальный состав неизвестен – именно его и пытаются уточнить с помощью

пересчета анализа. Например, имеется анализ сидеритовой конкреции в виде  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ , нерастворимого остатка. Без специального минералогического исследования мы просто не имеем права вычислять такие минералы, как доломит и кальцит, ибо может оказаться, что весь  $\text{Mg}$  входит здесь изоморфно в сидерит, а  $\text{Ca}$  - в сидеродот и т.д. Поэтому при необходимости обработки многих анализов сидеритовых конкреций и пластовых сидеритовых руд самым разумным будет ограничиться чисто нормативными компонентами  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ , как это всегда и делается (Зарицкий, 1970).

Второй подход - нормативно-модальный, примером которого является метод П. Ниггли. В этом методе расчет чисто нормативных „базисных молекул“ используется в качестве вспомогательного средства, - для того чтобы с их помощью составлять комбинации нормативных минералов, уже по возможности приближенных к модальным. С принципиальной стороны этот метод не может рассматриваться как вполне самостоятельный, ибо цель его - возможно полное приближение к модальному составу, что можно сделать и без „базисных молекул“, путем прямых пересчетов (как обычно и делается в литологии).

Третий подход - модальный, с использованием ЭВМ. До недавнего времени использование ЭВМ для петрохимических пересчетов было примитивным: ЭВМ выступала в качестве „большого арифмометра“, освобождающего исследователя от вычислительных операций. Поэтому созданные во многих ВЦ программы петрохимических пересчетов (по Заварицкому, Ниггли и др.) ничего принципиально не меняют в методике самого пересчета, а лишь „автоматизируют“ его.

Положение в корне изменилось, когда было осознано, что на ЭВМ можно возложить эвристическую функцию подбора некоторого оптимального минерального состава (Кашик, 1973; Другов, Халиуллина, 1973). Прежде всего полностью отпадает необходимость расчетов молекулярных количеств и обратных переводов минералов в весовые проценты. Напомним, что как раз эта трудность и была главным обоснованием метода П. Ниггли, как это описано С.Д. Четвериковым (1956, с. 101-102): „Пересчет результатов химического анализа на любой минеральный состав не так уж сложен при условии пересчета на молекулярные количества минералов. Затруднение вызывается необходимостью дальнейшего пересчета на весовые соотношения. Этого затруднения можно было бы избежать, если бы удалось так изобразить состав минералов, чтобы молекулярный вес, соответствующий формуле минерала, был бы примерно один и тот же для всех минералов.“ Этой цели и служат „базисные молекулы“ Ниггли, молекулярный вес которых примерно одинаков.

Однако гораздо важнее, что выбор наиболее реального варианта состава на ЭВМ производится не только из априорных соображений, но и контролируется по определенному математи-

ческому критерию. Другая существенная особенность метода - возможность для исследователя вести диалог с ЭВМ, предлагая ей разные варианты модального состава и отбирая из них такие, в которых пересчет дает наименьшую погрешность.

Постановка задачи, сформулированная в основном сотрудниками Лаборатории математики и вычислительной техники Коми филиала АН СССР В.С. Никифоровым и Р.И. Пименовым<sup>1</sup>, может быть дана в следующем виде.

Имеются данные химических анализов геологического материала (горная порода, почва, руда), представленные в виде набора компонентов  $A: \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_n$ . Число  $n$  в обычных силикатных анализах равно 10-11, но в случае особо сложных составов (с участием малых и рудных элементов) может достигать 20-25, а сумма компонентов равна 100%. Геолог предполагает, что в проанализированном материале имеется  $m$  минералов  $y_j$ , для которых известны весовые коэффициенты  $k_{ij}$  для входящих в их состав компонентов  $\alpha_i$ . Естественно, что сумма всех весовых коэффициентов в формуле минерала, а также сумма всех нормативных минералов равны 100%. Требуется найти такой набор минералов  $\{Y\}$ , который бы наилучшим образом удовлетворял первичному составу  $\{A\}$  в том смысле, что все  $\alpha_i$  разошлись бы по минералам  $y_j$  с минимальным остатком. В математической постановке вышесказанное может быть записано следующим образом.

Задан одномерный массив  $\{\alpha_i\}$  и несколько двумерных массивов  $\{\{k_{ij}\}\}$ , при этом:  $i = 1 \div n, j = 1 \div m, n = 4 \div 25, m = 2 \div 25$ . Требуется найти одномерный массив  $\{y_j\}$  из системы

$$\text{уравнений: } \sum_{j=1}^m y_j = 1, \alpha_i = \sum_{j=1}^m k_{ij} y_j, \sum_{i=1}^n k_{ij} = 1, \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1.$$

Из различных  $y_j^*$  для разных наборов матрицы  $\{K\}$  следует остановиться на том, для которого величина  $\delta = \frac{\|\alpha_i - k_{ij} y_j^*\|}{\|\alpha_i\|}$

наименьшая при условии, что все  $y_j^* \geq 0$ .

<sup>1</sup> Работа по оптимальному пересчету химического состава пород на минералы ранее была проделана в Институте геологии Коми филиала АН СССР Ю.А. Ткачевым, М.П. Кетрис и А.И. Пуноговым, в результате чего была составлена программа для малой ЭВМ „Мир-2“. Составители программы Ю.А. Ткачев и А.И. Пуногов использовали иной алгоритм, отказавшись от примененного нами метода псевдообращения матриц вследствие того, что в нем иногда появляются отрицательные решения. К сожалению, эта программа иногда создает иллюзию правдоподобного пересчета даже тогда, когда нормативный состав весьма далек от модального.

Приведем пример использования нормативного пересчета в эвристических целях. Имеется следующий анализ 1.89%-й HCl вытяжки, дополненный определениями  $P_2O_5$  и нерастворимого остатка: проба Кз15/156, известняк слабокремнистый из пласта 4.5 м мощностью: н.о. - 8.22,  $CaO$  - 47.60,  $MgO$  - 1.44,  $MnO$  - 1.10,  $FeO$  - 0.71,  $P_2O_5$  - 0.71,  $CO_2$  - 39.16%. Требуется пересчитать этот состав на нормативные карбонаты, причем не исключено, что часть  $FeO$  и  $MgO$  поступила в солянокислую вытяжку из силикатной фазы за счет частичного или полного растворения хлоритов, так что возможны остатки  $FeO$  и  $MgO$ , не связанные в карбонат. Кроме того, не исключены и завышения значений  $FeO$ ,  $MgO$  или  $CaO$  в результате погрешностей анализа, что тоже может дать остатки этих компонентов, не связанные с  $CO_2$ . Поэтому целесообразно предусмотреть в пересчете варианты с остатками и посмотреть, какая погрешность расчета получится в этих вариантах. Кроме того, явно нецелесообразно решать полную систему уравнений, поскольку  $P_2O_5$  и  $MnO$  входят каждый только в один из предполагаемых миналов, которые можно найти прямым расчетом:  $Ca_3(PO_4)_2 = 2.18 P_2O_5$ ,  $MnCO_3 = 1.62 MnO$ . Программа „Норматив“, составленная Н.В. Володиной, предусматривает, что ЭВМ сама находит и вычисляет такие „единичные“ миналы, исключает их из исходных данных и заново пересоставляет исходную матрицу. Такое уменьшение числа уравнений в системе очень полезно для улучшения качества решения системы. Итак, имеет смысл предложить ЭВМ нормативный пересчет в следующих вариантах:

- 1)  $CaCO_3, MnCO_3, Ca_3(PO_4)_2, MgCO_3, FeCO_3, CaO, MgO, FeO$ ;
- 2) то же, без трех последних;
- 3) то же, без  $CaO, MgO$ ;
- 4) то же, без  $FeCO_3, CaO, MgO$ ;
- 5) то же, без  $FeCO_3, CaO$ ;
- 6) то же, без  $CaO$ .

Результаты расчетов позволили сразу отклонить варианты 1 и 3, для которых получаются отрицательные значения некоторых компонентов, не имеющие смысла. Поскольку вариант 1 - единственный, где предусматривался остаток  $CaO$ , то нерелевантность этого варианта показывает, что предположение об избытке  $CaO$  можно отклонить. Остальные варианты дали такие результаты:

	2	4	5	6
$CaCO_3$	84.36	84.54	84.67	84.67
$MnCO_3$	1.62	1.62	1.62	1.62
$MgCO_3$	2.51	2.79	2.51	1.73
$FeCO_3$	-	-	-	1.07
$Ca_3(PO_4)_2$	0.31	0.31	0.31	0.31
$FeO$	-	0.71	0.71	0.04
$MgO$	-	-	0.24	0.61
Дельта	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$

Как видим, наиболее вероятны варианты 5 и 6, для которых критерий качества решения (дельта) очень мал и одинаков по величине. Однако косвенные соображения позволяют предпочесть вариант 5 (без нормативного сидерита); действительно, в варианте 6 получается, что из хлорита больше выщелачивается  $MgO$  (0,61%), чем  $FeO$  (0,04%), что противоречит данным о существенно железистом составе хлоритов в этих породах. Да и количество „хлоритового“  $FeO$  в варианте 6 так мало, что соизмеримо с ошибкой анализа, что также заставляет предпочесть вариант 5 (без сидерита). Итак, нормативный пересчет в шести вариантах, на который ЭВМ затратила не более 0,5 часа, не только дал состав карбонатной фазы, но и указал на вероятность присутствия в породах магнезиально-железистого хлорита типа шамозита.

В отношении карбонатных анализов следует заметить, что существующая практика их пересчета исключительно для классификационных целей не вполне рациональна. Действительно, для определения породы прибегают обычно к треугольнику Г. И. Теодоровича, в вершине которого помещены глина (или нерастворимый остаток), а на базисе — кальцит и доломит (Теодорович, 1958). Чтобы назвать породу, приходится вначале рассчитать нормативные минералы, затем найти их сумму и выразить их в процентах от суммы. Однако всего этого не нужно, если требуется по данным простого карбонатного анализа лишь назвать породу. Поэтому проще на базисе классификационного треугольника дополнительно нанести шкалу весовых отношений  $MgO/CaO$ . Для чистого доломита отношение равно 0,72, для смеси 1:1 кальцита и доломита — 0,25 и т. д. Таким образом, порода быстро определяется всего по двум параметрам: выходу н. о. и отношению  $MgO/CaO$ . К расчету же нормативных минералов целесообразно прибегать для решения более сложных вопросов; но и анализ в этом случае желательно дополнить определениями  $MnO$ ,  $FeO$  и  $P_2O_5$ , как это показано выше.

Известно, что абсолютные содержания компонентов анализа не всегда можно использовать в генетических или классификационных целях, так как они представляют собою закрытую числовую систему (Ткачев, Юдович, 1975, с. 213): чем больше одного, тем меньше других. Особенно искажает картину состава присутствие двух генетически разных частей — терригенной силикатной и аутигенной карбонатной или кремнистой. Разбавление силикатного материала карбонатным или кремнистым в любой пропорции снижает содержание  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и т. д. вплоть до аналитического порога. Поэтому неискаженную характеристику силикатной части можно получить, только пользуясь отношениями или модулями. Известно, что при изучении осадочных пород давно применяются различные отношения породообразующих элементов (модули), например такие, как  $Al_2O_3/SiO_2$ ,  $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $FeO/Fe_2O_3$ . Для построения таких модулей всегда

стараются использовать показатели, которые находятся друг с другом в корреляции – либо положительной (например, алюминий и титан), либо в отрицательной (например, кремний и алюминий). Поэтому всякое отклонение модуля от некоторого среднего значения указывает на преимущественное изменение одного компонента из пары. Такие изменения модулей служат мощным средством геохимического изучения осадочных пород. Например, известен пример плодотворного применения титанового модуля (Мигдисов, 1963), который для платформенных глин стандартного среднего состава отличается поразительным постоянством в узких пределах 0.03–0.06. С замечательным успехом был применен также модуль  $Mn + Fe/Ti$  для разделения терригенной и эксгальтивной компоненты в океанических осадках (Страхов, 1976), постоянно применяют модуль  $Al_2O_3/Na_2O$  А. Б. Ронов и новосибирские литологи. На наш взгляд, от применения петрохимических модулей в геохимии осадочных пород, кроме решения частных вопросов (Предовский, 1970; Кетрис, 1976), можно ждать большего – построения в конечном счете достаточно стройной химической классификации осадочных пород, хотя такая идея все еще представляется многим литологам сомнительной и даже ненужной. Пока же подобная классификация (например, Неелов, 1980) не стала признанной, следует разработать хотя бы единую систему генетических модулей. Нами эта система была отработана на материале изучения геохимии палеозойских отложений Печорского Урала, где были получены средние значения модулей (своего рода модульные кларки), на которые можно опираться при интерпретациях.

Желательно договориться, чтобы при вычислениях модулей меньшая величина была в числителе, а большая – в знаменателе. Дело в том, что удобнее пользоваться небольшими числами, меньшими единицы; тогда легче бывает заметить аномальные значения. Модули вычисляются непосредственно по данным химического анализа породы, т. е. по весовым процентам. Никакой необходимости в предварительном пересчете результатов на молекулярные количества, как это делают А. А. Предовский (1970, 1980) и А. Н. Неелов (1980), мы не видим, ибо такая процедура нужна лишь при нормативном пересчете – мощном, но более трудоемком средстве петрохимического анализа.

1. Гидролизатный модуль ГМ (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977): 
$$\frac{Al_2O_3 + TiO_2 + Fe_2O_3 + FeO}{SiO_2}$$
. Предназначен для выявления одной из главных тенденций химического выветривания – отделения продуктов гидролиза от кремнезема. Этот модуль можно считать универсальным для любых терригенных и кремнистых пород. Генетический смысл модуля искажается только в сильно железистых граувакках, а также в тех породах, где много FeO в карбонатной или сульфидной форме. Поэтому в случае карбонат-

- ных пород ГМ хорошо характеризует их нерастворимый остаток лишь в случае незначительных количеств железистых карбонатов и пирита. По значениям ГМ терригенные и кремнистые породы могут быть легко классифицированы следующим образом:
- менее 0,10 – силициты (кремни, фтаниты, яшмы, лидиты и пр.), мономиктовые кварцевые песчаники и кварциты;
  - 0,10–0,20 – слабоглинистые силициты (глинисто-кремнистые сланцы); олигомиктовые кварцевые песчаники и алевролиты;
  - 0,20–0,30 – глинистые силициты (кремнисто-глинистые сланцы); мезомиктовые и полимиктовые кварцевые песчаники и алевролиты;
  - 0,30–0,50 – глинистые породы; некоторые основные граувакки.
  - более 0,50 – гидролизатные глинистые породы, т.е. образования, содержащие либо каолинит, либо свободные окислы  $Al, Fe, Mn$ . Например, значения ГМ, равные единице и более, отвечают бокситам и железным рудам.

Важно подчеркнуть, что в качестве основы для классификации алюмосиликатных пород параметр ГМ имеет значительное преимущество перед алюмокремневым модулем АМ, который мы применяли ранее (Кетрис, 1976) и который составляет основу классификации А.Н. Неелова (1980). Дело в том, что имеется немало осадочных пород, бедных глиноземом, но богатых железом. Таковы, например, многие кремнистые породы, оолитовые железные руды, железистые монтмориллонитовые и Fe-гидрослюдистые глины и др. Классифицирование этих явно гидролизатных осадков по параметру АМ приводит к недоразумениям.<sup>2</sup> Таким образом, гидролизатный модуль, сохраняя в себе информацию, которую несет и алюмокремневый модуль АМ, обладает более высокой информативностью и вследствие этого – более широкой сферой применения.

В палеозойском разрезе Печорского Урала большинство медианных значений ГМ для терригенных пород попадает в интервал 0,30–0,45 с тяготением полимиктовых песчаников к нижней границе этого интервала. Для кремнистых пород и олигомиктовых кварцевых песчаников типичны значения 0,10–0,05 и менее. В то же время даже незначительное превышение ГМ над величиной 0,45 всегда однозначно указывало на гидролизатный характер осадочного материала (например, бокситоносные отложения  $C_1^n$ ).

<sup>2</sup> Например, коры выветривания по бедным глиноземом гипербазитам характеризуются невысокими значениями АМ, будучи типичными гидролизатными образованиями.

2. Алюмокремневый модуль АМ:  $Al_2O_3 : SiO_2$ . Отражает ту же тенденцию химического выветривания, что и ГМ, но без Fe. Обычно очень хорошо коррелирует с ГМ, тогда как нарушение этой корреляции (низкие АМ при высоких ГМ) часто несет важную генетическую нагрузку (например, железистый вулканогенный материал). В палеозое Печорского Урала медианные значения АМ 0.22 разграничивают глинистые (0.22-0.35) и песчаные (0.10-0.22) породы. Значения АМ меньше 0.10 характерны для кварцевых песчаников и кремнистых пород, а больше 0.30 — для гидролизатных осадков, т.е. глин, генетически тесно связанных с корами выветривания. Экстремально низкие значения АМ зафиксированы в практически безглиноземных породах, таких как бурые железняки.

3. Фемический модуль ФМ, предложенный А.А.Предовским (1970): 
$$^3 \frac{FeO + Fe_2O_3 + MgO}{SiO_2}$$
. Он оказался очень удобным при классификации граувакк (Предовский, 1970, 1980), но его можно применять в такой форме лишь для пород, не содержащих доломита. В палеозое Печорского Урала нормальный интервал медианных значений ФМ составляет 0.10-0.20 с тяготением песков к нижней границе интервала, но в нижнепермской молассе с характерным для нее обилием темноцветных минералов различие между песчаными и глинистыми породами сглаживается. Минимальные значения 0.03-0.05 — в кремнистых породах и кварцевых песчаниках, а максимальные (более 0.20) — в гидролизатных глинах, генетически связанных с железистыми корами выветривания, а также, разумеется, в железных рудах.

4. Титановый модуль ТМ:  $TiO_2 : Al_2O_3$ . Его величина определяется двумя независимыми факторами: а) первичными содержаниями Ti в материнском материале, поступавшем в осадок, ибо для высокотитанистого материала ТМ гораздо выше, чем для низкотитанистого; б) динамической сортировкой обломочного материала, вследствие чего для песчаных пород ТМ систематически выше, чем для глинистых (Мигдисов, 1960, 1963). Поэтому при прочих равных условиях максимальные ТМ отмечаются в хорошо отсортированных, многократно перетолженных кварцевых песках, а минимальные — во флишевых аргиллитах, возникших путем периодического отмучивания глинистой взвеси, обогащенной Al и обедненной Ti.

На материале палеозойских отложений Печорского Урала хорошо прослеживается влияние обоих этих факторов. Действительно, повышенные значения ТМ отмечаются, например, для высокотитанистых граувакк, а также для таких кремнистых пород, как спонголиты. Для последних было весьма вероятно биогенное поглощение Ti губками (Gressman, 1962). Высокие

<sup>3</sup> У А.А. Предовского модуль вычисляется по молекулярным количествам и обозначается F.

значения ТМ отмечены в дельтовых кварцевых песчаниках  $S_1^h$ , представляющих собою местами естественный шлик за счет концентрации тяжелых минералов титана и циркония (Юдович, Чермных, Пучков, 1972), а пониженные – в глубоководных глинисто-кремнистых сланцах.

5. Натриевый модуль НМ, или – в перевернутой форме – „показатель зрелости Петтиджона“:  $Na_2O:Al_2O_3$ . Он отражает процесс химического выветривания породы, при котором уничтожаются плагиоклазы. В палеозое Печорского Урала более половины всех медианных значений НМ для терригенных пород попадает в интервал 0.050–0.200, причем в песках НМ обычно выше, чем в глинах. Пониженными значениями НМ характеризуются обычно и кремнистые породы, но резкое снижение НМ, вплоть до значений, меньших 0.010, характерно только для гидролизатных осадков, что подтверждает правомерность использования этого показателя для диагностики процесса химического выветривания. Экстремально высокие значения НМ, большие 0.200, характерны только для граувакковых песчаников.

6. Калиевый модуль КМ:  $K_2O:Al_2O_3$ . Наряду с титановым модулем оказался важной геохимической константой, ибо медианные значения КМ расположились в узком интервале 0.10–0.30. Ясно, что такая устойчивость КМ обусловлена тесной корреляцией К и Al, более тесной, нежели Na и Al, ибо Al, входящий в плагиоклазы, составляет лишь небольшую долю валового Al. Если учесть, что значения КМ для мусковита и ортоклаза составляют 0.31 и 0.92 соответственно, то значения КМ могут быть интерпретированы следующим образом:

- Менее 0.10 – преобладание хлоритов при низких значениях ШМ и плагиоклазов – при высоких;
- 0.10–0.30 – гидрослюды + хлорит (+ плагиоклаз); при низких ШМ – гидрослюды + хлорит;
- 0.30–0.90 – гидрослюды + ортоклаз;
- Более 0.90 – либо ортоклаз + неглиноземистые K-содержащие силикаты (например, стильпноелан), либо (при высоком ШМ) ортоклаз + плагиоклаз, что наблюдается только в аркозах.

Таким образом, параметр КМ может нести ценную генетическую информацию.

7. Щелочной модуль ШМ:  $\frac{Na_2O}{K_2O}$ . Он имеет вспомогательное значение при использовании вместе с НМ и КМ, как показано выше. Ясно, что высокое значение ШМ характеризует породу, содержащую Na в основном в форме плагиоклаза и не содержащую ощутимых количеств слюд и калиевых полевых шпатов. В ряде случаев по величине ШМ можно даже приблизительно оценить содержание плагиоклаза, если он не слишком основной (альбит-олигоклаз).

8. Сумма модулей (НМ + КМ), или общая нормативная щелочность:

$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3} + \frac{K_2O}{Al_2O_3} = \frac{Na_2O + K_2O}{Al_2O_3}$$

Этот параметр оказался

высоко информативным для диагностики вулканогенного материала в породах. Для обычных обломочных и глинистых терригенных пород значения (НМ + КМ), как правило, не выходят за пределы 0.20-0.40, что соответствует стандартной смеси гидрослюд и полевых шпатов. Всякое увеличение отношения „гидрослюды : полевые шпаты“ в пользу последних приводит к росту (НМ + КМ). Например, если весь  $Al$  входит в полевые шпаты, то при соотношении альбит : ортоклаз, равном 1 : 1, параметр (НМ + КМ) составит 0.70. Таким образом, этот параметр является чутким „полевошпатовым индикатором“. С другой стороны, параметр окажется повышенным и в том случае, если щелочи входят в состав малоглиноземистых силикатов - щелочных амфиболов, железистых смектитов, железистых гидрослюд, где  $Fe^{3+}$  выполняет в структуре роль  $Al^{3+}$ . Но обе названные тенденции - повышение содержания полевых шпатов и рост железистости аутигенных силикатов - как раз характерны для базитового вулканогенного материала и продуктов его изменения.

Классификационные нормы параметра (НМ + КМ) могут быть заданы следующим образом:

- Менее 0.20 - гипощелочные составы
- 0.20-0.40 - нормально-щелочные "
- 0.40-0.70 - повышенно-щелочные "
- 0.70-1.00 - высокощелочные "
- Более 1.00 - гиперщелочные "

9. Железный модуль ЖМ:  $\frac{FeO + Fe_2O_3 + MnO}{Al_2O_3 + TiO_2}$ . Предназначен

для характеристики пелитовых продуктов гидролиза (количество которых в породе отражается параметром ГМ) по соотношению глиноземистых (с титаном) и железистых компонентов. Нормальные значения ЖМ большинства терригенных пород значительно меньше единицы и укладываются в интервал 0.20-0.60. Значения ЖМ меньше 0.20 характеризуют существенно глиноземистый состав пелитовой компоненты, а больше - 0.60 - существенно железистый. Классификационные нормы могут быть заданы следующим образом:

- Менее 0.20 - гипожелезистые составы
- 0.20-0.60 - нормально-железистые "
- 0.60-1.00 - повышенно-железистые "
- 1.00-3.0 - высокожелезистые "
- Более 3.0 - гипержелезистые "

Необходимо помнить, что речь идет об относительной, а не абсолютной железистости! Поэтому даже гипержелезистый состав может отвечать породе с очень невысоким валовым содержанием ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ ), например фтаниту. Кроме того, на параметр ЖМ могут влиять Fe или Mn, находящиеся в сульфидной или карбонатной форме. Поэтому для пород, сильно пиритизированных или заметно карбонатных (особенно конкреционных!) высокое значение ЖМ отнюдь не обязательно означает высокую железистость пелитового вещества: оно может быть вызвано и эпигенетической пиритизацией, и диагенетическому стягиванию Fe и Mn в карбонаты. Поэтому нельзя применять этот модуль механически, как, впрочем, и всякий другой.<sup>4</sup>

Перечислим еще некоторые модули без подробного пояснения.

10. Марганцевый модуль ММ: 
$$\frac{\text{MnO}}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3};$$

11. Плагиоклазовый модуль ПМ: 
$$\frac{\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}}{\text{K}_2\text{O}} \quad (\text{Гаррелс, Маккензи, 1974});$$

12. Закисный модуль ЗМ: 
$$\frac{\text{FeO}}{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Приведем пример успешного использования только одного из этих модулей – титанового. Обработке были подвергнуты несколько тысяч анализов осадочных пород, собранных в литературе последних лет. Сразу же было замечено, что между значениями ТМ и  $\text{TiO}_2$  существует положительная корреляция. Причина этой корреляции в том, что дисперсии  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в выборках резко отличаются – у титана больше. Следовательно, дисперсия отношения  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  будет в основном определяться дисперсией числителя, поэтому неизбежно возникает положительная корреляция между  $\text{TiO}_2$  и ТМ. На рис. 3, 4 приведены графики для обломочных и глинистых пород. На рис. 3 наивысшей титанистостью и одновременно наивысшими значениями ТМ обладают основные граувакки и основные туфы; среднюю часть корреляционного поля занимают туфы среднего состава и менее железистые граувакки, частью полевошпатовые. Наименьшей титанистостью и одновременно самым низким значением ТМ отличаются аркозы и кварц-полевошпатовые песчаники. Особенность кварцевых песчаников в том, что они явно выбиваются из общего корреляционного поля: при титанистости, близкой к аркозам, они обладают более высокими значениями ТМ, что отражает более развитый в них процесс разделения Al и Ti, который должен быть связан с процессами химического выветривания. Нанесенные на этот график точки составов кварцевых песчаников Полярного Урала отличаются особенно высокими значениями ТМ, что хорошо согласуется

<sup>4</sup> Выше отмечалось неудобство даже такого универсального модуля, как ГМ, для основных граувакк.

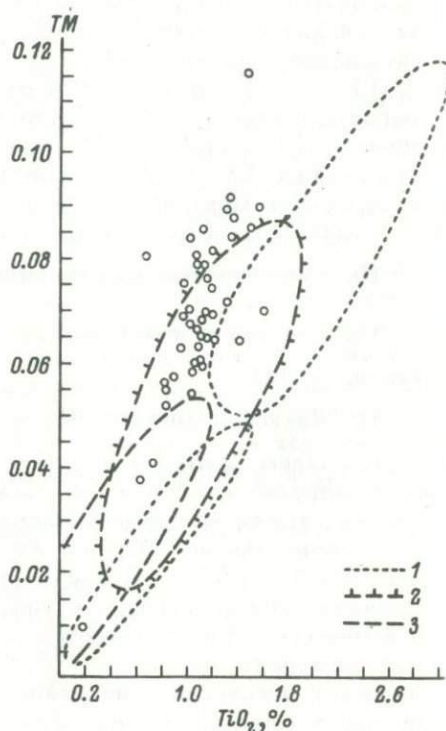
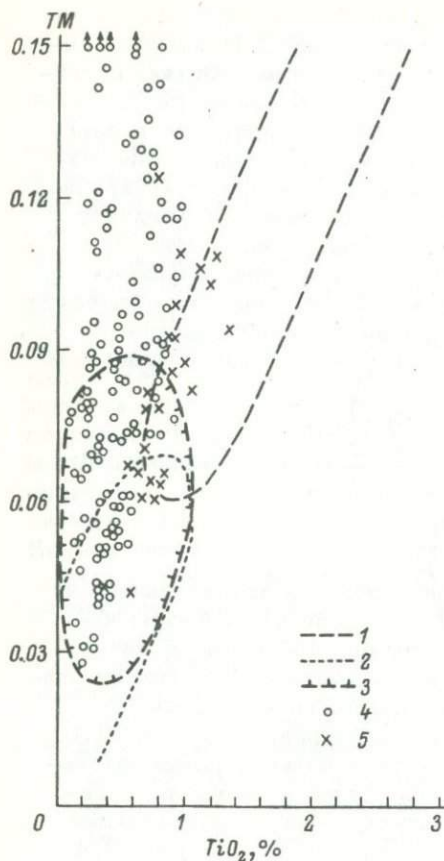


Рис. 3. Положение точек составов песчаников  $O_1$  Полярного Урала на графике  $TiO_2$ -TM.

Границы полей: 1 - граувакк, 2 - аркозов, 3 - кварцевых песчаников (по литературным данным); ордовикские песчаники: 4 - мономиктовые, 5 - олигомиктовые и мезомиктовые.

Рис. 4. Положение точек составов глинистых сланцев  $O_1$  Полярного Урала на графике  $TiO_2$ -TM.

Поля преобладающих типов глин (по литературным данным): 1 - каолиновых, 2 - существенно гидрослюдистых, 3 - существенно монтмориллонитовых.

с трактовкой их как существенно коровых образований - продуктов перемыва кор выветривания (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977). На рис. 4 наиболее высокими содержаниями Ti и одновременно наивысшими модулями отличаются каолиновые

глины, минимальными значениями обоих параметров отличаются монтмориллонитовые глины, и промежуточное положение занимают существенно гидрослюдистые и гидрослюдисто-хлоритовые глины. Последнее хорошо согласуется с их полигенностью и вторичностью, ибо они в значительной своей части формируются уже в катагенезе по субстрату отчасти монтмориллонитовых, отчасти каолинистых глин. Замечательно, что и среди каолинистых глин имеется группа низкомодульных. Сюда, в частности, попадают все донецкие тонштейны. Это очень хорошо согласуется только с одной гипотезой их происхождения — как продукта кислотного выщелачивания кислых вулканических пеплов (Юдович, 1978а, с. 65). Нанесенные на этот график точки составов глинистых сланцев  $O_1$  отвечают частью наиболее титанистым гидрослюдистым глинам (обычно это глины с примесью каолинита), либо непосредственно каолинистым глинам, причем некоторые точки обладают аномально высокими значениями ТМ. Таким образом, и здесь с несомненностью устанавливаем, что глинистые сланцы из меденосных отложений  $O_1$  являются перетолженными продуктами кор выветривания. Этот диагноз отнюдь не очевиден, ибо в настоящем своем виде это уже метаморфические породы (альбит-мусковит-хлорит-кварц), не сохранившие первичного минерального состава.

#### § 4. Проблемы содержательной интерпретации геохимических данных

Тот факт, что все геологические системы, в том числе и те, что изучает осадочная геохимия, многофакторны — никем не оспаривается и не является предметом дискуссии (рис. 5). Существенное значение имеет не формальное признание этого факта, а те методологические следствия, которые из него проистекают.

При нисходящем движении по иерархическим уровням геологической „системы“ связь какого-то крупного фактора с изучаемым результативным признаком становится все более опосредственной и может вовсе не быть установлена; на низком уровне контролируемыми (определяющими) факторами могут оказаться совсем не те, что на высоком (Ярошевский, 1971). Представим себе две толщи: одну морскую (прибрежно-морскую), глинистую, другую — континентальную, сложенную аллювиальными песками. В первой залегают угольный пласт, во второй — углефицированные обломки древесины. Анализ тех и других углей на редкие элементы обнаруживает огромную разницу в содержании германия, ванадия и др. элементов. Например, по германию, углефицированная древесина оказывается в 1000 (!) раз богаче, чем уголь из пласта. Логика геологического суждения в таком (и аналогичных) случае часто бывает сле-

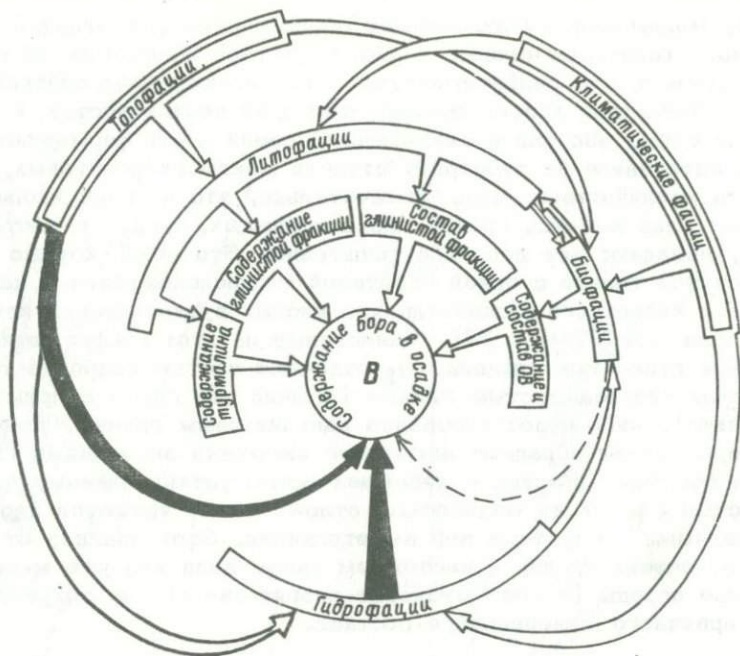


Рис. 5. Типовой пример многофакторной геохимической системы.

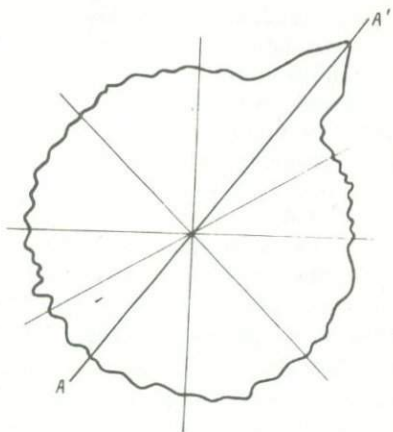
Содержания бора в осадочной породе определяются целым рядом факторов, из которых только два прямых (выделены): скорость седиментации и соленость, остальные – косвенные (Юдович, 1976а, с. 98).

дующей. Глинистая и песчаная толщи – образования разнофациальные. Значит, обнаруженную геохимическую разницу углей следует объяснить разницей фациальных условий седиментации. Однако такое утверждение легко опровергается как геологическими, так и геохимическими данными (Юдович, 1972а). Оказывается, геохимическая специфика углефицированной древесины мало зависит от любого фактора и почти всецело есть продукт изолированного залегания, каковое может иметь место в самых разнообразных фациях, в бассейнах любого геотектонического типа и т. д.

Этот и ему подобные примеры (их можно привести много) показывают, что далеко не всегда геотектоническое или фациальное „сечение“ геологической системы оказывается информативным с точки зрения геохимии, так что регионы или толщи, явно различные в геотектоническом и фациальном отношении, могут слабо отличаться по геохимическим характеристикам и

Рис. 6. Возможная проекция многофакторной системы на плоскость.

Видно, что только одно сечение  $A-A'$  является здесь информативным, так как только этот фактор ведет к существенному изменению значения результирующего признака.



наоборот. Но во всяком случае многофакторность заставляет соблюдать величайшую осторожность в интерпретациях, особенно в терминах какого-то одного заранее заданного фактора (рис. 6).

Ясное осознание методологических следствий из реальной многофакторности стало появляться только в последние годы. Оно имеет очень важное значение для построения классификаций, так как в основу классификации всегда желательно положить признак, по которому объекты отличаются в действительности, а не только в сознании исследователя. Интересное обсуждение этой проблемы применительно к классификации фосфоритов приведено у Э.А. Еганова (1974, с. 40-46), который показал, что традиционное разделение фосфоритов на платформенные и геосинклинальные не является существенным, так как этот признак слабо коррелирует со свойствами фосфоритов.

В связи с обсуждаемым нельзя не вспомнить о работе А.В. Македонова и Н.И. Родного (1957), опередившей свое время на 10-15 лет. А.В. Македонов, предпринимая исследования состава пород Печорского угольного бассейна, исходил из убеждения в том, что отличия условий седиментации и диагенеза осадочных толщ должны находить свое отражение и в их химическом составе. Однако он совершенно ясно отдавал себе отчет в том, что степень влияния конкретных факторов седиментогенеза не может быть определена априорно, а может быть найдена лишь путем сравнительного анализа. Цель своего исследования он видел в том, чтобы выявить влияние на валовой химический состав отложений следующих главных факторов: а) климатического, б) геотектонического, в) фациального, в том числе и ландшафтного, г) стратиграфического. Для выявления влияния этих факторов по возможности в „чистом виде“ были подобраны такие объекты, изучая которые, можно было бы исключить (или свести их влияние к минимуму) прочие факторы, кроме изучаемых: „Для того, чтобы определить относительную роль этих факторов... нужно сделать ряд сопоставлений

средних содержаний химических элементов (в целом и по отдельным литологическим компонентам) в изученных толщах со средним содержанием их в: а) фациально разных, но близких по геотектоническому режиму и возрасту, б) фациально и геотектонически близких, но разных по возрасту, в) близких по возрасту и фациям, но разных по геотектоническому режиму, г) близких по возрасту и геотектоническому режиму, но разных по фациям толщах" (Македонов, Родный, 1957, с. 542). В дальнейшем такой подход стал общепризнанным и нашел применение в ряде работ, например при изучении геохимии углей (Юдович, 1978а). Как показано ниже в гл. 3, с проблемой многофакторности приходится сталкиваться при интерпретации распределения почти любого химического элемента.

При геохимическом опробовании палеозойских толщ было получено много сведений о строении разрезов и типах пород, которые дополняют уже известные данные и представляют поэтому самостоятельный интерес. Однако в данном изложении мы приводим только минимально необходимые геологические данные. Наиболее компактное обобщение большой информации стратиграфического и отчасти литологического содержания сделано В. Н. Пучковым в работе „Структурные связи Приполярного Урала и Русской платформы“ (1975), откуда мы заимствовали общие сведения, частично дополнив их данными А. В. Македонова (1978) о фациальных обстановках и климате.

### § 1. Некоторые общие сведения

Изученный регион в современном структурном плане принадлежит к пограничной зоне Русской платформы, имеющей здесь байкальский фундамент, и варисийской складчатой системы Северного, Приполярного и Полярного Урала, находящегося с позднеюрского времени в состоянии эпигерцинской платформы. На восточный край платформы наложен Предуральский краевой прогиб, заполненный мощными толщами пермо-триасовой моласы, залегающими на существенно карбонатных отложениях перикратона. Внешнюю зону прогиба по морфологии структур относят к платформе, внутреннюю — к складчатой системе. Наиболее погруженные (4–5 км) участки ложа прогиба наблюдаются на востоке, близ оси прогибания, где байкальский фундамент, по гравиметрическим данным, залегает на глубине 10–11 км. По восточной границе Предуральского краевого прогиба происходит резкое воздымание его карбонатного ложа, выходящего на поверхность в крупных антиклиналях. Прогиб пересекается Среднепечорским поперечным поднятием, к югу от которого находятся Верхнепечорская, а к северу — Большесынинская впадины. К востоку от Предуральского краевого прогиба располагается мегантиклинорий Северного и Приполярного Урала, на крыльях которого выходят на поверхность палеозойские

толщи (ордовик-пермь), а в ядре - рифейско-вендские, может быть и нижнекембрийские, образующие байкальский фундамент складчатого сооружения. Западное крыло, ядро и восточное крыло антиклинория именуется В. Н. Пучковым как Западная, Осевая и Восточная структурные зоны Урала. В современной структуре область наших исследований охватывает небольшую часть Русской платформы (в районе Ср. Печоры), Предуральский прогиб и главным образом Западную структурную зону Урала.

Западная структурная зона Урала характеризуется линейными складками палеозойских толщ. В течение длительного промежутка времени от ордовика до нижнего-среднего карбона здесь устойчиво существовали меридионально вытянутые структурно-формационные зоны - „известняковая“ Елецкая и „сланцевая“ Лемвинская. Первая занимает большую часть современной территории зоны и представлена карбонатными, в меньшей мере терригенными толщами, по типу близкими к тем, которые развиты в краевой части современной эпибайкальской платформы. Характерны в основном лишь значительно большие мощности этих отложений по сравнению с платформой. Вторая зона в современном структурном плане сохранилась только участками - в районе верховьев Лемвы и В. Печоры. Очень похожие толщи известны и значительно севернее - на Пай-Хое.

Изученные отложения охарактеризованы сотнями химических (валовых и фазовых) анализов и несколькими тысячами количественных спектральных анализов, которые и составляют фактическую основу настоящей работы. В табл. 2-13 приведены все полные химические анализы сборных и частных проб, а в табл. 1, 14 - средние данные по содержанию элементов-примесей и растворимых в 1.89%-й HCl компонентов пород. Эти средние вычислены в двух вариантах - как средние арифметические и как средние медианные. Известно, что первые являются несмещенной оценкой математического ожидания, тогда как вторые, особенно при малых выборках, очень хорошо характеризуют геохимический фон, так как почти не зависят от отдельных экстремальных значений.

В геохимическом описании использовались геохимические данные трех основных типов.

1. Анализ 1.89%-й солянокислой вытяжки, выраженной в процентах от породы и дополненный определением  $P_2O_5$ . Этот анализ характеризует в основном карбонатную составляющую пород, но иногда в вытяжку переходит небольшое количество силикатной ( $FeO, MgO$ ) или окисной ( $FeO, R_2O_3$ ) фазы. Поэтому расчет нормативных компонентов выполняется в последовательности  $MnCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow FeCO_3$ . При таком пересчете  $FeCO_3$  находится уже не по  $FeO$ , а по остатку  $CO_2$ , и часть  $FeO$  может оставаться ненасыщенной. Это силикатное или

окисное железо. Иногда  $\text{CO}_2$  нехватает и для насыщения  $\text{MgO}$ , остаточная  $\text{MgO}$  трактуется как хлоритовая.

2. Полные силикатные анализы как сборных, так и частных проб. Скобки в аналитических данных указывают, что данный компонент не включается в сумму. Мы никогда не приводим сумму, выданную химиком-аналитиком, без тщательной проверки расчета; при этом нередко оказывается необходимым введение поправочных коэффициентов. В частности, величина  $\text{C}_{\text{орг}}$  должна входить в сумму с некоторым коэффициентом, зависящим от степени катагенеза органического вещества, что аналитиками никогда не учитывается. Так, если  $\text{O}_B$  отвечает стадии мезокатагенеза (Вассоевич и др., 1979) и содержит, к примеру, 80% углерода, то  $\text{C}_{\text{орг}}$  должно входить в сумму с коэффициентом 1.20. При повышенных содержаниях  $\text{C}_{\text{орг}}$ , например 5%, эта прибавка к сумме составит целый процент!<sup>1</sup>

3. Анализы сборных и частных проб на 12 элементов-примесей: Ti, Cr, Ba, P; Mn, Sr, F, U, Th, As, Sb, Au. Не менее 1/3 всех определений продублировано - или иным методом, или тем же, но в другое время. При небольших расходах вычисляли среднее из нескольких определений, а при больших повторяли анализ до получения удовлетворительной сходимости. Все цифры в таблицах округлены с учетом реальной точности аналитических методов. Для ряда элементов сделаны определения не только в породах, но и в нерастворимых (в 1.89% HCl) остатках.

## § 2. Отложения нижнего-среднего ордовика

В отложениях ордовикской системы известны разрезы карбонатно-терригенные в Елецкой зоне и карбонатно-сланцево-терригенные в Лемвинской. Елецкие разрезы в низах представлены толщей грубообломочных пород, часто с базальными конгломератами. Выше в разрезе преобладают кварцевые песчаники и кварциты (тельпосская свита нижнего ордовика). Выше эта толща сменяется алевролитно-сланцевыми породами (хыдейская свита  $\text{O}_{1-2}$ ), венчает разрез толща известняков (щугорская, саледышорская и зыбская свиты  $\text{O}_{2-3}$ ). Мощность ордовика на Урале достигает местами 3000 м и, по-видимому, нигде не опускается ниже 1000 м. Лемвинские разрезы в низах представлены обломочными породами (погурейская свита  $\text{O}_1$  мощностью до первых сотен метров), выше залегают пестроцветные алевролиты и сланцы (грубеинская свита и ее аналоги: харбейшорская и кисуньинская, относящиеся к верхам тремадока).

<sup>1</sup> Эта поправка не нужна, если в сумму включается не  $\text{C}_{\text{орг}}$ , а п. п. п. (потери при прокаливании).

Средний химический состав (в %) растворимой в 1.89%-й HCl части пород (верхняя строка - среднее арифметическое, нижняя - среднее медианное.  $n$  - число сборных проб;  $N$  - число частных проб, вошедших в сборные)

Порода	Возраст	$n$	$N$	H.о.	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Формации Елецкой зоны										
Песчаники, алевролиты	P <sub>2</sub>	2	61	73.0	7.69	7.59	1.72	0.17	2.67	5.36
Аргиллиты	"	3	45	76.8	4.45	4.12	1.40	0.08	2.18	8.10
				77.0	5.50	4.10	1.68	0.06	2.18	8.10
Конкреции	"	1	7	26.0	29.85	37.59	1.08	0.70		3.56
Мергели конкреционные	P <sub>1</sub> a-kg	2	21	47.7	18.73	19.75	2.49	0.39	2.70	8.04
Песчаники, алевролиты	"	9	198	70.2	8.87	8.53	2.12	0.17	3.88	8.87
				71.3	8.01	8.32	1.84	0.14	3.88	8.49
Аргиллиты	"	3	77	80.3	4.85	4.89	2.22	0.10	1.81	12.94
				83.0	4.88	4.87	1.81	0.09	1.81	12.94
Чернореченская (бельковская) свита										
Конкреции слабоалевритовые		-	4	25.1	29.72	37.43	1.01	0.36	1.87	
Конкреции алевритовые		-	9	43.3	19.60	24.41	1.12	0.30	2.50	
Алевролит конкреционный		-	1	57.9	12.78	14.11	1.61	0.16	3.17	
Песчаник слабоконкреционный		-	1	75.1	5.50	6.16	1.41	0.16	2.59	
Кожимская (талатинская) свита										
Конкреционный прослой		-	1	27.9	27.28	31.36	2.02	0.42	2.45	
Конкреции песчанистые		-	7	38.6	22.22	27.30	1.09	0.30	2.51	
Песчаники конкреционные		-	5	56.9	13.30	15.95	1.55	0.28	2.74	
Конкреционный алевролит		-	1	50.1	7.92	17.01	2.42	0.04	2.88	
Слабоконкреционный алевролит		-	1	66.4	5.72	6.61	2.42	0.15	4.60	
Воркутская свита										
Конкреции слабопесчанистые		-	2	28.4	26.07	33.07	0.82	0.50	2.66	
Конкреции песчанистые		-	6	38.6	21.64	26.20	1.08	0.26	2.85	
Песчаники конкреционные		-	2	66.6	9.02	11.14	1.61	0.22	3.10	
Алевролит конкреционный		-	1	50.1	15.84	15.75	3.26	0.10	1.44	
Песчаники слабоконкреционные		-	3	71.5	6.20	7.20	1.61	0.20	3.70	
Интинская свита										
Конкреции слабопесчанистые		-	4	27.5	27.44	32.43	0.43	0.60	3.56	
Конкреции песчанистые		-	3	39.5	21.05	25.99	0.98	0.51	3.17	
Песчаники конкреционные		-	2	64.6	10.89	11.92	1.41	0.22	2.73	
Конкреционный алевролит		-	1	67.9	4.40	4.82	2.34	0.15	3.89	
Минерализованная древесина		-	1	89.7	0.26	0.11	0.20	0.01	1.00	
Известняки	C <sub>3</sub> -P <sub>as</sub> - -s	23	276	3.9	42.48	51.23	1.64	0.02	0.05	0.29
				2.8	42.64	51.39	1.01	0.01	0.03	0.24

Порода	Возраст	n	N	H.о.	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Известняки депрессионной фации	C <sub>3</sub>	2	16	7.0	40.85	49.71	1.78	0.03	0.14	0.40
Известняки красные	C <sub>3</sub> -P <sub>1</sub> αβ-γ	1	7	9.9	38.13	47.51	1.15	0.13		1.36
Мергели депрессионной фации	C <sub>3</sub>	2	28	23.1	33.51	40.10	1.84	0.04	0.14	1.56
Известняки	C <sub>1</sub> s-C <sub>2</sub>	29	518	2.7 1.9	42.20 42.68	51.60 52.24	1.82 1.35	<0.01 <0.01	0.14 0.14	0.26 0.26
Доломиты	"	8	105	2.9 2.2	45.37 46.20	34.54 33.68	16.33 16.04	<0.01 <0.01	0.16 0.16	0.46 0.22
Известняки депрессионной фации	C <sub>2</sub> m	5	33	6.0 6.2	41.27 40.81	50.02 50.09	1.73 1.05	<0.01 <0.01	0.10 0.10	
Доломиты депрессионной фации	"	1	7	22.0	35.31	28.79	11.21	0.03		0.84
Мергели депрессионной фации	"	2	35	25.9	31.31	37.71	1.51	0.01	0.14	1.88
Известняки	C <sub>2</sub> b C <sub>1</sub> s	2 2	49 21	1.3 4.1	43.52 42.46	51.83 51.41	2.67 1.66	<0.01 <0.01	0.10 0.09	
Аргиллиты, сланцы	C <sub>1</sub> <sup>h</sup>	1	21	87.7	0.77	0.48	0.43	-		1.90
Песчаники, алевролиты	"	3	89	93.6 95.3	1.63 1.10	1.51 1.21	0.24 0.02	0.01 -		2.69 3.00
Сидериты кожимского типа	"	2	34	22.4	22.56	5.94	2.83	0.35	32.53	36.88

## Типы существенно сидеритовых конкреций и конкреционных тел Кожима

Существенно карбонатные	C <sub>1</sub> <sup>h</sup>	-	10	8.06	29.91	11.36	2.75	0.68	36.31	
Слабоглинистые	"	-	15	13.20	28.87	9.86	2.62	0.79	34.58	
Глинистые	"	-	9	30.71	22.65	15.66	2.70	0.50	14.92	
Конкреционные тела	"	-	3	55.07	9.65	9.60	2.39	0.03	4.43	
Конкреционные тела, существенно некарбонатные	"	-	4	51.00	7.52	6.74	1.38	0.04	7.53	
Слабо конкреционные тела	"	-	3	70.49	5.51	5.13	1.15	0.03	4.69	
Неклассифицированные	"	-	5	12.59	29.37	6.87	2.73	0.36	31.20	
Известняки	C <sub>1</sub> <sup>v</sup>	31	442	3.9 3.3	42.10 42.35	51.74 52.59	1.26 0.91	0.01 0.01	0.10 0.07	0.37 0.34
Кальциты жильные	"	1	4	3.5	42.24	53.17	0.72	0.01		0.36
Известняки красные	C <sub>1</sub> V <sub>3</sub> <sup>r</sup>	2	18	2.6	42.05	51.52	0.63	0.03		0.67
Известняки кремнистые	C <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	2	20	25.3	32.03	39.20	0.91	0.01		0.99
Известняки, мергели	"	3	30	42.2 45.8	23.11 20.39	27.87 23.22	1.23 0.78	0.04 0.03	1.32 0.75	
Известняки	D <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> <sup>t</sup>	10	219	2.0 1.2	43.09 43.15	52.12 53.26	2.21 0.85	<0.01 <0.01	0.06 0.06	0.38 0.36
Известняки депрессионной фации	"	5	121	7.9 6.5	39.65 38.96	49.77 49.74	0.68 0.69	0.04 0.02	0.14 0.14	0.46 0.42
Известняки кремнистые депрессионной фации	"	2	28	36.0	26.97	32.69	0.61	0.51	0.70	

Таблица 1 (продолжение)

Порода	Возраст	n	N	H.O.	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Доломиты	D <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> t	2	30	2.5	44.34	38.66	13.99	<0.01		0.20
Известняки	D <sub>1-2</sub>	3	81	7.9 6.2	40.06 41.86	50.02 51.33	0.79 0.94	0.02 0.03	0.14 0.14	0.81 0.81
Известняки депрессионной фации	"	3	31	7.9 4.7	39.26 41.49	49.61 52.12	0.50 0.50	0.03 0.03		0.80 0.46
Песчаники	"	1	48	95.5	0.42	0.48	0.09	-		0.72
Доломиты	S <sub>2</sub>	1	6	3.7	44.66	33.41	15.86	0.02		0.96
Известняки	"	2	58	4.2	41.69	50.01	1.92	0.02		0.55
Брекчии известняковые	"	2	35	9.3	39.11	48.86	1.10	0.03		0.66
Глинистые известняки	"	2	78	22.1	33.13	41.33	0.77	0.04	0.43	1.76
Аргиллиты	"	1	13	74.5	6.27	7.27	0.81	0.09		7.34
Известняки	S <sub>1</sub>	8	151	4.0 1.5	41.95 43.34	51.15 52.50	2.46 2.49	0.01 0.01	0.22 0.22	0.47 0.21
Доломиты	"	16	312	6.6 2.0	43.59 45.83	29.19 29.81	19.40 20.72	0.01 0.01	0.15 0.06	0.44 0.38
Известняки	O <sub>2-3</sub>	6	166	15.1 11.1	37.50 38.52	45.64 45.90	1.67 1.71	0.04 0.03	0.33 0.33	1.57 1.46
Доломиты	"	1	4	8.0	40.80	26.11	19.61	0.02	0.13	
Доломиты	O <sub>1-2</sub>	1	4	6.5	44.19	29.28	19.46	0.02	0.34	
Известняки	"	1	11	12.0	38.89	45.22	3.16	0.05	0.31	
Мергели	"	4	113	45.9 43.6	20.16 22.13	24.38 27.28	1.09 0.91	0.11 0.10	1.12 1.12	4.39 4.30
Сланцы глинистые	"	1	82	75.0	7.11	7.15	1.36	0.06		9.18
Песчаники	"	3	32	80.3 81.3	5.78 4.96	6.03 4.93	0.96 1.29	0.05 0.04	1.18 1.32	
Формации Лемвинской зоны										
Песчаники	C <sub>4v</sub>	1	19	64.5	15.05	17.77	1.28	0.19		1.02
Аргиллиты	"	1	6	70.9	8.22	8.63	2.20	0.11	1.32	
Алевролиты	D <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> t	1	5	94.88	1.31	0.59	0.43	<0.01	0.30	
Фтаниты	D <sub>3</sub>	3	20	77.6 84.6	4.61 5.78	4.95 6.53	0.42 0.38	0.06 0.07	0.38 0.39	
Известняки пагинской свиты	D <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	2	15	35.5	27.02	33.13	0.73	0.24		1.76
Известняки тисваизской свиты	D <sub>2</sub>	1	44	6.4	40.08	50.41	0.54	0.12		0.98
Известняки горевской свиты	D <sub>1-2</sub>	1	6	11.2	38.10	47.87	0.99	0.10		1.62
Песчаники тисваизской свиты	D <sub>2</sub>	1	5	90.6	2.60	2.05	0.42	0.03		2.62
Сланцы горевской свиты	D <sub>1-2</sub>	4	111	82.5 82.8	2.76 2.64	2.34 2.60	1.16 1.08	0.06 0.06	2.61 2.61	11.65 11.65
Песчаники горевской свиты	D <sub>2</sub>	2	27	73.2	7.74	9.24	0.62	0.15	2.61	3.48
Известняки „петельчатые“	S-D <sub>1</sub>	1	9	25.5	31.13	39.71	0.44	0.07		1.72

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

Порода	Возраст	n	N	H.o.	CO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	FeO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Мергели	O <sub>3</sub> <sup>1</sup>	2	36	40.7	27.14	33.38	0.64	0.19	0.88	
Известняки кремнистые	O <sub>2-3</sub>	2	17	43.1	24.63	29.91	0.56	0.09		1.33
Филлиты	"	1	7	84.2	3.52	3.98	0.75	0.05		6.54
Сланцы глинистые	O <sub>2</sub>	1	19	72.7	11.26	13.94	0.35	0.15	1.03	
Известняки глинистые	O <sub>1-2</sub>	2	14	24.0	32.01	37.80	0.99	0.10		3.25
Сланцы глинистые	"	1	34	83.0	5.06	4.76	0.75	0.05		6.56
Песчаники, алевролиты	O <sub>1</sub>	2	13	88.1	3.76	2.71	0.59	0.03	0.98	3.92

П р и м е ч а н и е. Здесь и далее прочерк означает содержание ниже аналитического порога („не обнаружено“), отсутствие данных – компонент не определялся (или определялся в слишком малом числе проб).

Выше лежит толща алевролитов, „петельчатых“ известняков и глинистых сланцев, к востоку появляются кремнистые сланцы (качамышльская свита – арениг-верхний (?) ордовик).

В ордовике господствовал семигумидный и семиаридный теплый климат. В Елецкой зоне преобладали прибрежно-морские и лагуно-дельтовые обстановки, а в Лемвинской, по-видимому, более глубоководные, отвечающие открытому морю. К этому периоду относится образование формации медистых песчаников ( $O_1$ ), прослеженной в настоящее время на 800 км вдоль всего Полярного, Приполярного и части Северного Урала (Дембовский, 1973).

Нами отложения ордовика опробовались на Илыче, М. Печоре и Унье; кроме того, мы обрабатывали материалы Б. Я. Дембовского по меденосному нижнему ордовика Полярного и Приполярного Урала. На Илыче ордовикские отложения выходят в трех разобренных районах: а) в его верховьях, выше Кожимью (верхний ордовик); б) в районе Шантым-Прилука и по Ичет-Ляге (все свиты); в) в районе Шежимды, по Шежимью и Б. Косью (средний ордовик). Высказывалось также мнение (Першина и др., 1971, с. 40), что гряда Валган-Чугра (всегда считавшаяся девонской), которую Илыч разрезает выше Б. Косью, сложена средним ордовиком; это мнение как будто не подтвердилось при детальных тектонических работах В. В. Юдина (1976 г.). На М. Печоре известны тельпосские отложения в елецких фациях (выше устья Б. Порожной) и в лемвинских фациях (в районе возвышенности Манзские Болваны), а также отложения  $O_{2+3}$  в лемвинских фациях. На Унье выходят мощные толщи хыдейской свиты в лемвинских фациях, а на притоке Уньи Кисунье – более древние толщи нижнего ордовика также в лемвинских фациях (Пучков, 1973, 1974). Кроме того, отложения  $O_1-O_2$  на Центральном Пай-Хое (хенгурская свита) изучались В. И. Силаевым, коллекция которого была нами использована. Всего по отложениям  $O_1-O_2$  составлено 25 сборных проб, представляющих 435 индивидуальных проб. Кроме того, в ряде полных разрезов производился сплошной или выборочный количественный анализ проб на ряд компонентов. Данные сведены в табл. 1, 2. Как здесь, так и в дальнейшем мы не имеем возможности привести геохимическое описание в его полном объеме, определяемом схемой, данной выше на с. 13, и даем лишь итог геохимического описания – с в о д н у ю х а р а к т е р и с т и к у отложений данного стратиграфического интервала.

Толща песчаников  $O_1$ , развитая на Приполярном Урале, изучалась нами в основном по материалам Б. Я. Дембовского. В ее составе он выделяет нижнюю и верхнюю подсвиты мантирской свиты  $O_1$ . Нижняя красноцветная подсвита  $O_1^{mnt_1}$  примерно соответствует тельпосской свите более южных регионов, а верхняя, существенно серо-зеленоцветная подсвита  $O_1^{mnt_2}$  –

Химический состав отложений O<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>

Компо- ненты	Р. Илыч				Р. Косью Илычская			
	И-1	98В/2	98В/6	98В/9	И-1А	51/7	51/9	51/11
SiO <sub>2</sub>	31.94	10.84	16.76	11.16	58.54	6.26	12.52	52.90
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.30	0.43	0.38	1.00	0.12	0.22	1.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.20	4.28	5.40	5.04	13.79	2.62	3.96	15.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	1.47	0.10	1.18	1.71	9.79	7.67	6.61
FeO	2.30	5.83	2.93	7.22	5.54	12.43	15.78	6.03
MnO	0.09	0.06	0.05	0.04	0.08	0.03	0.04	0.03
MgO	2.28	2.30	1.77	2.63	3.15	0.99	1.42	2.94
CaO	26.97	39.41	37.79	37.79	7.49	34.67	27.28	2.30
Na <sub>2</sub> O	0.82	0.03	0.15	0.04	1.92	0.04	0.04	0.81
K <sub>2</sub> O	1.48	0.21	1.04	0.37	2.27	0.09	0.24	3.13
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.58	0.44	0.36	0.32	0.44	0.72	1.22	1.28
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.80	4.95	3.55	4.17	3.76	3.56	4.59	6.11
CO <sub>2</sub>	20.93	29.44	29.11	29.36	5.49	28.64	24.16	1.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0.36	0.44	0.35	0.13	0.62	0.55	0.46
C <sub>орг</sub> П. п. п.	0.04			(33.20)	(9.09)	(31.69)	(28.34)	(8.26)
Сумма	99.60	99.92	99.88	100.05	99.61	100.58	99.69	99.86

Примечания. Р. Илыч. И-1 - сборная проба, n = 87; мергели, разрез 97В, „Шежимдыкост“. 98В/2, 6, 9 - детритовые известняки с шамозитовыми оолитами, обн. 98В, левый берег Илыча. Р. Косью Илычская. И-1А - сборная проба, n = 82; глинистые известковистые сланцы. 51/7, 9 - детритовые известняки с шамозитовыми оолитами, 51/11 - сланец апевритистый, слабоуглистый в кровле пачки известняков с оолитами. Коллекция В. В. Юдина.

Компоненты	Р. М. Печора		Р. Унья					
	ВП-1	ВП-1В	У-1	У-1К	У-1М	У-1Ж	У-1Л	У-1ЛЛ
SiO <sub>2</sub>	95.87	65.98	57.74	88.88	57.58	52.10	7.70	2.78
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.92	1.04	0.18	1.03	1.00	0.10	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.49	10.87	14.38	4.22	7.56	8.33	1.32	0.83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2.91	1.64	1.36	1.61	1.91	0.48	0.25
FeO	1.05	3.62	5.52	0.66	4.05	3.62	0.43	0.40
MnO	0.01	0.06	0.05	0.03	0.07	0.12	0.05	0.03
MgO	0.15	2.73	3.34	0.11	2.45	2.60	3.51	19.28
CaO	0.32	2.87	3.96	0.43	10.90	13.57	45.35	30.13
Na <sub>2</sub> O	0.07	1.09	1.51	0.19	1.07	1.48	0.15	0.10
K <sub>2</sub> O	0.34	3.67	2.82	1.71	2.56	1.94	0.39	0.24
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.12	0.38	0.32	0.24	0.40	0.52	0.20	0.26
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.47	3.15	4.18	1.02	2.28	2.36	0.63	0.48
CO <sub>2</sub>	0.18	0.87	3.34	0.40	7.86	10.31	39.47	44.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.19	0.15	0.03	0.11	0.13	0.04	0.01
C <sub>орг</sub>	0.04	0.08						
П. п. л.	S = 0.02	S = 0.01	(7.11)					
Сумма	100.37	100.42	99.99	99.46	99.53	99.99	99.82	99.36

Примечания. Р. М. Печора, ВП-1 - сборная проба,  $n=14$ ; кварцитовидные песчаники, обн. 111ВП, левый берег, выше Б.Порожной. ВП-1В - сборная проба,  $n=12$ ; песчаники серо-зеленые, "диабазовидные", глинистые, разрез 99ВП, правый берег, выше устья Елмы (Б. Манзские Болваны). Р. Унья, У-1 - сборная проба,  $n=34$ ; сланцы глинистые известковистые, разрез 98ВУ, "Синие слуды", правый берег, ниже устья Синей речки. У-1М - сборная проба,  $n=3$ ; конкреционные аркозовые песчаники, разрез 79ВУ, правый берег, ниже устья р. Черной. У-1К - сборная проба,  $n=5$ ; аркозовые песчаники и гравелиты, там же. У-1Ж - сборная проба,  $n=11$ ; карбонатные песчаники и алевролиты, там же. У-1Л - сборная проба,  $n=11$ , известняки, там же, выше устья р. Черной. У-1ЛЛ - сборная проба,  $n=4$ ; доломиты, там же.

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Компоненты	Р. Унья	Р. Кисунья		Р. Лемва	Приполярный Урал, меденосная толща		
	У-1И	У-1Д	У-1Е	Лем-1	А	Б	В
SiO <sub>2</sub>	63.48	60.34	74.02	60.46	79.95	82.45	57.39
TiO <sub>2</sub>	1.02	0.90	0.70	1.46	0.42	0.32	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.82	16.64	9.69	16.51	8.76	6.69	15.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.87	5.02	1.28	2.88	1.47	2.60	1.30
FeO	2.67	2.69	2.24	4.17	1.90	0.65	4.79
MnO	0.09	0.19	0.17	0.10	0.14	0.11	0.11
MgO	2.44	2.72	2.44	2.95	1.04	0.82	2.27
CaO	5.66	1.45	2.20	1.40	2.66	1.54	4.72
Na <sub>2</sub> O	1.26	2.04	1.88	2.02	0.97	0.48	1.77
K <sub>2</sub> O	2.66	2.89	1.33	2.88	1.79	1.97	2.45
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.80	0.48	0.26	0.26			
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.95	4.11	2.61	3.95	(0.31)	(0.23)	(0.20)
CO <sub>2</sub>	4.08	0.13	0.67	0.24			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.07	0.03	0.16	0.18	0.09	0.18
C <sub>орг</sub>		0.08	0.08	0.14	SO <sub>3</sub> =0.06	SO <sub>3</sub> =0.14	SO <sub>3</sub> =0.19
П. п. п.		S = 0.01	S = 0.02		3.37	1.94	8.09
Сумма	99.90	99.78	99.63	99.62	99.66	99.70	99.33

П р и м е ч а н и я. Р. Унья. У-1И - сборная проба,  $n = 16$ ; песчаники серо-зеленые, известковистые, „диабазовидные“, глинистые, правый берег ниже устья р. Черной. Р. Кисунья. У-1Д - сборная проба,  $n = 46$ ; сланцы красно-бурые, „шоколадные“. У-1Е - сборная проба,  $n = 5$ ; зеленые алевролиты, прослой в сланцах. Р. Лемва. Лем-1 - сборная проба,  $n = 8$ ; глинистые сланцы. Коллекция В. Н. Пучкова. Приполярный Урал, участок Падьяга-Мусюр. А, Б - песчаники зеленые и красные; В, Г - сланцы зеленые и красные.

Компоненты	Приполярный Урал, меденосная толща					Пай-Хой
	Г	Д	Е	Ж	З	ПХ-9
SiO <sub>2</sub>	66.19	81.36	76.99	69.48	64.83	70.94
TiO <sub>2</sub>	0.76	0.52	0.63	0.89	1.10	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.45	5.82	7.73	11.58	15.21	9.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.09	1.32	2.95	2.14	3.05	1.42
FeO	2.90	2.80	3.18	3.66	2.72	3.59
MnO	0.19	0.20	0.08	0.21	0.21	0.15
MgO	1.97	1.76	1.95	2.99	3.37	2.66
CaO	2.24	1.60	1.44	1.64	0.90	3.22
Na <sub>2</sub> O	1.02	0.60	0.53	0.37	0.35	0.76
K <sub>2</sub> O	3.06	1.01	1.51	2.23	3.13	1.61
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>						0.16
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	(0.17)	(0.20)	(0.20)	(0.27)	(0.37)	3.06
CO <sub>2</sub>						2.42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.53	0.51	0.57	0.36	0.09
S <sub>орг</sub>	SO <sub>3</sub> =0.07	SO <sub>3</sub> =0.06	SO <sub>3</sub> =0.005	SO <sub>3</sub> =0.13	SO <sub>3</sub> =0.02	0.18
П. п. п.	3.73	2.34	2.09	3.62	3.97	
Сумма	99.79	99.87	99.59	99.42	99.21	100.36

Примечания. Приполярный Урал, участок Косью-Кожимский; Д, Е - песчаники зеленые и красные, Ж, З - сланцы зеленые и красные. Средние составы, рассчитанные по выборкам объемом 8, 6, 3, 3, 61, 19, 29, 7 проб соответственно. Коллекция и анализы Б.Я. Дембовского (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977). Пай-Хой. ПХ-9 - сборная проба, n = 13; глинистые сланцы хенгурской свиты O<sub>2</sub>. Коллекция В.И. Силаева.

хыдейской свите. На всем протяжении меденосных отложений выдерживается четкая эмпирическая закономерность: тяготение рудоносности к зоне, пограничной между красноцветными и зеленоцветными породами. Исследования Б. Я. Дембовского показали, что обломочные породы этой толщи представлены главным образом олигомиктовыми кварцевыми песчаниками; меньше распространены как мономиктовые, так и мезомиктовые разности.

Выполненная нами обработка нескольких сотен силикатных анализов (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977) позволила выявить ряд интересных особенностей состава. Сравнивались отложения двух разведочных участков: Падьяга-Мусюр и Косью-Кожимского; породы были поделены на две основные группы - красноцветные и зеленоцветные.

В группе обломочных пород параметры ГМ, АМ, ФМ на первом участке от красных к зеленым породам нарастают, а на втором - убывают. По-видимому, это вызвано в целом более высокими содержаниями кварца в отложениях первого участка. На обоих участках от красных пород к зеленым убывает параметр ЖМ, что отражает снижение доли железа в сумме гидролизатных продуктов: 0.479 → 0.382 и 0.743 → 0.681 соответственно для первого и второго участков. Титановый модуль на первом участке аномально низок для песчаников (0.050-0.052), а на втором, напротив, аномально высок и нарастает вверх по разрезу: 0.086 → 0.095. Красные и зеленые песчаники резко различаются по закисному модулю ЗМ: 0.25 → 1.29 и 1.08 → 2.12 для двух участков соответственно. Поскольку при этом суммарное содержание Fe в красных и зеленых породах существенно не различается, можно считать, что увеличение доли FeO происходит за счет восстановления части Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Аналогично ведет себя и марганцевый модуль ММ, показывая, что распределение Mn здесь управляется теми же факторами, что и Fe<sup>2+</sup>: 0.034 → 0.041 и 0.013 → 0.048 соответственно. Натриевый модуль НМ нарастает на обоих участках: 0.072 → 0.111 и 0.068 → 0.103, что, по-видимому, отражает некоторую тенденцию убывания по разрезу содержания продуктов переотложения кор выветривания.

В группе глинистых пород наблюдается также разнонаправленное изменение параметров ГМ, АМ и ФМ (а также ММ) от красных пород к зеленым: нарастание на первом участке и убывание на втором. По значению параметра НМ сланцы Косью-Кожимского участка выглядят гораздо более зрелыми, чем участка Падьяга-Мусюр: 0.023-0.032 и 0.076-0.115 соответственно. Закисный модуль ЗМ намного выше в зеленых сланцах по сравнению с красными: 0.71 → 3.68 (Падьяга) и 0.89 → 1.71 (Косью-Кожим). Сохраняется в сланцах и резкое различие по титановому модулю: на первом участке его значения кларковые для глин Русской платформы (0.050-0.052), на втором же значительно повышены (0.073-0.085).

Рассматривая меденосные отложения  $O_1$  в целом, можно отметить следующие их геохимические особенности.

а) Повышенные содержания  $Ti$ . Средние содержания  $Ti$  в олигомиктовых песчаниках намного выше, чем в одновозрастных и близких по составу песчаных отложениях Русской платформы (Ронов и др., 1965), и лишь в сильнокремнистых (95%  $SiO_2$ ) мономиктовых песчаниках опускаются до кларкового уровня. В отдельных образцах зеленоцветных песчаников фиксировалось до 1.34%  $TiO_2$ , в красноцветных сланцах - до 1.40  $TiO_2$ .

б) Заметные содержания  $Mn$ . Содержания  $MnO$  в песчаниках обычно не опускаются ниже 0.1% (и значительно выше - в карбонатных разностях песчаников) и близки к 0.2% в сланцах. Это составляет разительный контраст с другой олигомиктовой толщей нашего региона -  $C_1$ , в которой содержания  $MnO$  в песчаных и даже глинистых породах обычно не превышают ничтожной величины 0.01-0.03%.

в) Несомненно повышенные содержания  $P_2O_5$ . Если в карбонатных песчаниках, содержащих остатки фауны брахиопод-ангарелл, это легко объясняется вкладом биогенного фосфата, то для сланцев, в особенности красноцветных, такое объяснение не подходит, и фосфор нужно считать терригенным. Среднее содержание  $P_2O_5$  в породах Косью-Кожимского участка очень высокое - порядка 0.5-0.6% (причем без существенного отличия между песчаными и глинистыми породами).

г) Постоянное присутствие в тяжелой фракции обломочных пород корунда, который может рассматриваться как метаморфизованный аутигенный компонент, а также нередко отмечаемые небольшие аномалии в содержаниях элементов-гидролизатов (помимо  $Ti$ ) -  $Sc$ ,  $Nb$ ,  $Ga$ .

Совокупность петрографических и геохимических данных позволяет заключить, что меденосная толща  $O_1$  в своей значительной части представляет переотложенную кору выветривания. Этот вывод находится в согласии с геологическими данными о наличии континентального перерыва перед отложением базальных слоев  $O_1$ , а также и с рядом прямых наблюдений остатков доордовикской коры выветривания на платформе и на самом Урале (Пучков, 1975, с. 137; Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977). Судя по значительным мощностям толщи  $O_1$ , процессы доордовикского выветривания имели огромное развитие.

В южных частях региона (рр. Унья, Кисунья) по ряду минералов-индикаторов (хромшпинелид, оливин, пироксен) и по несколько повышенной железистости пород можно заключить, что в субстрате кор выветривания несомненно находились и гипербазиты.

Песчано-алевроитовые толщи  $O_1$  в лемвинских фациях изучались нами на М. Печоре, в разрезе „Большие Манзские Болваны“ (обн. 99 ВП).<sup>2</sup> Обнаженная здесь толща представлена довольно сложным чередованием песчано-алевролитовых пород нескольких разновидностей, среди которых выделяются отмеченные всеми исследователями сиреневые и вишневые алевролитовые сланцы, выходящие в средней части разреза, общей видимой мощностью 110–120 м. Песчаные породы этого разреза напоминают нижнеордовикские меденосные терригенные породы Приполярного Урала, однако есть и ряд отличий. Если же сравнить эти породы с мономиктовыми кварцевыми (кварцитовидными) песчаниками разреза 111 ВП, расположенного выше по М. Печоре, которые охарактеризованы сборной пробой ВП-1, то в составе обломочной части как по породообразующим, так и по аксессуарным компонентам, никакой существенной разницы между лемвинскими (обн. 99) и елецкими (обн. 111) фациями не обнаружится. Единственная, но существенная разница – в содержаниях бария: даже наиболее кварцевые разновидности песчаников и алевролитов разреза 99 содержат больше Ва, чем песчаники разреза 111. В дальнейшем будет показано, что Ва – самый характерный элемент для лемвинских фаций.

Залегающие выше по разрезу красноцветные сланцы  $O_1$  (в лемвинских фациях) изучались нами в тектоническом блоке на притоке Уньи, речке Кисунье; здесь видимая мощность толщи составляет около 700 м, но она может быть завышена вследствие складчатости. Весь разрез представлен монотонной толщей сланцев буро-красного, „шоколадного“ цвета, в которых в резко подчиненном количестве находятся прослойки зеленых алевролитов. По мере движения вверх по разрезу (т.е. снизу вверх по течению р. Кисуньи) количество прослоев алевролитов сокращается и мощность их убывает. Если в низах обнаженного разреза соотношение сланцы:алевролиты близко к 1:1, а мощность прослоев алевролитов достигает 15 см, то метрах в 100 выше по разрезу их содержание падает до 3:1, 5:1, слойки становятся тоньше, а в более высоких горизонтах, как правило, спойки зеленых алевролитов настолько тонки, что их не удастся опробовать раздельно от сланцев, и они составляют по своей суммарной мощности не более 10% сланцев.

Под микроскопом красно-бурые сланцы представляют собой сланцеватые кварцевые алевролиты с большим количеством красно-бурого глинистого вещества. Их средний минеральный состав примерно следующий: кварц – 20%, глинистое вещество (включая дисперсный эпидот) – 60–70%, серицит – 3–5%, хлорит (близок к пеннину) – 2–5%, рудные – 0.5–2%, органическое вещество – 1–2%.

<sup>2</sup> Расшифровка буквенных сокращений в номерах обнажений дана ранее (Юдович, Майдль, Иванова, 1980, с. 31).

Электромагнитная фракция красно-бурых сланцев на 23.2% состоит из хромшпинелид; кроме того, в ней найдено: пироксена - 42,8%, эпидота - 21 и гематита - 12%. В неэлектромагнитной фракции резко преобладает корунд - 91.5% и есть немного пирита - 8.5%. Химический состав сланцев, определенный по сборной пробе У-1Д, показывает, что эти породы в общем близки к красноцветным сланцам Приполярного Урала (в частности, участка Падьяга-Мусюр). Сходство главным образом в невысоком (кларковом) значении титанового модуля (0.054), но есть и ряд отличий. Кисуньинские породы содержат меньше кварцевой алевритовой примеси, поэтому в целом более основные; железа и марганца в них примерно столько же, но фосфора несколько меньше, а главные отличия - в высоком значении щелочного модуля ШМ: 0.706 против 0.333 и фемического модуля ФМ: 0.173 против 0.135. В совокупности все это означает, что субстратом для образования кисуньинских сланцев были более основные породы (в частности, несомненно и участие гипербазитового материала). Ряд интересных особенностей пород выявляют полуколичественные спектральные анализы. Так, можно отметить заметные содержания Ni, правда, не образующие выраженных аномалий, но не падающие ниже 20-30 г/т; для Co отмечались небольшие аномалии до 12 г/т. Постоянно присутствует Pb, дающий небольшие аномалии; они объясняются присутствием акцессорного галенита, который был обнаружен в знаках при минералогическом анализе сборной пробы. При высоком среднем содержании Mn (0.19% MnO) в отдельных пробах отмечалось до 0.3%. Отмечаем также характерный лемвинских признак - повышенное содержание Vd: 600-800 г/т.

„Зеленые алевролиты“ представляют собой алевролитовые сланцы хлорит-эпидот-серицит-кварцевого состава. Преобладающим минералом здесь является кварц (50-65%), затем серицит (10-20%), хлорит (10-20%), эпидот (около 10%) и рудные (до 5%). Химический анализ сборной пробы У-1Е дает при пересчете 14.7% нормативного альбита и 53.2% кварца, так что породы можно по всем данным квалифицировать как кварц-полевошпатовые алевролиты. Они имеют нормальное для песчаных пород значение ТМ=0.072 и, так же как сланцы, ближе всего по составу к соответствующим породам (зеленоцветным песчаникам) участка Падьяга-Мусюр. Отличия те же, что и для сланцев: в кисуньинских породах заметно меньше фосфора, резко повышен ШМ: 1.41 против 0.54, но в отличие от сланцев значительно выше и титановый модуль: 0.072 против 0.052, что объясняется значительно большей титанистостью (0.70% против 0.42%). Наиболее замечательная геохимическая особенность этих пород, помимо тех, что отмечены для ассоциирующих с ними сланцев, - это аномальные содержания Cu, равные в сборной пробе 210 г/т, что почти втрое больше, чем в сборной пробе сланцев (81 г/т). Скорее всего, эти микроконцентрации имеют постседиментацион-

ную, диагенетическую природу и связаны с восстановительной средой алевритовых прослоев. Очень низкое содержание  $\text{Cu}$  в нерастворимом остатке — меньше 0,001% — может указывать на присутствие каких-то растворимых минералов  $\text{Cu}$ .

Приведенные данные позволяют высказать суждение о первичном составе осадков. Изученная толща, по всей вероятности, представляла собою тонкое флишоидное переслаивание пелитовых и алевритовых осадков; они содержали карбонатную примесь, которой было больше в алевритовых слоях. Впоследствии слои были превращены в аргиллиты и кварцевые алевролиты с глинисто-карбонатным цементом. В процессе регионального метаморфизма участки глинисто-карбонатного цемента были превращены в эпидот, глинистое вещество — в серицит и хлорит (частично хлорит мог быть и обломочным).

Типичным представителем сланцево-карбонатных отложений  $\text{O}_2$  в елецких фациях можно считать лландейльский разрез „Шежимдыкост“ на Илыче (обн. 97В). Как показали анализы, чистых известняков здесь практически нет, ибо все породы содержат более 10% нерастворимого остатка. Примерная доля отдельных литотипов в разрезе составляет (в %): известняки глинистые — 35–36, мергели известковые — 26–28, мергели глинистые — 34–35, аргиллиты известковые — 3–4. В среднем составе пород (проба И-1) на карбонатную часть приходится около 50%, в ней отмечается незначительное количество  $\text{MgCO}_3$  (1,53%). В составе нерастворимого остатка доминируют гидрослюда и магнезиально-железистый хлорит, но показательно и присутствие небольшого количества каолинита (по данным дифрактометрии). С этим согласуется слабое, но вполне заметное обогащение н.о. элементами-гидролизатами:  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ti}$ . Характерной особенностью как данного разреза, так и всех вообще терригенно-карбонатных толщ  $\text{O}_{1-2}$  является обогащение карбонатных прослоев  $\text{Mn}$  и  $\text{Sr}$ . Там же, где концентрации  $\text{Mn}$  усилены коагглюляционным процессом (тонкие прослои карбонатов в сланцах), содержания  $\text{Mn}$  превышают 1000 г/т.

Приведенные данные позволяют сделать общее заключение о геохимических особенностях толщ  $\text{O}_1\text{--O}_2$ . Характерной особенностью терригенной толщи  $\text{O}_1\text{--O}_2$  является ее существенно кварцевый состав, повышенная титанистость, некоторое обогащение железом, марганцем и фосфором. Как эти данные, так и ряд других (частое присутствие аксессуарного корунда, нередко повышенное содержание ряда элементов-гидролизатов, а в ряде разрезов и  $\text{Cr}$ ) указывают, что вся ордовикская терригенная толща является продуктом переотложения кор выветривания. Судя по значительным мощностям толщи, процессы доордовикского выветривания имели огромное развитие (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977).

Пока не очень ясно, какое отношение имели эти процессы к созданию рудных концентраций  $\text{Cu}$ . Однако интересно, что

региональная закономерность меденакопления - приуроченность  $\text{Cu}$  к контакту красноцветных и зеленоцветных толщ  $O_1$  - проявляется и в микромасштабах:  $\text{Cu}$  концентрируется в тонких прослоях зеленоцветных алевролитов в толще красноцветных сланцев (разрез на р. Кисунье). Сомнительно, чтобы это можно было истолковать в терминах климатических колебаний; скорее это постседиментационное явление, диагенетическое или катагенетическое (глеевый катагенез по А.И. Перельману, 1972, 1977).

В южных частях региона (рр. Унья, Кисунья) по ряду минералов-индикаторов (хромшпинелид, оливин, пироксен) и по несколько повышенной железистости пород можно заключить, что в субстрате кор выветривания несомненно находились и гипербазиты (Юдович, Кетрис, Морохина и др., 1980). Нижнеордовикские песчаники обладают пониженной величиною алюмокремневого модуля  $AM$  (медианное значение 0.115), что хотя и выше, чем в более кварцевых песчаниках  $D_{1-2}$  и  $C_1$ , но заметно ниже, чем во всех остальных песчаниках палеозойского разреза. Это позволяет относить ордовикские песчаники к промежуточному типу между типичными кварцевыми песчаниками и типичными граувакками; но конечно, они гораздо ближе к первым.

Карбонатные породы  $O_2$  приурочены к верхам хыдейской свиты или ее аналогов. Они несут обычно повышенные концентрации  $Mn$  и  $Sr$ . Обогащение  $Mn$  следует поставить в связь с несомненной гумидизацией климата в  $O_2$ . Прямым доказательством этого являются обнаруженные на рр. Илыч и его притоке Косью пласты детритовых известняков с шамозитовыми оолитами, т.е. бедные железные руды (Юдович, Шулепова, 1973). Что касается отмеченных в ряде разрезов концентраций  $Sr$ , то их следует связывать с особенностями диагенеза, коренящихся в характере разреза: частом переслаивании карбонатных и глинистых пород (Юдович, Майдль, Иванова, 1980). Характерной петрохимической особенностью карбонатных пород являются самые высокие значения параметров  $GM$  (0.930) и  $AM$  (0.315) во всем палеозойском разрезе, что выдает гидролизатный характер нерастворимого остатка как продукта, связанного с материалом перебива кор выветривания. Вместе с тем это может трактоваться и как указание на сравнительную тиховодность обстановки формирования карбонатных осадков (глинистый материал осаждался совместно с карбонатным детритом). Другой особенностью можно считать аномально низкое значение калиевого модуля  $KM$ , равное 0.133, - самое низкое значение для всех палеозойских карбонатов. Мы вынуждены допустить, что материал  $KB$ , который попадал в состав карбонатных осадков, был резко обеднен калием. Это предположение отлично согласуется с приведенными выше косвенными данными о базитовом и гипербазитовом составе субстрата для  $KB$ . Об этом же свидетельствуют и данные изучения оолитовых железных

руд (рудопоявление „Порог“ на р. Косью ильчской), в которых много слюдopodobного минерала типа монтмориллонита (Юдович, Юдин, Шулепова, Хорошилова, 1981).

Между елецкими и лемвинскими фациями в отложениях  $Q_1 - Q_2^1$  еще не видно особых различий ни по пороодообразующим, ни по малым элементам; однако  $Va$ , по-видимому, во всех случаях устойчиво обогащает лемвинские отложения (Юдович, Пучков, 1980).

### § 3. Отложения среднего-верхнего ордовика

В эту группу мы объединяем как доказанные отложения  $Q_3$ , так и предположительно верхнеордовикские или же отвечающие верхам  $Q_2$ , т.е. шугорской свите. От предыдущей группы они отличаются достаточно отчетливо преобладанием карбонатных пород. Чисто терригенные разрезы  $Q_3$  представляют собою, по-видимому, большую редкость; даже те породы, которые в поле выглядят как песчаники, оказываются в действительности или песчанистыми (алеверитистыми) известняками, или псаммо(алевро)мергелями. Для лемвинских фаций  $Q_3$  характерны сильнокремнистые известняки и кремнеизвестняки, но в то же время и малокарбонатные глинистые и кремнисто-глинистые сланцы.

Отложения  $Q_3$  в елецких фациях изучались нами на Ильче, его притоке Ичет-Ляге, а в лемвинских фациях - на М. Печоре и Унье. Состав лемвинских отложений из районов В. Лемвы и Ц. Пай-Хоя изучался по коллекциям В. И. Силаева и В. Н. Пучкова. Всего было взято 325 проб, из которых составили 26 сборных проб. Данные сведены в табл. 1, 3.

Ордовикские отложения Ичет-Ляги имеют некоторые геохимические особенности, прежде всего - высокие содержания Sr, которые по обеим сборным пробам И-2, И-3 составляют 1000-1100 г/т, Минералогической формой Sr являются, по-видимому, целестин и стронцианит; присутствие целестина косвенно подтверждается концентрацией Sr в н.о. (1100 т/г). Другой геохимической особенностью всей толщи является ее хромоносность; в состав пробы И-2 попали восемь аномальных по хрому индивидуальных проб, в состав пробы И-3 - четыре. В результате этого средние содержания Sr в нерастворимых остатках этих проб близки к 0.1%. Минералогическую форму хрома выявить не удалось. Для уточнения содержаний Sr (определенных в нерастворимых остатках полуколичественным спектральным анализом), а также для получения дополнительных сведений о химическом составе хромоносных пород были проанализированы нерастворимые остатки пород из верхнеордовикской части разреза. Одна из проб (Л24/2+5+8, табл. 3) по составу вполне отвечает сборной пробе И-3: та же повышенная титанис-

Химический состав отложений  $O_2-O_3$ 

Элементы	Рр. Илыч, Ичет-Ляга						Р. Унья	Р. Лемва		Ц. Пай-Хой		
	И-2	И-3	Ю-14/1	Л23/6	Л24/2+5+8	И-4Г	У-1Г	Лем-2	Лем-3	ПХ-2	ПХ-5	ПХ-6
SiO <sub>2</sub>	14.78	68.66	6.42	58.44	66.72	57.28	59.64	78.58	72.24	60.66	86.08	67.30
TiO <sub>2</sub>	0.30	1.06	0.18	1.18	1.06	1.04	0.86	0.40	0.55	1.10	0.22	0.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.39	13.42	2.21	20.04	14.51	18.51	13.70	5.16	10.28	15.98	5.05	12.93
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	2.97	0.61	2.86	1.41	3.44	2.61	2.84	1.41	2.39	0.33	1.34
FeO	1.08		0.75	0.24	1.06	3.02	4.22	0.36	1.28	4.74	2.74	4.47
MnO	0.04	0.03	0.02	0.003	0.003	0.04	0.05	сл.	0.03	0.06	0.04	0.08
MgO	1.59	2.82	1.62	1.74	3.18	2.94	3.15	1.09	1.64	5.02	1.55	3.19
CaO	42.28	0.41	47.49	0.73	0.48	0.85	3.76	1.11	1.41	0.48	0.85	1.58
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.24	0.11	3.98	0.58	0.35	0.95	0.18	0.79	0.72	0.30	1.12
K <sub>2</sub> O	0.59	4.38	0.68	4.62	4.51	5.13	3.21	2.21	2.55	3.46	0.74	2.41
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.54		0.20	(1.02)	(0.70)	1.10	0.32	(0.56)	(0.72)	0.16	0.08	0.18
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.99			(2.70)		4.87	3.97	(3.19)	(2.72)	4.56	1.86	3.57
CO <sub>2</sub>	33.81		39.38	(0.03)		0.85	3.03	(0.10)	(0.18)	0.70	0.52	1.11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18		0.086	0.029	0.029	0.10	0.14	0.14	0.54	0.06	0.108	0.16
S <sub>орг</sub>	S=0.10			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = =0.22	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = =0.47			S=0.09 (3.10)	S=0.10 (0.46)	0.13		
П. п. п.		5.70		5.57	5.66	(6.76)		7.55	6.87			(4.87)
Сумма	99.51	99.69	99.76	99.65	99.67	99.52	99.61	99.69	99.65	100.26	100.47	100.27

Примечание. Р. Илыч. Ю-14/1 - расланцованный „сизый“ известняк  $O_3$ ; руч. Ичет-Сотчем-эль, левый приток Илыча, район полиметаллического месторождения Шантым-Прилук. И-4Г - сборная проба,  $n=2$ ; аргиллиты, разрез 4Т,  $O_3$ . Р. Ичет-Ляга. И-2 - сборная проба,  $n=86$ ; расланцованные известняки и глинистые известняки, в основном  $O_2$ . И-3 - сборная проба,  $n=25$ ; расланцованные известняки, в основном  $O_3$ . Л23/6 - нерастворимый остаток расланцованного известняка  $O_3$ . Л24/2+5+8 - сборная проба из трех нерастворимых остатков расланцованных известняков  $O_3$ . Р. Унья. У-1Г - сборная проба,  $n=7$ ; филлитовидные аргиллиты,  $O_{2+3}$ , обн. 93 и 94 ВУ, район Баской избы. Ц. Пай-Хой. ПХ-2 - сборная проба,  $n=6$ ; глинистые сланцы сопчинской свиты  $O_3$ . ПХ-5 - сборная проба,  $n=4$ ; кремнисто-глинистые сланцы тальбейтывисской свиты  $O_2$ . ПХ-6 - сборная проба,  $n=8$ ; глинистые сланцы тальбейтывийской свиты  $O_2$ .

тость, резко сниженные значения НМ и ШМ; в ней определено 0.34% хрома. Другая проба (Л23/6) отличается высоким содержанием натрия (3.98%  $\text{Na}_2\text{O}$ ), за счет чего параметры НМ и ШМ в ней значительно выше, титановый модуль невысок (0.058), несмотря на заметное накопление титана (1.18%  $\text{TiO}_2$ ), содержания хрома вдвое ниже - 0.15%. Судя по этим данным, накопления  $\text{Cr}$  могут иметь место как в типично гидролизатном осадке, так и в осадке без таких явных признаков.

Третьей геохимической особенностью разреза является очень интенсивная пиритизация некоторых интервалов; как оказалось, наряду с преобладающим пиритом, в пробах постоянно присутствует пирротин, который мы по ряду признаков считаем сингенетичным (Юдович, Судаков, 1976).

Отложения  $\text{O}_3$  в лемвинских фациях известны в верхнем течении р. Уньи. Здесь непосредственно над толщей, обнаженной в „Синих слудах“ (обн. 98ВУ), залегаёт более карбонатная толща, которую можно сопоставить с шугорской свитой Елецкой зоны. Описывая „надпестроцветную“ толщу ордовика Уньи, В.Н. Пучков (1973, с. 10) отмечает: „На р. Унье в 3.4 км по прямой выше устья р. М. Императорской наблюдается постепенное изменение литологического состава этой толщи вверх по разрезу и переход ее в пачку характерных грубокомковатых кремнисто-глинисто-известняковых пород. Аналогичная пачка наблюдается на Малой Печоре... и в верховьях р. М. Шехима“.

Анализы сборных проб показали, что  $\text{CaCO}_3$  является преобладающим компонентом карбонатной части пород как на Унье, так и на М. Печоре (93-98%), однако в уньинском разрезе получается также нормативный карбонат  $\text{Fe}$  (4.36%) и больше  $\text{MgCO}_3$  (2.50% против 0.4%). По содержанию нерастворимого остатка (в обоих случаях существенно кремнистого) уньинская толща также выглядит более карбонатной (26 против 60%), с этим согласуется и более высокое содержание в породах  $\text{MnCO}_3$  (0.24 против 0.10%). В нерастворимых остатках этих кремнистых известняков геохимических аномалий не отмечается.

Уньинские фаллитовидные аргиллиты (проба У-1Г) по своему составу отвечают средней глинистой породе существенно гидрослюдистого состава. В них имеется карбонатная примесь (около 9%), представленная кальцитом с примесью доломита, в нерастворимом остатке фиксируются несколько повышенные содержания  $\text{Sc}$ ,  $\text{Nb}$ .

Отложения  $\text{O}_{2-3}$  на р. В. Лемве и Пай-Хое изучались нами по сборным пробам, составленным В.Н. Пучковым и В.И. Силаевым. Лемвинские пробы включены в эту группу условно, так как отвечают отложениям, датируемым в широком интервале  $\text{O}_3\text{-D}_1$ . Проба Лем-2 отвечает более кремнистым (углисто-

глинисто-кремнистые сланцы, реже фтаниты), а проба Лем-3 — более глинистым (углисто-глинистые сланцы) породам. Различие между ними — главным образом в содержании нормативного свободного кремнезема (69,5 и 58,0% соответственно) и глинистого вещества, представленного мусковитовой гидрослюдой и хлоритом; в более глинистых породах больше нормативного плагноклаза. В остальных породах, менее или более кремнистые, сходны: они обладают очень низкой карбонатностью, как это часто свойственно глубоководным отложениям (не выше 0,5% нормативного карбоната), несут повышенные содержания  $W$  (особенно явные при пересчете содержаний на глинистое вещество: в пробе Лем-3 это даст около 1500 г/т) и акцессорного  $U$  (в 2–2,5 раза больше кларка для пелитоидов). Углистые разности отличаются повышенными содержаниями  $Mo$ ,  $V$ ,  $Ag$ , а существенно кремнистые сланцы отличаются повышенной фосфатностью — даже по сборной пробе свыше 0,5%  $P_2O_5$ . Таким образом, лемвинские „черносланцевые“ кремнисто-глинистые и глинисто-кремнистые толщи обладают специфическими геохимическими особенностями.

Пробы по Пай-Хою представляют солчинскую ( $O_3$ ) и тальбейтвисскую ( $O_2$ ) свиты. Это большей частью смешанные кремнисто-терригенно-карбонатные породы с широкими вариациями содержания карбонатного компонента — от сравнительно чистых (слабоглинистых, алевритистых, песчаных) известняков до мергелей (алевромергелей и пр.) и известковистых сланцев. В карбонатной части всех этих пород доминирует  $CaCO_3$  с небольшой примесью (1–6%)  $MgCO_3$  и с возможной в ряде случаев примесью нормативного  $FeCO_3$  (1,84% в пробе ПХ-4А, представляющей глинистые и алевритистые известняки солчинской свиты). По данным В. И. Силаева (1978), почти во всех этих породах имеется анкерит. Пайхойский разрез отличается тремя геохимическими особенностями: обогащением  $Mn$ ,  $Sr$ , и в ряде проб —  $Au$ . Содержание  $MnCO_3$  в сумме карбонатов достигает по сборным пробам 0,5%, по индивидуальным пробам фиксируются и более высокие содержания. Содержания  $Sr$ , повышенные и в валовом выражении (610–940 г/т), становятся особенно заметными при пересчете на карбонатное вещество, которое здесь (как и в других случаях) является единственным носителем стронция. Так, пересчет содержаний  $Sr$  на карбонатное вещество для проб тальбейтвисских мергелей с выходом н.о. 56–43% дает 1600–1800 г/т, что в 4–5 раз выше кларка  $Sr$  в карбонатных породах. Особенно интересно некоторое обогащение пайхойских пород золотом.

Терригенные породы в разрезе  $O_2 - O_3$  представлены главным образом глинистыми и глинисто-кремнистыми сланцами. В кремнистых разновидностях кварц составляет (проба ПХ-5) около 79% и около 16–17% приходится на агрегат из чешуек

хлорита и диоктаэдрической серицитовой слюды, имеется небольшая примесь кислых плагиоклазов. Более глинистые породы (ПХ-2, 6) содержат 47-50% кварца, и 35-40% приходится на серицит и хлорит, плагиоклазов здесь больше (10%). Как показал В. И. Силаев (1978), хлорит представлен магнезиально-железистой разновидностью. Проведя также скрупулезное исследование аксессуарных минералов (содержание которых в этих породах очень мало) он установил большой их список, включающий рутил, ильменит, сфен, лейкоксен, эпидот, гранат, циркон, турмалин, пироксен, амфибол, изредка также цоизит, дистен и барит.

Характерной особенностью глинистых (и в меньшей степени - кремнисто-глинистых) пород является накопление в них  $Ba$ , составляющее в среднем для глинистых сланцев сопчинской свиты около 950 г/т. В некоторых из этих пород (как и в более карбонатных породах) отмечалось накопление  $Au$  (например, в сборной пробе сопчинских аргиллитов ПХ-1), причем, судя по анализу н.о., половина этого количества  $Au$  уходит в  $HCl$ -вытяжку.

Таким образом, и пайхойский разрез  $O_2-O_3$  в лемвинских фациях несет те же характерные геохимические черты, что и в более южных регионах - накопление  $Mn$  и  $Ba$ , что можно связывать с его формационной принадлежностью. Накопления  $Sr$  мы связываем с характером разреза (Юдович, Майдль, Иванова, 1980), а концентрации  $Au$  нуждаются в дальнейшем исследовании, ибо пока совсем нет данных о каких-либо контролирующих их факторах.

#### § 4. Отложения силура

В отложениях силурийской системы выделяют разрезы глинисто-карбонатные и карбонатные в Елецкой зоне и сланцево-карбонатные в Лемвинской. Мощность глинисто-карбонатных отложений силура на западном склоне Урала достигает 1000 м, а мощность карбонатных, отчасти рифогенных отложений превышает 1200 м. Сланцево-карбонатные разрезы относятся к „конденсированному“ типу некомпенсированного осадконакопления. Мощность их не более 200 м, они представлены переслаиванием глинистых, углисто-глинистых и кремнистых сланцев с характерными „петельчатыми“ известняками. Это было время господства теплого семиаридного климата, в Елецкой зоне преобладали лагунные и мелководно-шельфовые обстановки, в Лемвинской, скорее всего, глубоководные, отвечающие открытому морю.

Эти отложения изучались нами в пяти субширотных пересечениях западного склона Урала (Шугор, Подчерем, Илыч, М. Печора, Унья). Силур в настоящее время делат на нижний (ландовери и вендок) и верхний (лудлов, или собственно лудлов и пржидол). В нижнем силуре фауна имеет еще некоторые

ордовикские черты, в верхнем же она уже специфически силурийская. Двучленное деление силура в нашем районе оправдывается существенной литологической разницей лландоверийско-венлокских и лудловских отложений. В Елецкой зоне, кроме того, имеется субширотная фациальная зональность, обусловившая резкую литологическую разницу восточных и западных разрезов силура.

К восточному типу („восточные фации“, по В.А. Варсанофьевой) относят разрезы нижнего силура по Шугору, Подчерему, верхнему Илычу до района Шантым-Прилука включительно; южнее, на Печоре и Унье, этих отложений уже не встречается. Наиболее характерной породой восточных фаций являются темно-серые, а нередко и совсем черные доломиты, часто брекчированные и обладающие запахом сероводорода. В.А. Варсанофьева неоднократно подчеркивала региональное распространение этого литотипа (напр., Варсанофьева, 1940, с. 78). Читатель, интересующийся описанием отдельных разрезов, отсылается к монографиям В.А. Варсанофьевой (1933, 1940), А.И. Першиной и сотр. (1971), к диссертации А.И. Антошкиной, посвященной литологии верхнего силура (1981 г.). Отложения силура охарактеризованы 42 сборными пробами, отвечающими 788 индивидуальным. Аналитические данные сведены в табл. 1, 5.

В целом для силура нашего региона можно отметить следующее. В разрезе очень много доломитов. Мощные доломитовые толщи образуют на рр. Шугоре, Подчереме, Илыче („восточные фации“) весь лландоверийский ярус и нижний венлок — филиппельский горизонт. При этом доломитообразование невозможно связывать с засоленностью бассейнов. Об этом говорят полное отсутствие в разрезе эвапоритовых отложений, большое количество фауны в доломитах и ничтожные количества элементов-индикаторов эвапоритовых фаций ( $Sr$ ,  $F$ ). В известняковой части разреза силура — сецельском горизонте венлока и в лудловских слоях верхнего силура доломитизация имеет довольно очевидный вторичный характер; она проявлена иногда совместно со слабым окремнением пород. Можно предполагать, что и доломиты нижних отделов силура (лландовери и нижнего венлока) имеют вторичное происхождение. Силурийская толща погружалась на значительную глубину и подверглась сильному катагенезу; об этом свидетельствуют сильная перекристаллизация пород, обилие в них выделений вторичного кальцита и доломита, низкое содержание битумоидов, большая часть которых была утрачена породами в процессе катагенеза.

Для доломитов силура характерны черная или темная окраска и повсеместное присутствие сероводорода. Поскольку обильная фауна исключает предположение о сероводородном заражении дна силурийского моря, наиболее вероятно, что  $H_2S$  в толще силура также вторичен и возник в результате взаимодействия битуминозных веществ или метана с сульфатсодержащими водами. Возникающий при редукции сульфатов углекислый газ должен был привести к интенсивному растворению, выносу и пере-

отложению карбонатов, что и наблюдается. Органическое вещество в черных доломитах содержится в форме мельчайших частичек углистой природы. Очень возможно, что первичное содержание ОВ в этих породах было в 2-3 раза более высоким. Дело в том, что  $H_2S$  может рассматриваться по А.Э. Контровичу и сотр. (1972) и как продукт катагенетического превращения высокосернистого ОВ сапропелевого состава. В таком случае постоянная зараженность силурийских толщ  $H_2S$  может указывать на высокое первичное содержание ОВ в осадках. В связи с этим отметим, что присутствие  $H_2S$  в силурийских карбонатных породах Урала было известно еще В.И. Вернадскому, и им же впервые были сделаны определения содержания  $H_2S$  в породах (Вернадский, 1917). Источником  $H_2S$  он считал гипс, но сульфатов в этих породах нет, и объяснение В.И. Вернадского здесь не подходит. Из других геохимических особенностей наиболее показательное распределение Sr в силурийских отложениях. Самые низкие содержания, 50-150 г/т, наблюдаются в доломитах, где наиболее убогими значениями выделяются заведомо рифогенные разности. В известняках Sr всегда заметно больше, чем в доломитах (150-300 г/т), причем рифогенные известняки самые бедные, а повышенными содержаниями (в отдельных слоях 1000-2000 г/т) выделяются лудловские разрезы (в среднем 600-900 г/т). Это всегда такие известняки, которые переслаиваются с мергелями и глинистыми сланцами, нередко и сами заметно глинистые.

Для глинистых пород  $S_2$  характерно самое низкое во всем палеозойском разрезе значение ШМ, равное 0,100. Это указывает на резкое преобладание калиевых гидрослюдов в их составе.

Весьма характерной особенностью лудловских (отчасти и более древних) отложений в верховьях Илыча является присутствие в них диабазовых интрузий (Кетрис и др., 1972б). Выходы диабазов были изучены попутно с геохимическим опробованием вмещающих пород - по р. М. Косью (обн. Ю-1, 8) и в районе г. Столбовой (обн. П-12, Т-1, 2, 4).<sup>3</sup> Согласно исследованиям Б.А. Голдина и сотр. (1972г), эти образования относятся к верхнепечорской трапповой формации, датируемой средним девонем. Диабазы образуют согласные тела в толще существенно карбонатных пород нижнего и верхнего силура. Вмещающие породы представлены доломитами лландовери (Ю-1), известняками венлока (Ю-8), глинистыми известняками и сланцами нижнего лудлова (П-12), известняками венлока-лудлова (Т-1, 2) и терригенно-карбонатной толщей лудлова (Т-4). В районе М. Косью выходят три небольшие интрузии, в обн. П-12 - несколько мелких даек мощностью 0,20-0,25 м, в обн. Т-1, 2, 4 - части очень крупной интрузии.

Интрузивные образования в основном представлены (в опробованных точках) диабазами и состоят из главных минералов:

<sup>3</sup> П - номера обн. А.И. Першиной, Т - М.Г. Трущелева (Першина и сотр., 1971), Ю - Я.Э. Юдовича (1970 г.).

плаггиоклаза и моноклинного пироксена, интенсивно измененных. Второстепенные минералы – ромбический пироксен, амфибол, ильменит; вторичные – хлорит, эпидот, серпентин, кварц, амфибол, биотит, мусковит, пренит, кальцит, сульфиды и окислы железа.

По химическому составу (табл. 4) породы близки к траппам древних платформ, отличаясь несколько повышенными содержаниями  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $Na_2O$  и пониженными –  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ . В эндоконтактах (обн. П-12) дайки на мощность 10–15 см обильно насыщены жильным карбонатным материалом, механически разбавляющим их состав; при пересчете на бескарбонатный состав диабазы эндоконтактов и центральных частей даек идентичны.

Экзоконтактовые изменения в обн. П-12 выражены только в массовом развитии карбонатных жил, без признаков ороговения вмещающих пород. В обн. Т-1, 2, 4 диабазы сопровождаются обильными кварцевыми прожилками с пренитом и сульфидами – пиритом, халькопиритом, пирротинном. В обн. Ю-8 проявлено контактово-метаморфическое изменение вмещающих пород – превращение их в альбит-эпидот-цоизитовые роговики, содержащие обильный пирротин (до 10%). Сами диабазы во всех изученных точках содержат аксессуарный пирротин и местами – халькопирит в количестве десятков знаков. Содержания элементов-примесей в изученных диабазах находятся в пределах кларковых значений, однако заслуживают внимания аномалии по меди (обн. Т-4) и встречаемость в ряде проб  $Ag$ ,  $Sn$ ,  $Mn$ , что несомненно связано с рассеянными сульфидами. Все эти признаки очень похожи на признаки пирротин-халькопиритового оруденения, связанного с траппами Пай-Хоя (Юшкин и др., 1972), и поэтому заслуживают внимания.

Наконец, как и для отложений ордовика, в ряде разрезов силура тоже довольно отчетливо угадываются признаки присутствия материала кор выветривания. В первую очередь это касается лудловских терригенно-карбонатных разрезов, в особенности разрезов Укьюдин (23Т) и Б. Ляга (121В), представленных карбонатными брекчиями. Очень возможно, что эти брекчии формировались на крутых склонах дна сравнительно недалеко от поднятий (островных?) с развитыми на них корами выветривания. В числе субстрата для кор выветривания несомненно находились и гипербазиты, причем влияние гипербазитового материала отчетливо увеличивается при движении к югу, в район Уньи, где область седиментации, судя по палеогеографическим картам, располагалась ближе всего к западной суше.

Определенную информацию о составе пород в источниках сноса дает проведенное нами изучение аксессуарных минералов. Фоновое содержание их в доломитах „восточных фаций“ составляет: электромагнитной фракции 40–80, тяжелой неэлектромагнитной фракции – 20–60 г/т.

Средний химический состав изученных диабазов и габбро

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO <sub>2</sub>	46.82	47.74	45.89	40.44	46.67
TiO <sub>2</sub>	1.07	1.65	1.91	1.16	1.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.07	14.75	16.91	11.46	12.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	3.36	2.99	2.02	1.97
FeO	8.70	10.34	9.60	6.39	9.09
MnO	0.17	0.20	0.08	0.08	0.19
MgO	7.65	4.92	6.79	4.26	6.81
CaO	10.98	7.36	2.58	14.67	10.53
Na <sub>2</sub> O	2.03	3.63	3.23	1.86	2.32
K <sub>2</sub> O	0.87	0.74	1.13	1.25	1.39
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-	0.44	0.49	0.41	0.47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.18	0.22	0.18	0.16
П.п.п.	6.27	5.02	8.20	15.89	6.43
Сумма	99.62	99.89	100.02	100.07	99.95

Примечание. 1 - Ю-1, габбро, 2 образца; 2 - Ю-8, диабаз, один образец; 3 - П-12, диабазы, центр. части даек, 4 образца; 4 - П-12, диабазы, эндоконтакты, 4 образца; 5 - Т-2, диабазы, 3 образца.

В обеих фракциях преобладают аксессуарный пирит и наследующий ему лимонит, а содержание терригенных минералов ничтожно мало. Характерная ассоциация терригенных минералов: эпидот-амфибол-хлорит-(ильменит)-(циркон). Если принять во внимание знаковые количества таких минералов, как хлоритоид (пр. И-5В), ставролит (пр. 82), кианит (пр. 87), то станет очевидным, что ассоциация сформировалась под влиянием источника сноса, сложенного метаморфическими породами. Более детально исследование аксессуарных минералов ильчских силурийских доломитов было выполнено В.И. Силаевым. Ему удалось обнаружить в общей сложности 22 минерала. Самыми распространенными минералами действительно являются эпидот, амфибол, гранат и титансодержащие ильменит и лейкоксен; реже встречаются циркон, сфен и хромшпинелид. Интересно наличие флюорита, что согласуется с обнаруженными нами в ряде случаев высокими содержаниями F в нерастворимых остатках.

Присутствие знаков пироксена (р. Подчерем, пр. П-1), и заметного количества хромита в разрезе 126В, что отмечается и рядом хромовых аномалий (особенно характерных для седиментационных брекчий этого разреза, часто окремнелых), доказы-

влет, что локально проявлялось влияние ультраосновного субстрата. Исследование хромоносности н.о. показывает, что наличие аксессуарного хромита весьма вероятно и в рифогенном разрезе, представленном пр. И-5В. Мощными аномалиями по  $Cr$  характеризуются уньинские разрезы силура.<sup>4</sup> Примечательной особенностью разреза 126В является присутствие пирротина в пр. 88, где он составляет 100% магнитной фракции (232 г/т). Это пока единственный случай, когда пирротин обнаружен не в ордовикских отложениях. Учитывая наличие здесь наложенной сульфидной минерализации (разрез попадает в контур рудного поля Шантым-Прилука), можно было бы допустить, что этот пирротин гидротермальный, что, однако, совершенно не характерно для  $Cu - Pb - Zn$  руд шантымского типа (Трушелев, 1960). Потому не исключено, что и здесь пирротин сингенетичный, как и в ордовике.

Рифогенные силурийские отложения „западных фаций“ еще беднее аксессуарными минералами, чем черные доломиты: в отсутствие наложенной минерализации их содержания находятся только на уровне знаков. Ассоциация терригенных минералов примерно та же, что и в „восточных фациях“: ильменит-гранат-эпидот-(циркон)-(турмалин). Интересно присутствие брукита в двух пробах: 86а (обн. 107В на Илыче „Розя-Кырта“), И-6Б (доломиты зарифовой (?) фации, обн. „Кыбла-Кырта“ на Илыче). По-видимому, брукит является вторичным (жильным) минералом.

Отложения н и ж н е г о л у д л о в а на Илыче отличаются характерным строением разреза - терригенно-карбонатным значительной мощности. В них, как уже указывалось, имеются интрузии диабазов. Отложения, интродированные диабазами, насыщены огромным количеством кальцитовых и кальцит-кварцевых жил (Юдович, 1976в). Здесь, по-видимому, валовое содержание аксессуариев больше зависит от наложенной минерализации, чем от литотипа. Например, пробы И-7 и И-7Б (табл. 5) мало отличаются по составу и характеризуют рядом расположенные разрезы, но по содержанию пирита, лимонита и хлорита разница очень большая. По-видимому, эта минерализация вторичная и связана с воздействием диабазов. Характерная ассоциация терригенных минералов: ильменит-хлорит-(пироксен)-(асбест) - указывает на недалекое расположение области сноса, сложенной основными породами типа габбро, с телами ультраосновных пород. Кроме перечисленных в знаковых количествах встречены гематит, ставролит, рутил, лейкоксен, анатаз, гранат (в том числе и розовый пироп-альмандинового ряда), эпидот и турмалин. Характерно присутствие сульфидов  $Cu$  и  $Zn$  - халькопирита (пр. И-7, И-7Б), сфалерита (И-7В), что

<sup>4</sup>Хромит наблюдался нами также в протолочках доломитов из уньинских разрезов силура 81-82; к сожалению, минералогический анализ этих проб не проводился.

Т а б л и ц а 5

Химический состав отложений  $S_2^1$ 

Компо- ненты	И-7	И-7Б	И-9А	П12/69 <sup>б</sup>
SiO <sub>2</sub>	16.86	33.78	53.28	3.32
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.47	0.80	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.68	8.01	14.69	0.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	1.12	2.43	0.68
FeO	1.08	2.00	3.51	0.76
MnO	0.04	0.015	0.10	0.06
MgO	1.42	1.68	2.28	0.49
CaO	39.93	26.05	7.54	51.47
Na <sub>2</sub> O	0.35	0.43	0.39	0.44
K <sub>2</sub> O	1.06	2.41	3.85	0.02
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.30	0.52	0.34	0.04
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.08	3.77	4.47	-
CO <sub>2</sub>	31.91	20.07	6.11	41.52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.14	0.40	0.12
C <sub>орг</sub>	S = =0.07		0.10	
П. п. п.		(23.30)		
Сумма	99.97	100.47	100.32	99.73

П р и м е ч а н и е.  
И-7 - сборная проба, n =  
=68; известняки глинист-  
ые, разрез П12 „Сотчук”,  
верховья Илыча. И-7Б -  
сборная проба, n =6;  
мергели рассланцованные,  
разрез П13, верховья  
Илыча. И-9А - сборная  
проба, n =13; аргиллиты  
известковистые, разрез  
Т23 „Укьюдин”, верховья  
Илыча. П12/69<sup>б</sup> - раз-  
рез П12, известняк.

логично связывать с диабазами, в которых эти минералы по-  
стоянно встречаются. Об этом же говорит присутствие халько-  
зина в явно вторичном (жильном) материале (пр. И-7А). Вооб-  
ще, сопоставление минералов жил и вмещающих пород дает све-  
дения о наиболее вероятных вторичных минералах. Часть ми-  
нералов в жилах принадлежит ксенолитам вмещающих пород (авгит,  
ставролит, ильменит, эпидот, амфибол, может быть, рутил),  
но часть несомненно является жильной. Это в первую очередь  
брукит, содержание которого в жилах в среднем 32 г/т, а так-  
же, по-видимому, сфен. Поэтому и нахождение таких минера-  
лов в средних пробах пород (И-7Б) можно либо связывать с  
непосредственной примесью жильного материала, либо с экзо-  
контактным воздействием жил, но в обоих случаях они скорее  
всего вторичные.

Замечательной особенностью лудловских отложений является  
нахождение асбеста в таких удаленных разрезах, как 12П „Сот-  
чук” (пр. И-7, верховья Илыча), и 121В (пр. И-8, напротив  
устья р. Ыджед-Ляги). Этот редкий для шлихов минерал, по-  
видимому, терригенный и связан с наличием серпентинитов  
среди источников сноса.

## § 5. Отложения нижнего-среднего девона

Отложения девонской системы характеризуются пестротой и изменчивостью, причем геологическая история региона в  $D_1$ - $D_2$  и  $D_3$  резко различается.

В отложениях  $D_1$ - $D_2$  выделяются карбонатно-терригенный и карбонатный (Елецкая зона), сланцевый и песчано-сланцевый (Лемвинская зона) типы разрезов. Низы карбонатно-терригенных разрезов (жединский ярус) представлены известняками и доломитами с прослоями мергелей и аргиллитов, а также карбонатными брекчиями. Выше залегают доломиты (на западе) или глинистые сланцы с линзами и прослоями известняков, алевролитов, песчаников (на востоке); венчается разрез толщей переслаивания обломочных пород и глинистых сланцев мощностью до 300-400 м. Локально к востоку от разрезов первого типа развиты карбонатные разрезы  $D_1$ , часто рифогенные, мощностью до 500 м. В сланцевых разрезах преобладают глинистые (и меньше кремнистые) сланцы, переслаивающиеся с песчаниками, алевролитами и „петельчатыми“ известняками, которые особенно характерны для самой верхней части разреза. Мощности сланцевых разрезов лемвинского типа точно не определены, но составляют не менее первых сотен метров.

Семиаридный климат эпохи силура-раннего девона сменился семигумидным в  $D_2$  и гумидным в ниже- и среднефранском веках, а в фамене вновь наступила аридизация климата. Гумидизация климата в  $D_2$ - $D_3^{1-2}$  отмечена мощными процессами кооробразования на западной суше, приведшими к формированию залежей бокситов латеритного типа на платформе и осадочного на западном склоне Полярного Урала. С этим же связано формирование толщи глиноземистых сланцев, известных в лемвинских разрезах. Господствовали обстановки седиментации прибрежно-шельфовые и лагунно-рифовые.

На изученной территории девонские толщи обнажены неравномерно. На Шугоре имеются наиболее полные разрезы терригенно-карбонатного нижнего и терригенного среднего девона, но хуже представлены верхнедевонские толщи. На Подчереме, напротив, есть прекрасные разрезы карбонатного  $D_3$ , но нет  $D_1$  и мало хороших разрезов  $D_2$ . На Илыче известны терригенно-карбонатные и карбонатные отложения  $D_1$ - $D_2$ , но практически нет  $D_3$  (не считая нескольких обнажений по Шежимью). Прекрасно представлен девон на М.Печоре и Унье: здесь имеются разрезы как в елецких, так и лемвинских фациях, а на М.Печоре, кроме того, развита мощная толща  $D_2$ , по облику похожая на тисванский комплекс верховой Лемвы, т.е. фации, переходные между типично лемвинскими и типично елецкими (Пучков, 1973). Вследствие существенной разницы в строении разреза отложения  $D_1$ - $D_2$  и  $D_3$  (а также  $D_3$ - $C_1t$ ) рассматриваются раздельно. Отложения  $D_1$ - $D_2$

охарактеризованы 24 сборными пробами, отвечающими 454 индивидуальным. Аналитические данные сведены в табл. 1, 6.

Среди геохимических особенностей толщи  $D_1-D_2$  можно отметить следующее. Признаки процессов химического выветривания (гидролизатный или резистатный характер осадочного материала) устанавливаются по аномалиям элементов-гидролизатов в терригенных породах или в нерастворимых остатках карбонатных пород, по характеру аксессуарных минералов, среди которых обычно резко преобладают всего 2-3 устойчивых (циркон, лейкоксен, рутил, реже турмалин), по преобладанию кварца в обломочной части песчано-алевролитовых пород и, наконец, по нахождению в ряде пунктов на М. Печоре и В. Лемве настоящих высокоглиноземистых образований - "искристых сланцев" (Бушуева и др., 1975). Судя по данным изучения щугорского разреза  $D_1-D_2$ , разреза  $D_1$  на Илыче, интенсивность химического выветривания (по-видимому, в связи с гумидизацией климата) нарастала от  $D_1$  к началу  $D_2$  (Юдович и др., 1973). Поэтому нет ничего удивительного в том, что медианные значения гидролизатного и алюмокремневого модулей для существенно кварцевых песчаников  $D_2$  - самые низкие во всем палеозойском разрезе и составляют 0.074 и 0.053 соответственно.

Весьма интересно, что и в составе явно депрессионных, существенно карбонатных толщ, принадлежащих, возможно, к зарифовой фации (разрезы в районе о-ва Валганды на Илыче) отчетливо прослеживаются признаки гидролизатности содержащейся в них терригенной примеси. Это значит (как отмечалось и для разрезов лудлова с карбонатными конгломератами и брекчиями), что в согласии с представлениями А. И. Елисеева (1978), депрессии не представляли собою простых углублений на плоском дне, а обязательно сопрягались с расположенными рядом поднятиями. На этих поднятиях, очевидно, породы могли выводиться даже выше уровня моря, и в этом случае на них протекали процессы химического выветривания, продукты которых захоронялись в составе депрессионных осадков. Ритмичное строение депрессионных осадков, обилие в них обломочных известняков, нередко с признаками градационной текстуры, указывают на беспокойный (сейсмический?) режим седиментации, которая временами могла проходить из суспензионных потоков, скатывавшихся по достаточно крутому борту депрессии.

С большой отчетливостью в изученной толще проявлено геохимическое различие елецких и лемвинских формаций. Это отличие лучше заметно для существенно карбонатных толщ, но проявляется себя и в терригенных. Лемвинские толщ, как правило, обогащены Mn и Ba; для них характерно также частое присутствие аномалий по рудным элементам: Cu, Zn, Pb. Содержания Mn в падейской кремнисто-терригенной толще на Пай-Хое также достигают рудных значений (Юдович, Кетрис, 1981).

Химический состав отложений  $D_1 - D_2$ 

Компоненты	Р. Подчерем	Р. Илыч		Р. Шежимью	Р. М. Печора			
	П-2	И-10	н. о. И-11А	1Ш-1	ВП-21	ВП-22	ВП-23	ВП-4Б
SiO <sub>2</sub>	10.56	87.70	65.18	86.16	56.46	59.88	63.30	47.40
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.25	1.14	0.13	0.90	0.90	0.35	1.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	4.61	16.10	2.46	16.60	15.76	5.18	27.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08	0.77	1.77	0.30	3.35	2.88	1.90	1.88
FeO	0.90	1.29	0.78	2.18	4.12	4.63	3.99	6.65
MnO	0.02	сл.	сл.	0.02	0.06	0.07	0.16	0.14
MgO	1.12	0.89	2.04	2.12	2.26	2.00	1.36	1.59
CaO	45.59	0.37	0.49	1.75	3.24	2.83	10.54	1.93
Na <sub>2</sub> O	0.24	0.67	1.35	0.04	0.97	0.94	0.61	0.51
K <sub>2</sub> O	0.37	1.18	4.82	0.17	3.85	3.39	0.69	2.97
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.22	0.12	1.40	0.18	0.92	1.02	0.56	0.58
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.22	1.63	5.20	1.56	4.55	4.20	1.97	6.21
CO <sub>2</sub>	36.58	0.13	0.16	2.24	2.76	2.14	8.80	1.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.08	0.05	0.04	0.25	0.34	0.28	0.24
C <sub>орг</sub>	0.04	-	(0.15)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.27	0.29	0.09	0.08	0.14
							S=0.03	S=0.07
П. п. п.	(37.57)	(1.20)	(5.73)	(3.06)				
Сумма	99.71	99.69	100.48	99.62	100.67	100.10	99.81	100.68

Примечания. Р. Подчерем, П-2 - сборная проба,  $n=27$ ; известняки и глинистые известняки, разрез на р. Тиманке,  $D_2$ . Р. Илыч, И-10 - сборная проба,  $n=48$ ; песчаники и алевролиты кварцевые, разрез 119В „Валган-Чугра“. И-11А - сборная проба; нерастворимый остаток обломочных известняков разрезов 114В, 113В, 115В, „Валганды“. Р. Шежимью, 1Ш-1 - песчаник кварцевый хромоносный, горевская свита лемвинского типа. Р. М. Печора, Горевская свита лемвинского типа. ВП-21 - сборная проба,  $n=80$ ; глинистые сланцы. ВП-22 - сборная проба,  $n=16$ ; алевролитовые глинистые сланцы. ВП-23 - сборная проба,  $n=21$ , алевролиты и песчаники.

Т а б л и ц а 6 (продолжение)

Компо- ненты	Р. М. Печора					Р. Унья		
	ВП-4В	80ВП-6	82ВП-36	82ВП-37	85ВП-13	У-4А	У-4Б	У-4В
SiO <sub>2</sub>	63.46	57.20	82.10	54.86	73.64	61.08	66.98	76.94
TiO <sub>2</sub>	1.10	1.22	0.10	1.10	0.79	0.97	0.74	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.58	19.90	5.61	19.05	10.58	17.75	12.90	2.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.19	2.46	1.30	4.15	2.37	1.87	1.96	1.02
FeO	4.17	2.63	2.79	3.39	2.24	4.05	6.26	1.75
MnO	0.05	0.03	0.04	0.07	0.05	0.04	0.07	0.14
MgO	1.33	1.89	2.20	2.46	1.07	1.82	2.02	0.62
CaO	2.56	1.59	1.15	1.36	1.36	1.95	1.03	7.55
Na <sub>2</sub> O	0.43	1.06	0.23	0.94	1.34	0.93	0.86	0.48
K <sub>2</sub> O	2.59	4.90	0.27	4.44	2.11	3.84	2.10	0.95
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.48	1.24	0.26	1.42	0.58	0.54	0.46	0.28
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4.59	5.14	1.63	5.58	3.16	3.83	3.67	1.14
CO <sub>2</sub>	1.71	0.70	0.73	0.65	0.61	1.16	0.65	6.57
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.12	0.04	0.18	0.11	0.13	0.24	0.07
Сорг	0.27	0.09	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1.04	0.04	0.09	(0.07)	(0.09)	
	S=0.11							
П. п. п.			(2.13)					
Сумма	100.81	100.20	99.49	99.70	100.13	99.96	99.94	99.54

П р и м е ч а н и я. Р. М. Печора. Тисваизская свита лемвинского типа: ВП-4Б - сборная проба, n=10; „искристые” пиррофиллит-хлоритоидные сланцы, разрезы 107, 108, 110ВП. ВП-4В - сборная проба, n=12; филлиты, углистые филлиты, разрезы 105-107ВП. Горевская свита лемвинского типа: 80ВП-6 - сланец глинистый, обн. 80ВП, 82ВП-36 - песчаник кварцевый хромоносный, обн. 82ВП; 82ВП-37 - сланец глинистый хромоносный, обн. 82ВП; 85ВП-13 - сланец глинистый алевроитовый, обн. 85ВП. Р. Унья. Горевская свита лемвинского типа: У-4А - сборная проба, n=11; филлиты, разрез 96ВУ „Разбойничья речка”. У-4Б - сборная проба, n=4; алевроитовые глинистые сланцы, тот же разрез. У-4В - сборная проба, n=6; алевролиты, песчаники, тот же разрез.

Таблица 6 (продолжение)

Компоненты	Р. Унья	Р. Лемва		Р. Шугор		
	5699	Лем-5	Лем-6	Ш-3	Ш-4	Ш-5
SiO <sub>2</sub>	93.22	76.42	61.58	64.00	66.35	90.00
TiO <sub>2</sub>	1.13	0.63	0.70	0.68	0.80	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	6.76	13.97	17.50	16.50	4.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.31	-	2.19	3.60	3.35	1.20
FeO	1.30	4.53	3.54			
MnO	0.06	0.06	0.10	0.05	0.05	0.04
MgO	0.49	1.56	2.07	3.35	2.00	0.80
CaO	1.05	2.74	4.77	0.40	0.50	0.90
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.70	0.62	0.22	0.26	0.12
K <sub>2</sub> O	0.02	1.08	3.62	3.44	4.70	1.14
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	} 0.13	0.22	0.34			
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		2.54	3.28			
CO <sub>2</sub>		1.59	2.98			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.46	0.20			
C <sub>орг</sub>		0.44	0.03		(0.37)	(0.04)
П. п. п.	1.04			6.99	5.54	0.94
Сумма	99.11	99.86	100.00	100.23	100.05	100.16

Примечания. Р. Унья, 5699 - песчаник кварцевый, левый берег левого притока Унья, впадающего в 3 км ниже от устья Кисуны, восточный склон В. Пармы. Данные Г. Ф. Проскурина и др., 1969 г. Р. Лемва, Пагинская свита лемвинского типа: Лем-5 - сборная проба, n = 7; кварциты, песчаники, алевролиты. Лем-6 - сборная проба, n = 26; серо-зеленые, красноватые, серые глинистые сланцы. Р. Шугор, Квантсметрические анализы (Новосибирск). Ш-3 - сборная проба, n = 25; нерастворимый остаток доломитов и доломитовых мергелей сотчемкыртинской свиты. Ш-4 - сборная проба, n = 15; нерастворимый остаток аргиллитов и доломитовых аргиллитов сотчемкыртинской и филиппчукской свит. Ш-5 - сборная проба, n = 15; нерастворимый остаток песчаников и алевролитов филиппчукской и пристаньской свит.

Весьма характерно также распределение Sr. Так, заведомо рифовые образования, примером которых является массив Лога Иорданского на М. Печоре, выделяются глубоким минимумом по Sr — в 2–3 раза ниже кларкового уровня для карбонатных пород. Напротив, все терригенно-карбонатные толщи, в которых карбонатные слои чередуются с глинисто-карбонатными или глинистыми, всегда несут повышенные содержания Sr. Определяющее влияние на уровень содержаний Sr вторичных (диагенетических) процессов особенно эффектно можно пронаблюдать на примере сравнения содержаний Sr в известняках из тела рифа и тех же известняков в виде обломков, погребенных в глинистой толще горевской свиты (фации подножья рифов). За счет сохранения части первичного Sr последние оказались намного богаче Sr, чем первые, утратившие свой Sr в ходе интенсивного рифового диагенеза (Юдович, Майдль, Иванова, 1980).

Наконец, необходимо отметить обнаруженные в терригенных отложениях девона признаки хромоносности. Они зафиксированы нами в толще горевской свиты (по В.Н. Пучкову, 1974) — на М. Печоре и по р. Б. Шезиму, притоку Илыча. Хромоносные слои представлены олигомиктовыми кварцевыми песчаниками, переслаивающимися со сланцами. При этом заражение хромом прослеживается и в одновозрастных чисто карбонатных толщах рифогенной природы (разрезы Лога Иорданского). Формирование этих аномалий можно связывать с размывом кор выветривания на гипербазитах (Юдович, Кетрис, Морохина и др., 1980).

#### § 6. Отложения верхнего девона-турнейского яруса нижнего карбона

В отложениях D<sub>3</sub> выделяют кремнисто-терригенно-карбонатный, существенно карбонатный и известняково-сланцевый типы разреза. Первые два характерны для Елецкой зоны, третий — для Лемвинской. Низы разреза первого типа (отвечают низам франского яруса) представлены базальной пачкой песчаников выше которой (среднефранский подъярус) следует депрессионная толща доманикового типа (битуминозные, почти всегда окремненные тонкослоистые карбонатные и глинисто-карбонатные отложения малой мощности). Верхи разреза сложены преимущественно известняками, а также мергелями и сланцами. Общая мощность разрезов первого типа 700–900 м. В разрезах карбонатного типа над базальным горизонтом кварцевых песчаников или прямо на известняках D<sub>2</sub> лежит мощная (более 700 м) толща светлых известняков, часто доломитизированных — мелкообломочных, оолитовых, амфипоровых, возможно частью рифогенных.

Лемвинские разрезы представлены различно окрашенными кремнистыми плитняками, глинисто-кремнистыми сланцами с прослоями и линзами глинистых или алевроитовых известняков; мощность 200–300 м.

Толщи  $D_3$  заметно отличаются как от подстилающих отложений  $D_2$ , так и от отложений визейского возраста; вместе с тем в большинстве изученных районов, между фаменскими и турнейскими слоями нет четких литологических границ, и они близки друг другу по составу. Лишь на Ильче нет отложений данного интервала, в остальных районах эти отложения обнажены достаточно хорошо, в особенности верхнедевонские. На Унье и частью также на М. Печоре известны отложения  $D_3$  в очень своеобразных кремнистых фациях, которые в настоящее время относят к лемвинским отложениям, находящимся в аллохтоне (Пучков, 1973).

Отложения  $D_3$ ,  $D_3-C_1$  и  $C_1t$  охарактеризованы 29 сборными пробами, составленными из 507 индивидуальных. Аналитические данные сведены в табл.1,7.

Карбонатные породы этого интервала характеризуются самыми низкими во всем палеозойском разрезе медианными значениями параметра ГМ (0.065), указывающими на преобладание кварца в составе нерастворимых остатков. Это подтверждают и крайне низкие значения фемического модуля ФМ (0.070), указывающие на незначительную долю в н.о. минералов-носителей Fe и Mg (окислов Fe, хлоритов). Характерны также максимальные для палеозойских карбонатов значения НМ (0.220), выдающие вклад в н.о. обломочного материала (плагиоклаз), но не глинистой примеси. Сланцы этого интервала представлены в основном лемвинскими сильнокремнистыми породами. Для них характерно самое низкое для всего разреза значение алюмокремневого модуля АМ (0.032).

Общей геохимической чертой карбонатных толщ является весьма убогое содержание элементов-примесей, в частности пониженное против кларка для карбонатных пород в 2–3 раза содержание Sr. В то же время в нерастворимом остатке карбонатов  $D_3$  постоянно фиксируются аномалии по Ва (указывающие на примесь аксессуарного барита) и рудным элементам Pb, Cu, Zn, а также Mo и Ag. В протолочке известняков  $D_3$  с р. Кобылки (приток Подчерема) был даже обнаружен аксессуарный халькозин. В терригенно-кремнистых толщах лемвинских формаций с особой резкостью проявлены типично „лемвинские“ признаки: обогащение пород Mn и Ва, причем Mn отчетливо коррелирует с карбонатностью пород.

В отложениях турне выделяются глинисто-кремнисто-известняковый (депрессивный) и карбонатный (Елецкая зона) и два существенно сланцевых типа разреза (Лемвинская зона). Депрессивные разрезы, в которых отложения турне составляют единую толщу с фаменскими, представлены темными известняками,

часто окремневыми, силицитами (спонголитами), мергелями мощностью 250–700 м. Карбонатные разрезы, сложенные известняками и доломитами, достигают мощности 400 м (Подчерем). Сланцево-известняковые и глинисто-кремнистые сланцевые разрезы Лемвинской зоны представлены чередованием силицитов, глинистых и кремнистых сланцев, обломочных известняков общей мощностью 50–100 м.

Два типа разреза Елецкой зоны имеют совершенно различную геохимическую характеристику. Разница между ними настолько значительна, что перекрывает отличия между собой даже многих разновозрастных толщ.

1. Мелководные известняковые и доломитовые толщи „восточных фаций” представляют собою, в сущности, чистые карбонатные породы с очень незначительной примесью терригенного материала. Ни в составе карбонатной части, ни в составе н.о. нет каких-либо аномалий. Минералогический состав н.о. существенно кварцевый, причем кварц, судя по ряду данных, в основном обломочный, а не аутигенный.

2. Относительно глубоководные депрессионные отложения „западных фаций” помимо своих существенных литологических отличий (кремнистость, повышенная глинистость и др.) характеризуются концентрациями  $OB$ ,  $Mn$  и  $Sr$ . Конкретные факторы, контролирующие эти концентрации, — различны, и не все они имеют связь с особыми условиями седиментации в депрессионных зонах.

Концентрации  $OB$  (в том числе и битумоидов) принадлежат к тому же типу, что и в известной доманиковой фации (Юдович, 1975а). К такому выводу еще в 1944 г. пришел А.А. Чернов. Как нам представляется, они свойственны не всей депрессионной толще, а лишь той ее части, которая отвечает фазе некомпенсации, т.е. тяготеют к низам турнейского яруса-верхам фазмена. Как известно (Страхов, 1960, 1962), причиной концентрации  $OB$  в таких условиях является слабое разбавление массы аутигенного  $OB$  терригенным силикатным и аутигенным (карбонатным, кремнистым) материалом. Так формировались небольшие прослой черных мергелей, геохимический облик которых (концентрации  $Mo$ ,  $V$ , иногда также  $Ni$ ) подобен облику горючих сланцев.

Концентрации стронция, отмечаемые в депрессионных разрезах, связаны только с характером разреза (переслаивание карбонатных и глинистых пород). Однотипные концентрации  $Sr$  имеют место в толщах совершенно иной фациальной природы, в частности, заведомо мелководных.

## § 7. Отложения карбона.

### Досерпуховские карбонатные отложения $C_1$

Отложения каменноугольной системы очень широко представлены на севере Урала и опробованы нами во всех пересечениях.

Химический состав отложений D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>t

Элементы	Р. Шугор	Р. Подчерем	Р. Унья					
	Ш-6, н.о.	П-8	У-5А	У-5Б	19	20	22	27
SiO <sub>2</sub>	88.60	5.64	82.60	72.48	93.12	94.33	91.94	86.44
TiO <sub>2</sub>	0.46	сл.	0.20	0.45	0.28	0.30	0.32	0.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	0.28	2.65	9.94	1.98	2.18	2.81	4.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.30	0.33	0.04	2.20	0.19	0.22	0.48	1.01
FeO		0.17	2.43	1.90	2.01	1.68	0.99	1.81
MnO	0.05	0.07	0.04	0.01	0.02	сл.	сл.	0.02
MgO	0.58	0.61	0.59	1.51	0.25	0.18	0.58	1.36
CaO	0.40	50.70	4.62	1.94	0.24	0.24	0.12	0.80
Na <sub>2</sub> O	0.12	0.09	0.27	0.27	0.14	0.18	0.18	0.16
K <sub>2</sub> O	0.60	0.05	0.78	2.78	0.54	0.56	0.83	0.89
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>		0.28	0.24	0.98				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		0.82	1.74	4.28				
CO <sub>2</sub>		40.54	3.27	0.53	(0.04)	(0.04)	(0.02)	(0.55)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.08	0.10	0.23	0.05	0.05	0.035	0.04
C <sub>орг</sub>			0.21	1.02				
П. п. п.	3.42	(41.14)	Σ=0.05	Σ=0.07	1.94	0.74	1.27	2.88
Сумма	99.53	99.66	99.88	100.88	100.76	100.66	99.56	100.19

Примечания. Р. Шугор. Ш-6 - нерастворимый остаток сборной пробы, n=22, D<sub>3</sub>, известняки. Квантометрический анализ (Новосибирск). Р. Подчерем. П-8 - сборная проба, n=22; известняки депрессионной фации, разрезы Кузьмы. Р. Унья. Евтропинская свита лемвинского типа: У-5А - сборная проба, n=17; черные фтаниты и цветные яшмоиды, разрезы 90, 91ВУ, „Евтропин носок“, У-5Б - сборная проба, n=7; сланцы углисто-кремнисто-глинистые, там же. 19, 20, 22, 27 - кремнистые породы евтропинской свиты, анализы А.И. Елисеева (Елисеев, Семенов, 1975 г.). 19 - фтанит черный плитняковый углистый с редкими радиоляриями, 20 - фтанит голубовато-серый, тонкозернистый с радиоляриями, 22 - пестрые (зеленоватые и красноватые) тонкозернистые фтаниты с радиоляриями, 27 - фтанит зеленовато-серый, разнозернистый.

Элементы	Р. Унья			Р. Лемва			
	34	1255	5699а	Лем-8	Лем-9	Лем-10	Лем-11
SiO <sub>2</sub>	85.84	93.23	3.41	60.04	60.72	88.40	82.74
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.02	0.08	0.82	0.79	0.21	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.58	2.16	1.28	12.73	15.93	3.41	6.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.17	0.43	0.25	8.34	3.86	1.15	0.51
FeO	2.44	1.37	сл.	3.59	2.87	0.96	1.90
MnO	0.18	0.02	"	0.03	0.06	0.16	0.07
MgO	0.64	0.47	1.03	2.21	2.87	0.86	1.42
CaO	2.36	0.77	52.15	0.36	0.77	1.27	1.59
Na <sub>2</sub> O	0.34	0.13	0.02	0.21	1.41	0.59	0.62
K <sub>2</sub> O	0.55	0.15	0.07	1.76	3.40	0.75	1.47
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>				1.24	0.42	0.18	0.32
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>				6.64	4.47	1.40	1.68
CO <sub>2</sub>	(1.72)			0.17	2.65	0.16	0.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06		0.03	0.17	0.07	0.04	0.36
Сорг		(SO <sub>3</sub> =0.59)	(SO <sub>3</sub> =0.03)	0.45	0.33	0.07	0.18
П. п. п.	3.05	1.04	41.88		S=0.03	S=0.03	S=0.05
Сумма	99.49	99.79	100.20	98.90	100.34	99.65	100.06

34 - фтанит буровато-красный разномзернистый с радиоляриями. 1255 - кремни, месторождение № 4 „Россыпное“, по-видимому, междуречье Унья и М. Печоры (Проскурин, Давыдов, Луппов, Исаков, 1969 г.). 5699а - известняки, месторождение „Длинное“, левый берег Унья в 5 км выше устья Мисюроя (по-видимому, это Чамейный плес? - Я. Ю.). Из материалов Г. Ф. Проскурина и др. (1969 г.), Р. Лемва, Лем-8 - сборная проба, n=5; алевриты D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>. Лем-9 - сборная проба, n=10; глинистые сланцы D<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>. Лем-10 - сборная проба, n=8; глинисто-кремнистые сланцы D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>. Лем-11 - сборная проба, n=44; глинисто-кремнистые сланцы, D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>.

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

Компоненты	Р. Кожим			
	Ко-10	Ко-11	Ко-11А	Ко-12
SiO <sub>2</sub>	65.30	30.24	34.82	78.62
TiO <sub>2</sub>	0.45	0.22	-	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.88	0.93	0.19	0.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.98	0.20	0.51	0.89
FeO	0.75	0.43	0.50	0.72
MnO	0.13	0.72	0.67	0.16
MgO	1.82	0.97	1.43	0.43
CaO	11.36	34.47	31.72	7.42
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.20	0.20	0.10
K <sub>2</sub> O	1.11	0.34	0.19	0.16
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.54	0.06	0.06	0.20
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.99	2.33	1.77	2.31
CO <sub>2</sub>	9.11	28.31	27.03	5.78
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.23	0.10	0.16	0.10
C <sub>орг</sub>	1.50	0.44	0.43	0.71
П. п. п.	S = 0.26	S = 0.23	S = 0.31	S = 0.39
Сумма	100.94	100.26	100.06	99.81

П р и м е ч а н и я. Р. Кожим. Ко-10 - сборная проба, n = 22; сланцы известковые глинисто-кремнистые С<sub>1</sub>t<sub>2</sub>. Ко-11 - сборная проба, n = 7; известняки кремнистые. Ко-11А - сборная проба, n = 21; известняки более кремнистые. Ко-12 - сборная проба, n = 18; кремни черные (фтаниты) известковые.

Вследствие большой мощности разреза и обилия обнажений пробы по карбону составляют не менее половины всей коллекции палеозоя. Этому способствовало также использование в анализе части коллекций геологов, занимавшихся стратиграфией и литологией карбона нашего региона: А. И. Елисеева (рр. Шугор, Подчерем) и Н. В. Калашникова (рр. Илыч, Унья).

Эффективные скалистые обнажения карбона в значительной степени определяют облик „Печорских Альп“, как нередко называют западный склон Урала. Следует, однако, отметить, что наиболее известные и живописные выходы карбона обычно наименее благоприятны для опробования, так как скалы, круто обрывающиеся в воду, доступны только с лодки. Такой характер обнаженности в ряде случаев заставлял увеличивать шаг опробования и нарушал его равномерность.

Обилие материала по карбону дало возможность решить ряд некоторых более узких вопросов региональной геохимии, в частности дать погоризонтную характеристику разреза. Эта работа была выполнена под нашим руководством Т. И. Ивановой в ее кандидатской диссертации. Для своей работы Т. И. Иванова дополнительно составила еще целый ряд сборных проб по коллекциям А. И. Елисеева, Н. В. Калашникова и нашим. Часть данных по этим пробам включена в табл. 1, 8.

В первом приближении вся более чем полутораклометровая толща карбона Елецкой зоны может быть разделена на следующие крупные части, различающиеся по своей литологии.

1. Турнейская, представленная в основном чистыми известняками, а также доломитовыми известняками и доломитами; здесь отдельный тип разреза представляют депрессионные отложения кремнисто-известняковые и ритмично-слоистые известняково-доломитовые. Эта толща описана в предыдущем разделе.

2. Нижне-средневизейская, представленная терригенной „угленосной“ толщей  $C_1^n$ , которая в нашем регионе не везде угленосна и замещается морскими отложениями без признаков угленосности при движении к востоку.

3. Средневизейская, представленная тульскими брахиоподовыми и коралловыми темными известняками, для которых характерна повышенная глинистость, и нередко постепенный переход в нижележащие терригенные отложения.

4. Окская, представленная характерной толщей существенно детритовых темных битуминозных известняков, в которой почти везде могут быть выделены алексинский, михайловский и веневский горизонты стратиграфической схемы Русской платформы.

5. Серпуховская, для которой характерны более светлая окраска и повсеместное присутствие доломитовых пород. Другой характерной особенностью этой толщи являются прослой седиментационных карбонатных брекчий, чаще всего отвечающих протвинскому горизонту. К этой же толще по литологическим при-

знакам тесно примыкает и башкирская, для которой также характерны в ряде разрезов брекчии.

6. Московская, в составе которой появляется много водорослевых и мшанковых известняков; здесь также известен депрессионный тип разреза, представленный глинисто-алевролитом-кремнистыми известняками.

7. Верхнекарбонная и ассельская, представленная полидетритовыми, обычно светлоокрашенными известняками, для которых особенно характерно присутствие рифогенных разностей, сложенных колониальными организмами — гидрактиноидами и мшанками.

Перечисленные толщи распространены неравномерно, что отчасти зависит от их разных мощностей, а отчасти от условий обнаженности. Основная доля всех обнажений приходится на окские отложения, меньше турнейских, и лишь в единичных разрезах известны отложения среднего карбона. Верхнекарбонные отложения также известны в немногих точках, зато ассельские в изобилии представлены на М. Печоре и Унье и встречаются и в других пересечениях.

Досерпуховские карбонатные толщи охарактеризованы 35 сборными пробами, отвечающими 468 индивидуальным пробам. Аналитические данные сведены в табл. 1, 8.

Карбонатные породы этого интервала отличаются довольно низкими значениями гидролизатного модуля ГМ (0.155), что указывает на доминацию кварца в составе нерастворимых остатков. Это подтверждается и пониженным значением фемического модуля ФМ (0.117), выдающего незначительный вклад в н.о. минералов-носителей Fe и Mg. В этот интервал нами также отнесены и терригенные породы лемвинского типа, выходящие на М. Печоре. Для этих пород, как песчаных, так и глинистых, характерны наивысшие значения натриевого НМ (левый столбец) и щелочного ШМ (правый столбец) модулей во всем палеозойском разрезе:

глинистые породы . . . . .	0.160	1.15
песчаные породы . . . . .	0.360	2.40

Такие значения, свидетельствующие о повышенной натровости пород, выдают большой вклад в их состав плагиоклазов, что хорошо согласуется и с прямыми данными (рентгеновские анализы, шлифы) и с данными петрохимических пересчетов.

Общей чертой окских карбонатных отложений можно считать повышенную фтороносность горизонтов, чаще всего, вероятно, веневского. Поэтому с окскими слоями повсеместно связаны флюоритопоявления. Довольно типично также проявление заражения карбонатных пород хромом, однако этот признак резко проявлен в более молодых серпуховских толщах.

В тульско-алексинском интервале разреза заметно отличие двух регионов: Подчерем-Ильчского и Уньинского (Малопечорские разрезы, очень немногочисленные, по-видимому, ближе

стоят к уньинским). В первом регионе тульско-алексинские слои отличаются повышенной глинистостью, и большая их часть формировалась в условиях гумидного климата. С этим связаны повышенные концентрации  $Mn$ , а также весьма характерные аномалии по  $Sr$ , относящиеся к реликтовому типу и в ряде случаев могущие быть приписаны арагониту. Совсем иначе выглядят эти слои на Унье, где они представлены в основном чистыми карбонатными породами. Но и здесь имеется весьма существенное отличие восточных, центральных и западных разрезов. Для восточного разреза „Пещера“ характерно необычное накопление  $Au$  и странные аномалии по  $W$  в нерастворимых остатках; центральные разрезы ничем не примечательны в геохимическом отношении, а западные отличаются повышенной магнезиальностью, необычной для окских слоев.

В михайловское и веневское время различия между северными и южными частями региона сглаживаются; видимо, крупные поднятия в михайловское время захватили всю территорию, хотя несомненно, что уньинский регион был относительно более опущенным. На Подчереме для михайловских слоев весьма характерно влияние корообразующих процессов на близко расположенных, по-видимому, островных сушах. С этим связана литологическая пестрота михайловских отложений, присутствие в осадках окисных минералов железа, а также шамозита. При этом накопление  $Fe$  сопровождается и концентрациями  $Mn$  явно окисного типа, чем они отличаются от некоторых накоплений его в тульских слоях.

Ильчские разрезы окского надгоризонта выделяются накоплениями  $Sr$ , особенно резко проявленными в нерастворимых остатках. Этот  $Sr$  (обычно в форме аксессуарного хромита) мог поступать либо из близко расположенных кор выветривания на гипербазитах (расположение которых, однако, остается совершенно гипотетичным), либо переотлагаться при размыве более древних карбонатных толщ.

Уньинские разрезы михайловского возраста также несут на себе отпечаток корообразовательных процессов; последние здесь литологически не выражены (в частности, нет таких, как на Подчереме, красных известняков и др.), однако их удается выявить при анализе н.о., обогащенных элементами-гидролизатами, а также хромом. Но и в этом интервале продолжают сохраняться резкие отличия разреза „Пещера“ от более западных.

Особый тип разреза тульского горизонта в обл. 66 на М. Печоре („Кушковатка“) отвечает депрессионному типу. Характерное для этого типа накопление  $Mn$  здесь проявлено очень слабо, что можно приписать относительно небольшой глубине депрессии. Некоторые накопления  $Sr$  можно, как и в других аналогичных случаях, связывать с характером разреза (чередование карбонатных и глинисто-кремнистых слоев).

Химический состав отложений  $C_{1V}$ 

Компо- ненты	Р. Кожим			Р. Подчерем	Р. М. Печора		Р. Лемва	Р. Илыч
	Ко-14	Ко-16	Ко-17	29/656	ВП-7А	ВП-7Б	Лем-12	89В/7
SiO <sub>2</sub>	41,86	45,32	23,22	35,80	44,60	51,10	66,92	33,97
TiO <sub>2</sub>	0,36	0,55	0,29	1,08	0,52	0,66	0,75	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	3,85	0,99	11,28	9,12	12,36	13,88	9,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	1,85	1,04	6,62	2,52	4,10	1,22	2,68
FeO	2,95	1,08	0,93	0,35	1,70	2,03	4,15	1,25
MnO	0,11	0,07	0,07	-	0,17	0,10	0,07	0,03
MgO	2,44	0,65	0,74	3,22	1,71	2,94	2,94	1,50
CaO	23,22	22,62	37,75	16,89	17,77	8,52	0,88	24,50
Na <sub>2</sub> O	0,10	0,20	0,10	0,13	3,29	2,95	2,49	1,35
K <sub>2</sub> O	0,09	0,47	0,17	4,58	1,36	2,21	2,11	1,18
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,20	0,50	0,18	4,56	0,50	1,66	0,26	0,88
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,16	3,78	1,63	2,54	2,41	4,03	3,81	3,66
CO <sub>2</sub>	21,89	18,20	31,61	13,10	13,81	6,28	0,03	19,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,05	0,54	0,06	0,19	0,06	0,05	0,05
S	1,88	0,44	0,49			0,03	0,02	П. п. п. (22,62)
C <sub>орг</sub>	0,28	0,35	0,35			0,55	0,27	Ст <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0,11
Сумма	100,39	100,02	100,09	100,21	99,67	99,74	99,92	100,21

Примечания. Р. Кожим. Ко-14 - сборная проба,  $n=11$ ;  $C_{1V_1}$ , известняки, кремнеизвестняки. Ко-16 - сборная проба,  $n=6$ ;  $C_{1V_2}$ , мергели. Ко-17 - сборная проба,  $n=13$ ;  $C_{1V_2}$ , известняки. Р. Подчерем. 29/656 - известковистая красная глина из обн. 29Д. Материалы А.И. Елисеева (1971 г.). Р. М. Печора. ВП-7А - сборная проба,  $n=19$ ;  $C_{1V}$ , песчаники карбонатные. ВП-7Б - сборная проба,  $n=6$ ;  $C_{1V}$ , ар-гиллиты карбонатные алевритистые. Р. Лемва. Лем-12 - сборная проба,  $n=12$ ;  $C_1-C_2$ , кремнисто-глинистые сланцы. Р. Илыч. 89В/7 - мергель хромоносный. Разрез Патракарием, левый берег Илыча.

Терригенно-карбонатные и кремнистые лемвинские формации в отличие от карбонатных елецких характеризуются повышенными содержаниями  $Mn$ ,  $Ba$ ,  $P$ .

### § 8. Терригенные отложения $C_1$

Выходы так называемой угленосной свиты  $C_1^h$ , имеющие возраст от бобриковского на востоке территории до верхнетульского-нижнеалексинского в разрезе Тимана, довольно редки, хотя сама толща развита широко, что объясняется обычно плохой обнаженностью глинистых пачек в составе толщи. Поэтому чаще всего удается изучить только песчано-алевролитовую часть разреза. Кроме того, отложения бедны фауной, что порождает неопределенность в стратиграфической привязке изолированных выходов. Самостоятельную стратиграфическую проблему представляет собою самая нижняя часть визейского яруса, полностью представленная только в депрессионном разрезе р. Кожима. По унифицированной схеме стратиграфии для Русской платформы эту часть относят к радаевскому и елховскому горизонтам. В.А. Черных (1976 г. и др.) развивает представление, согласно которому вся дотульская часть визейского яруса должна выделяться в самостоятельный кожимский ярус в составе (снизу вверх) козьвинского, нортнического и тупосинского горизонтов. Наконец, трудности усугубляются тем, что в разрезе нижнего карбона несомненно присутствуют не одна, а две терригенные толщи. Одна из них кожимская, а другая - турнейская. Характерный пример представляет серия небольших выходов терригенных пород в нижнем течении р. Тименки. Г.Ф. Проскурин и др. (1963 г.) закартировали их как  $C_1^h$  на основе литологического признака; однако эти выходы находятся в поле развития турнейских депрессионных отложений и могут вполне являться аналогом „алатаусской свиты“ черепетского и даже дочерепетского возраста.

Опробование толщи  $C_1^h$  проведено нами на Печорской гряде, рр. Кожиме, Щугоре, Подчереме, Илыче, М. Печоре и Унье. Отдельные вопросы, касающиеся генетических особенностей всей толщи или же весьма характерных для нее железных руд и углей, более подробно освещались нами ранее (Юдович, Шербаков, Кононенко, 1971; Юдович, Черных, Пучков, 1972; Юдович, Закруткин, Степанов, 1973; Юдович, Шулепова, Проскурин, 1975; Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979; Юдович, 1974). Толща охарактеризована 19 сборными пробами, отвечающими 320 индивидуальных проб.

Терригенные отложения  $C_1$  характеризуются очень четкими геохимическими особенностями (табл. 1, 9).

Обломочные породы представлены олигомиктовыми и мономиктовыми кварцевыми песчаниками и алевролитами. Характерны

повышенные содержания  $Zr$  и  $Ti$  в форме циркона, рутила и лейкоксена, особенно выраженные в дельтовых фациях западных разрезов. С лейкоксеном и рутилом, по-видимому, связаны часто отмечаемые примеси  $Nb$ . Характерно низкое значение алюмокремневого модуля  $AM$  (0.064), отражающее преобладание кварца в составе песчаников.

Глинистые породы, как пестроцветные, так и сероцветные, всегда содержат алевритовую кварцевую примесь, а в составе глинистого вещества обычно доминирует каолинит. Подмечено нарастание доли каолинита с востока на запад, т. е. при приближении к материковой суше, а в кожимском разрезе — снизу вверх (Багдасарова, 1968).

Из петрохимических особенностей диагностично крайне низкое значение щелочного модуля  $ШМ$  (0.013), указывающее на практическое отсутствие натрия в составе этих пород — как в форме плагиоклаза, так и в глинистых минералах. Характерно также минимальное значение закисного модуля  $ЗМ$  (0.44), подчеркивающее преобладание в первичных осадках гидролизованного окисного железа — особенность, которую не смогло изменить даже сравнительно высокое содержание органического вещества в этих породах.

В глинистых породах отмечаются повышенные содержания  $P$ ,  $Zn$  и элементов-гидролизатов: в первую очередь,  $Ti$ , затем аксессуарных  $Th$ ,  $Be$ ,  $Nb$ ,  $Ga$ . Отмечены повышенные концентрации  $Zn$  в отложениях толщи  $C_1$ , и наличие сфалерита в сидеритовых конкрециях на Кожиме (Чумаков, 1948; Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979); вероятно присутствие сфалерита и в подчеремских сидеритовых конкрециях (Юдович, 1974).

Эти и другие особенности толщи, в частности необычные накопления некоторых гидролизатов в золе углей (Юдович, За-круткин, Степанов, 1973; Юдович, 1978а), ясно указывают на то, что толща  $C_1^h$  в значительной части сложена продуктами переотложения кор выветривания. Ряд необычных особенностей кожимского разреза (сочетание таких элементов, как  $Ti$  —  $TR$  —  $V$ , а также и прямые минералогические индикаторы гипербазитового материала в некоторых разрезах), указывают, что в составе субстрата для кор выветривания могли находиться щелочно-ультраосновные комплексы (Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979).

## § 9. Серпуховские и среднекарбонные отложения

Эта толща представлена почти одними карбонатными породами, за исключением некоторых московских разрезов депрессионного типа на Шугоре и Унье (последние очень плохо обнажены). Серпуховские известняки, в меньшей степени доломиты,

Химический состав отложений  $C_1^h$ 

Компо- ненты	Р. Кожим			Район Усть-Вои			
	Ко-13	Н-1	Н-2	Ш-6А	Ш-6Б	Ш-6В	Ю-9
SiO <sub>2</sub>	52.38	47.14	11.80	85.34	47.76	59.50	52.90
TiO <sub>2</sub>	1.92	1.99	1.00	1.23	0.90	2.01	1.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.28	21.64	3.40	0.37	6.87	18.35	5.33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.54	5.98	4.79		12.10	6.88	5.92
FeO	2.30	2.80	34.59	2.33	12.93	0.79	15.17
MnO	0.06	0.04	0.49	сл.	0.10	0.04	0.07
MgO	0.74	1.36	3.08	0.50	1.61	0.75	1.27
CaO	3.59	2.15	7.66	0.12	1.75	0.47	2.14
Na <sub>2</sub> O	0.40	0.60	0.10	0.08	0.08	0.13	0.14
K <sub>2</sub> O	1.71	2.35	0.24	0.09	0.28	1.35	0.32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2.22	2.04	0.60	0.06	0.62	1.14	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.54	10.21	3.84	6.05	4.55	8.15	
CO <sub>2</sub>	1.63	0.50	26.16	0.11	9.43	0.16	(10.87)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.16	1.90	0.01	0.30	0.15	0.13
П. п. п.	S = 1.16	S = 0.65	S = 0.20				15.19
C <sub>орг</sub>	1.51	1.11	0.33	3.84	0.24	0.45	(1.29)
Сумма	100.26	100.83	100.23	101.28	99.59	100.46	99.74

П р и м е ч а н и е. Р. Кожим (Ко) и руч. Нортничаель (Н). Ко-13 - сборная проба,  $n=37$ ; аргиллиты сидеритоносные. Н-1 - сборная проба,  $n=24$ ; аргиллиты сидеритоносные. Н-2 - сборная проба,  $n=29$ ; сидериты конкреционные. Район Усть-Вои (Печорская гряда). Ш-6А - сборная проба,  $n=4$ ; песчаники кварцевые с асфальтом. Ш-6Б - сборная проба,  $n=7$ ; апосидеритовые железняки. Ш-6В - сборная проба,  $n=15$ ; глины пестроцветные. Ю-9 - апосидеритовые железняки.

Компо- ненты	Район Усть-Вои		Р. Подчерем				
	Ю-29 <sup>а</sup>	Ю-36	П-10	П-10А	П-10Б	П-11	ЖР
SiO <sub>2</sub>	50.38	71.66	84.92	24.32	61.18	59.66	11.50
TiO <sub>2</sub>	1.36	0.87	0.70	0.62	1.74	1.35	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.00	6.96	5.44	7.29	18.62	15.13	5.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.48	2.14	1.12	42.54	6.24	9.68	70.50
FeO	16.21	2.21	1.28	4.57	0.63	0.92	0.32
MnO	0.12	0.04	0.02	0.28	0.02	0.02	0.06
MgO	2.51	0.48	0.16	0.62	0.30	0.56	0.03
CaO	1.76	5.91	1.35	0.85	0.42	1.12	0.25
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.17	0.06	0.08	0.09	0.13	0.10
K <sub>2</sub> O	0.36	0.70	0.57	0.54	1.51	1.45	0.09
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	(S=0.13)	(S=0.05)	0.32	2.00	1.54	1.24	9.27
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>			1.87	7.55	7.17	6.73	1.38
CO <sub>2</sub>	(13.08)	(6.66)	1.44	8.25	0.02	0.24	0.04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.08	0.05	0.35	0.18	0.28	1.16
П. п. п.	16.28	8.56	0.08	(17.92)	(10.07)	S=0.07	
Cорг		(0.06)	0.48	0.68		1.70	
Сумма	100.65	99.78	99.98	100.74	99.66	100.77	100.45

П р и м е ч а н и е. Район Усть-Вои (Печорская гряда). Ю-29<sup>а</sup> - апосидеритовые железняки. Ю-36 - песчаник кварцевый каолинизированный. Р. Подчерем. П-10 - сборная проба,  $n = 67$ ; кварцевые песчаники и алевролиты. П-10А - сборная проба,  $n = 23$ ; апосидеритовые железняки, обн. 59Д. П-10Б - сборная проба,  $n = 17$ ; аргиллиты, обн. 59Д „Залаздыбож“. П-11 - сборная проба,  $n = 21$ ; аргиллиты. ЖР - эпигенетическая железная руда из трещин в песчаниках, обн. 79Д.

Т а б л и ц а 9 (продолжение)

Компо- ненты	Р. Илыч		Р. Унья			
	И-12А	И-12В	У-6Б	У-6 <sup>h</sup>	У-6ГК	У-6ГР
SiO <sub>2</sub>	54.60	84.38	83.54	64.72	36.84	6.88
TiO <sub>2</sub>	1.36	0.51	0.72	1.55	0.57	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.29	2.59	5.44	16.60	5.11	0.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.55	0.13	2.28	3.46	42.14	81.94
FeO	2.73	3.05	2.69	1.54	2.50	0.37
MnO	0.02	0.01	0.06	0.01	0.10	0.18
MgO	0.85	0.66	0.25	0.55	0.19	0.20
CaO	1.49	3.09	1.39	1.15	0.41	0.14
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.09	0.09	0.27	0.04	0.02
K <sub>2</sub> O	2.36	0.24	0.42	1.67	0.22	0.24
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.66	0.36	0.32	0.96	1.38	0.74
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8.54	2.46	2.61	6.66	8.86	9.86
CO <sub>2</sub>	0.89	2.79	0.50	0.29	1.67	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.08	0.08	0.05	0.43	0.42
П. п. п.	S = 0.11	4.44	-	S = 0.03	-	-
C <sub>орг</sub>	1.38	(0.44)	0.44	0.09	-	-
Сумма	100.64	100.44	100.96	99.62	100.46	102.08

П р и м е ч а н и е. Р. Илыч. И-12А - сборная проба,  $n = 7$ ; аргиллиты. И-12В - сборная проба,  $n = 11$ ; кварцевые песчаники и алевролиты. Р. Унья. У-6Б - сборная проба,  $n = 11$ ; кварцевые песчаники и алевролиты. У-6<sup>h</sup> - сборная проба,  $n = 13$ ; аргиллиты. У-6ГК - сборная проба,  $n = 6$ ; апосидеритовые железняки. У-6ГР - сборная проба,  $n = 4$ ; эпигенетические железные руды Бердышского месторождения.

дают огромное количество обнажений – больше, чем других стратиграфических подразделений карбона. Напротив, обнажения среднего карбона встречаются гораздо реже. При этом башкирские отложения, обычно бедные фауной, часто очень близки к серпуховским литологически, тогда как московские иногда существенно отличаются от башкирских. Поэтому было бы правильнее делить материал несколько по-иному, образовав выборки серпуховско-башкирскую и московско-верхнекарбовую. Этому, однако, препятствует недостаточная изученность разрезов среднего карбона; кроме того, эти соображения появились уже после окончания работы и не нашли отражения при составлении выборок.

Серпуховский ярус В. А. Чермных (1976 г.) принимает в составе тарусско-стешевского (80–100 м) и протвинского (до 50 м) горизонтов. В них преобладают мелкозернистые и нередко тонко- и микрозернистые известняки, доломиты, а для протвинского горизонта весьма характерны брекчии. Отложения охарактеризованы 60 сборными пробами, отвечающими 797 индивидуальным (табл. 1, 10).

В целом серпуховские толщи выделяются своей высокой чистотой и крайне убогими содержаниями элементов-примесей, за исключением Sr. Это была эпоха регрессии, когда возможные источники питания терригенным материалом находились на значительном удалении. Характерные для тарусско-стешевского горизонта доломиты еще беднее примесями, чем известняки (исключение, возможно, представляют Ba и Mn).

Вместе с этим обнаруживается четкая региональная зависимость геохимической характеристики доломитовых отложений: на Илыче и далее на Унье они отличаются от подчеремских. Особенно сильно это отличие проявлено в разрезах Уньи, где по ряду признаков (необычные накопления Sr, смешанный известково-доломитовый состав пород) можно предполагать седиментационное происхождение доломитовых пород. Здесь особенно сильно проявляется региональное заражение серпуховской толщи хромом, что можно поставить в связь с близким расположением кор выветривания по ультраосновным породам. Это в свою очередь требует существенных коррективов в палеогеографических построениях для данного времени.

Характерная петрохимическая особенность карбонатных пород этого интервала – аномально низкое значение алюмокремневого модуля АМ при достаточно высоком гидролизатном модуле ГМ (0.063 и 0.320 соответственно). Так может получиться только тогда, когда в составе ГМ место глинозема занимает окись железа. Действительно, в нерастворимых остатках этих пород (в особенности хромоносных) нередко фиксируются повышенные содержания железа.

Специфика карбонатных брекчий, типичных для протвинского горизонта, – локальные аномалии по Sr, реже по Ba, а также и заражение Сс, Zn (разрез Лёкиза).

Т а б л и ц а    10  
Химический состав отложений  
C<sub>1</sub>s - C<sub>2</sub>

Компо- ненты	Р. Шугор, Щ-7В	Р. Унья, 2201
SiO <sub>2</sub>	25.04	3.50
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92	1.36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.33	0.35
FeO	0.87	сл.
MnO	0.02	"
MgO	2.22	17.59
CaO	36.58	32.26
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.05
K <sub>2</sub> O	0.58	0.05
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.54	(0.12)
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.14	
CO <sub>2</sub>	29.15	SO <sub>3</sub> =0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.02
П. п. п.	(31.25)	44.51
Сорг	0.36	
Сумма	100,19	99.77

П р и м е ч а н и я. Р. Шугор. Щ-7В - сборная проба,  $n=32$ ; московские отложения разреза „Нижние Ворота“ (в пробу включены только те образцы, в которых содержание н. о.  $\geq 10\%$ ). Р. Унья. 2201 - левый берег Унья против устья р. Горелой, месторождение доломитов „Горелое“. Из материалов Г. Ф. Проскурина и др., 1969 г.

Среднекарбонный интервал разреза выделяется обильными фторопроявлениями (они встречаются и в серпуховских отложениях) и несомненно генетически с ними связанных обогащениях аксессуарным ураном. Здесь также встречаются осадочные брекчии в башкирских, и реже в московских отложениях, и в них тоже отмечаются иногда стронциевые аномалии не очень ясной природы. Наконец, обогащения отдельных горизонтов F и аксессуарного U иногда сочетаются с локальными обогащениями пород рудными элементами: Cu, реже Pb. Как правило, это очень небольшие аномалии, но их стратиформность едва ли вызывает сомнения. Генетическая их природа, скорее всего такая же, как и для аномалий по F.

#### § 10. Верхнекарбонные и ассельские отложения

Среди уральских геологов нет единомыслия в понимании объема верхнего карбона. Часть из них вопреки унифицированной схеме стратиграфии для Русской платформы 1962 г. считает необходимым ассельский ярус включать в состав верхнего карбона. Другие, например В. А. Чермных (1976 г.), подчеркивая обновление фаунистических комплексов в ассельском веке, относят эти отложения к перми. Существуют различные подходы

и к ярусному делению верхнего карбона. Однако для нас эта проблематика мало актуальна, так как выходов верхнего карбона в отличие от ассельских немного, и их ярусное деление далеко не везде известно. В эту же группу мы включили небольшое число сакмарских разрезов.

Все верхнекарбонные отложения представлены известняками, часто с обилием кремней, для оренбургского яруса характерны и гидрактиниоидные известняки. Для ассельских толщ на М. Печоре и Унье типичны рифогенные образования, представленные либо полидетритовыми известняками с очень обильной фауной одиночных кораллов, брахиопод, иногда трилобитов, либо палеоапличиновыми известняками с характерной крустификационной структурой. Общая мощность описываемых здесь отложений составляет около 250–300 м. Они охарактеризованы 37 сборными пробами, отвечающими 399 индивидуальным (табл. 1, 11).

В целом, несмотря на значительную пестроту литологического состава карбонатных толщ, отражающих несколько разные обстановки седиментации, по всем пересечениям улавливаются общие геохимические черты.

Так же как и для предыдущего стратиграфического интервала, для карбонатных пород  $C_3 - P_1$  характерно аномально низкое значение алюмокремневого модуля (0.067) при нормальном значении ГМ (0.350). Причина этого указана выше – повышенная железистость терригенной части пород. Для глинистых пород этого интервала отмечено довольно высокое значение щелочного модуля ШМ (0.680), указывающее на примесь обломочных плагиоклазов, что подтверждается и прямыми методами.

На фоне небольшого количества исключений и неясностей (например, разрез 28ВУ „Писаный камень“) вся толща, в особенности ассельская, характеризуется пониженными против кларка содержаниями  $Str$ . Особенно четко это устанавливается для типичных рифов – карбонатных массивов без заметной слоистости. В слоистых полидетритовых, нередко биоморфных (брахиоподовых, коралловых, мшанковых) известняках  $Str$  почти всегда больше. Особенно бедны  $Str$  доломитизированные рифогенные толщи.

В ассельских и, может быть (менее определенно), в верхнекарбонных толщах постоянно присутствует флюорит, причем это характерно только для южной части изученного региона. Так, на Подчереме, флюорит в обн. 59 „Оселка–Кырта“ не был найден при самых тщательных поисках, несмотря на обилие жильного кальцитового материала, с которым он обычно ассоциирует. На Илыче он появляется, на М. Печоре также фиксируется, а в разрезах Унье местами довольно обиден. Фтороносные горизонты нередко обладают и повышенной ураноносностью, но уровень накоплений фтора и акцессорного урана более низкий, чем в среднем карбоне.

Т а б л и ц а 11

Химический состав отложений  $C_3-P_1\alpha S$ 

Компо- ненты	Р. Подче- рем	Р. Илыч	Р. Лемва	
	П-19	И-17В	Лем-13	Лем-14
SiO <sub>2</sub>	33.98	7.44	62.56	58.26
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.10	0.80	0.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.81	2.33	13.73	17.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.07	0.55	1.91	2.62
FeO	1.31	0.52	2.61	3.95
MnO	0.07	0.12	0.11	0.06
MgO	2.06	1.67	2.27	2.30
CaO	29.09	47.07	3.59	1.32
Na <sub>2</sub> O	0.60	0.35	2.36	2.29
K <sub>2</sub> O	0.79	0.32	2.33	3.38
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.42	0.30	0.68	0.46
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.88	1.17	3.29	4.56
CO <sub>2</sub>	24.18	37.65	2.31	0.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.04	0.22	0.34
П. п. п.	(25.85)		$S=0.05$	
S <sub>орг</sub>	(0.16)	(0.25)	0.80	1.45
Сумма	100.57	99.63	99.85	99.96

П р и м е ч а н и я.  
 Р. Подчерем.  
 П-19 - сборная проба,  $n=15$ ;  
 $P_1\alpha S + s$ , мергели. Р. Илыч.  
 И-17В - сборная проба,  $n=7$ ;  
 $P_1s$ , красные криноидные глинистые известняки. Р. Лемва.  
 Лем-13 - сборная проба,  $n=7$ ;  $C_1-P_1$ , кечельская и яйюсская свиты, полимиктовые песчаники и алевролиты.  
 Лем-14 - сборная проба,  $n=7$ ;  $C_3-P_1$ , кечельская свита, аргиллиты.

Характерно несколько повышенное содержание Mn. Конечно, уровень этих накоплений далеко не достигает, например, того, который присущ депрессионным толщам турне, однако все же заметно обогащение по сравнению, например, с верхневизейскими толщами с близким выходом н.о. Учитывая, что в целом толща, в особенности ассельская, отличается крайне низкой магnezиальностью, можно предположить, что период ее накопления отмечен некоторой гумидизацией климата. Вместе с тем не лишено смысла и предположение о специфической „марганцевой” функции мшанок и гидрактинидов, скелетов которых особенно много в этих толщах.

В верхнекарбонных-ассельских слоях, например на М.Печоре, отмечаются локальные аномалии по рудным элементам, иногда также по Ва. Хотя характер этих аномалий говорит в пользу их эпигенетической природы, однако их в широком смысле „стратиформность” свидетельствует, по-видимому, о местном источнике рудного материала.

Характерно также присутствие двух элементов-индикаторов ультрабазитового материала - хрома и никеля. Иногда (мелко-

водные осадки с железистой глинисто-алевритовой примесью, как в обл. 36В на Илыче) несомненно, что железистые коры выветривания по гипербазитовому субстрату размывались где-то поблизости от области седиментации, но чаще можно говорить об известном влиянии гипербазитового материала (продуктов его выветривания) на толщу в целом. При этом в отличие от мелководных визейских и серпуховских толщ здесь более распространены не обломочные (аксессуарный хромит), а дисперсные (кислоторастворимые) формы хрома. Никель же, как правило, присутствует в кислоторастворимой форме.

## § 11. Терригенные отложения нижней перми

Терригенная толща, заполнившая в перми и триасе Предуральский краевой прогиб, принципиально отличается от подстилающих отложений палеозоя — это о р о г е н н а я ф о р м а ц и я. Если на протяжении всего палеозоя морской бассейн на изученной территории питался терригенным материалом преимущественно с запада (континент Русской платформы) и лишь эпизодически действовали в качестве источников сноса восточные островные поднятия, то в перми и триасе источником сноса были Уральские горы. Вследствие этого по составу пермские терригенные отложения в отличие от существенно кварцевых терригенных толщ ордовика, девона, карбона — типичные граувакки. Терригенная толща перми отчетливо разделяется на нижнюю сероцветную молассу, отвечающую артинскому и кунгурскому ярусам  $P_1$ , и верхнюю молассу, красноцветную, частью соленосную на юге и западе, и сероцветную, угленосную на севере и востоке, отвечающую по возрасту  $P_2$ .

Терригенные отложения перми характеризуются громадными мощностями (до 5–6 км в осевой части Предуральского прогиба) и представлены ритмичным чередованием полимиктовых песчаников, конгломератов, алевролитов, аргиллитов с редкими прослоями седиментационных и конкреционных известняков. Для угленосных разрезов характерно особое обилие карбонатных конкреций. Подробная литологическая характеристика верхней молассы (и отчасти нижней) дана в монографиях по Печорскому бассейну (Македонов, 1965), в книге И.С. Муравьева (1972), в коллективной монографии ГИН АН СССР „Граувакки“ (Шутов и др., 1972) и в книге В.И. Чалышева „Ритмичность флиша и моласс“ (1974).

Отложения нижней перми охарактеризованы 22 сборными пробамы, отвечающими 485 индивидуальным (табл. 1, 12). Характерны сероцветность, нормально-морские условия седиментации, большие мощности, циклический флишиодный характер разреза. Как отмечает И.С. Муравьев (1972, с. 154), в обломочной части пород преобладают кварц, полевые шпаты, а

обломки пород представлены литокластами (кремнисто-глинистые сланцы, микрокварциты) и основными эффузивами. Допускается определенное участие в сложении пород и кислых эффузивов. В составе глинисто-карбонатного цемента почти всегда отмечаются обрывки водорослей и мелкий раковинный детрит, и все признаки в совокупности позволяют трактовать артинские отложения как мелководно-морские. Заметим, однако, что по некоторым признакам (в частности, обилие аммоноидей) отложения разреза Каменный бор (обн. 45ВП) на М. Печоре следует, может быть, относить к более глубоководным. Рисуя палеогеографию артинского века, И.С. Муравьев отмечает, что разрезы Илыча находились ближе к области сноса, чем М. Печоры. Среди галек в конгломератах Аньюдина присутствует заметное количество карбонатных пород, по-видимому, карбона – свидетельство о размыве и доартинских осадочных пород, развитых западнее внутренней зоны Уральской геосинклинальной области.

Артинская и кунгурская толщи имеют ряд специфических геохимических особенностей. Глинистые породы характеризуются высоким медианным значением щелочного модуля ШМ (0,80), указывающим на значительную примесь обломочных плагиоклазов. Песчаные породы повсеместно имеют состав граувакк, причем их средний химический состав характерен для литокластовых полевошпат-кварцевых граувакк и в более редких случаях (обн. 6ВУ, разрез „Светлый родник“) – основных граувакк. Однако первые преобладают, о чем можно судить по умеренной титанности пород, подкрепляемой значениями титанового модуля, которые в общем находятся в пределах нормы для большинства песчаников Русской платформы (0,06–0,08), тогда как, судя по литературе, для основных граувакк характерны значения ТМ выше 0,100.

Во всех разрезах, кроме, может быть, самых нижних слоев артинского яруса (Кирпич-Кырта на Илыче), проявлена высокая карбонатность песчаников. Важно подчеркнуть, что возникновение карбонатных цементов в мощных толщах нижней молассы нашего региона нельзя связывать с поздними катагенетическими процессами. Необходимо заметить, что в других регионах, в частности в осадочном мезозойском чехле молодой Западно-Сибирской платформы, как убедительно показывается в ряде работ (например, Лебедев и др., 1976), происхождение карбонатного цемента связано с процессами катагенеза. Конечно, и в наших мощных, глубоко погружавшихся толщах катагенез несомненно должен был сильно влиять на минеральные парагенезисы, но все же карбонатные цементы были первичными.

В составе цементирующего карбоната по данным нормативных пересчетов преобладает обычно кальцит, но всегда с заметными примесями нормативных  $MgCO_3$ ,  $MnCO_3$  и  $FeCO_3$ .

Помимо высокой карбонатности особенностью песчаных пород являются высокие содержания марганца. Анализ показывает,

Химический состав отложений P<sub>1</sub>

Компо- ненты	P. Кожим							
	Ко-3	Ко-5А	Ко-5Б	Ко-6	Ко-8А	Ко-8Б	Ко-8В	Ко-9
SiO <sub>2</sub>	52.46	57.56	44.02	52.24	54.82	49.00	47.84	52.82
TiO <sub>2</sub>	0.90	0.88	0.55	0.93	0.64	0.64	0.64	1.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.67	10.30	8.00	12.54	9.54	8.58	8.76	13.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.25	4.55	4.01	5.00	4.13	3.63	4.31	4.29
FeO	4.09	3.63	3.16	4.31	3.23	3.30	2.95	3.81
MnO	0.10	0.11	0.20	0.10	0.14	0.19	0.21	0.13
MgO	3.19	3.10	2.54	4.30	2.40	2.45	2.02	5.01
CaO	6.07	5.24	15.96	4.53	8.45	12.02	12.86	3.23
Na <sub>2</sub> O	3.00	4.20	2.83	1.75	4.00	4.00	3.67	1.93
K <sub>2</sub> O	2.03	1.67	1.36	1.70	1.43	1.44	1.43	1.98
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.50	1.24	1.04	1.80	1.32	0.86	1.16	2.58
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.11	3.75	4.32	7.27	3.51	4.01	4.07	6.74
CO <sub>2</sub>	4.14	3.39	11.84	2.92	6.30	9.27	9.74	1.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20	0.17	0.15	0.21	0.17	0.16	0.16	0.21
П. п. п.	S=0.19	S=0.07	S=0.09	S=0.11	S=0.04	S=0.10	S=0.10	S=0.15
C <sub>орг</sub>	0.62	0.30	0.18	0.73	0.23	0.27	0.26	0.70
Сумма	100.60	100.23	100.28	100.63	100.41	99.87	100.23	100.02

П р и м е ч а н и я. P. Кожим. Ко-3 - сборная проба,  $n=65$ ; алевролиты чернореченской (бельковской) свиты. Ко-5А - сборная проба,  $n=24$ ; малокарбонатные песчаники кожимской (талатинской) свиты. Ко-5Б - сборная проба,  $n=9$ ; карбонатные песчаники той же свиты. Ко-6 - сборная проба,  $n=27$ ; алевролиты той же свиты. Ко-8А - сборная проба,  $n=14$ ; малокарбонатные песчаники воркутской серии. Ко-8Б - сборная проба,  $n=11$ ; более карбонатные песчаники. Ко-8В - сборная проба,  $n=6$ ; карбонатные песчаники. Ко-9 - сборная проба,  $n=27$ ; алевролиты.

Т а б л и ц а 12 (продолжение)

Компо- ненты	Р. Шугор				Р. Илыч			
	Ш-12	Щ-12 н.о.	Ш-13	Щ-13 н.о.	И-17Г	И-17Д	И-17Е	И-17Ж
SiO <sub>2</sub>	58,42	70,00	56,16	68,50	52,20	53,46	52,94	42,04
TiO <sub>2</sub>	0,97	0,90	0,97	1,00	0,73	0,86	0,77	0,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,02	12,45	15,45	15,50	10,00	12,30	13,41	7,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	3,05	3,32	1,85	0,96	3,40	2,29	2,18
FeO	3,79		3,42		4,53	4,40	3,99	3,45
MnO	0,14	0,06	0,08	0,04	0,12	0,12	0,09	0,51
MgO	2,54	1,66	3,08	1,40	2,30	2,83	2,48	3,14
CaO	5,26	0,62	3,06	0,52	12,20	7,13	6,85	18,00
Na <sub>2</sub> O	3,37	4,04	2,42	2,62	2,77	3,00	1,80	1,58
K <sub>2</sub> O	1,75	1,98	2,85	2,62	0,73	1,43	2,48	0,90
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3,37		5,05		0,62	0,72	1,36	0,86
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,88		1,48		2,43	4,01	5,37	3,69
CO <sub>2</sub>	3,96		1,96		10,21	5,70	5,08	15,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25		0,27		0,13	0,25	0,22	0,29
П. п. п		6,14		6,22			Σ=0,05	
S <sub>орг</sub>	(0,39)		(0,85)		(0,25)	(0,98)	0,91	
Сумма	99,61	100,90	99,57	100,27	99,93	99,61	100,35	100,53

П р и м е ч а н и е. Р. Шугор. Щ-12 - сборная проба,  $n=78$ ; песчаники, алевролиты. Щ-12 н.о. - нерастворимый остаток, квантометрический анализ. Щ-13 - сборная проба,  $n=24$ ; аргиллиты. Щ-13 н.о. - нерастворимый остаток, квантометрический анализ. Р. Илыч. И-17Г - сборная проба,  $n=14$ ; песчаники разреза „Аньюдин“. И-17Д - сборная проба,  $n=3$ ; алевролиты, тот же разрез. И-17Е - сборная проба,  $n=11$ ; аргиллиты, тот же разрез. И-17Ж - сборная проба,  $n=5$ ; конкреционные мергели, тот же разрез.

Т а б л и ц а 12 (продолжение)

Компо- ненты	Р. Илыч					
	И-18	И-19	И-173	И-17И	И-17К	Сд-6
SiO <sub>2</sub>	64.64	57.88	50.70	52.68	51.48	53.84
TiO <sub>2</sub>	0.57	1.00	0.75	0.72	0.74	1.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.24	16.72	11.36	13.35	13.94	15.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.46	3,33	0.80	1.80	2.37	2.94
FeO	4.05	2.47	4.67	4.42	4.13	3.39
MnO	0.10	0.06	0.21	0.12	0.12	0.06
MgO	2.05	2.26	5.12	4.88	4.64	4.76
CaO	6.07	2.06	8.52	5.36	5.36	3.60
Na <sub>2</sub> O	1.55	1.48	2.70	2.38	1.88	1.98
K <sub>2</sub> O	1.05	3.20	1.34	1.97	2.16	2.42
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.06	1.96	0.88	1.18	1.34	1.76
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.37	5.07	4.05	5.43	6.06	6.09
CO <sub>2</sub>	5.89	0.88	8.77	5.37	4.92	2.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.31	0.18	0.19	0.22	0.21
П. п. п.	S = 0.07	S = сл.	13.47	S = 0.04	S = 0.06	
Сорг	0.20	0.80	(0.15)	0.50	0.60	0.57
Сумма	100,68	99,72	100,05	100,53	100,18	100,35

П р и м е ч а н и е. Р. Илыч. И-18 - сборная проба,  $n=38$ ; песчаники, алевролиты, разрез «Кирпич-Кырта». И-19 - сборная проба,  $n=10$ ; аргиллиты, тот же разрез. И-173 - сборная проба,  $n=16$ ; песчаники разреза «Сарьюдин». И-17И - сборная проба,  $n=13$ ; алевролиты, тот же разрез. И-17К - сборная проба,  $n=13$ ; аргиллиты, тот же разрез. Сд-6 - аргиллит, тот же разрез.

Т а б л и ц а 12 (продолжение)

Компо- ненты	Р. М. Печора							
	ВП-30	ВП-31	ВП-32	45ВП-15	45ВП-17	45ВП-18	45ВП-36	46ВП-16
SiO <sub>2</sub>	54.24	53.66	55.50	57.12	52.94	52.00	56.02	57.36
TiO <sub>2</sub>	0.57	0.64	0.90	0.65	0.99	0.41	1.05	1.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.65	10.40	13.62	10.35	13.73	5.70	14.51	14.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.16	3.06	4.27	2.96	4.18	0.81	4.24	5.33
FeO	4.86	4.45	2.99	3.46	3.02	1.58	2.80	2.11
MnO	0.19	0.19	0.12	0.19	0.10	0.37	0.07	0.06
MgO	2.50	2.58	2.54	2.22	3.14	1.02	3.18	2.67
CaO	10.40	8.45	4.95	7.96	6.19	17.82	3.01	2.07
Na <sub>2</sub> O	2.08	1.84	1.64	1.96	1.39	1.36	1.84	1.84
K <sub>2</sub> O	1.13	1.43	1.75	1.24	2.26	0.92	2.34	2.34
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.64	1.22	1.66	1.17	2.02	0.56	2.18	2.42
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2.75	4.03	5.32	4.52	5.52	2.76	5.96	5.96
CO <sub>2</sub>	9.34	7.39	3.42	5.93	4.06	13.95	1.80	0.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.14	0.23	0.31	0.15	0.18	0.13	0.19	0.18
П. п. п.			S = 0.08					
C <sub>орг</sub>	0.20	(0.70)	0.90	0.28	0.67	0.16	0.85	1.26
Сумма	99.91	99.57	100.22	100.24	100.59	99.60	100.30	100.60

П р и м е ч а н и е. Р. М. Печора. ВП-30 - сборная проба,  $n = 30$ ; песчаники. ВП-31 - сборная проба,  $n = 19$ ; алевриты. ВП-32 - сборная проба,  $n = 40$ ; аргиллиты. Пробы из разреза 45ВП „Каменный бор” и соседнего разреза 46ВП: 45ВП-15, 17 - алевриты; 45ВП-18 - мелкозернистые песчаники; 45ВП-36, 46ВП-16 - аргиллиты алевритистые.

Т а б л и ц а 12 (продолжение)

Компо- ненты	Р. Унья			
	У-12А	У-12Б	У-12В	У-12Г
SiO <sub>2</sub>	54.72	50.28	55.14	35.82
TiO <sub>2</sub>	0.76	0.58	0.93	0.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.16	8.88	13.94	6.62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.35	0.52	3.76	2.68
FeO	3.78	6.18	2.95	4.25
MnO	0.12	0.31	0.10	0.27
MgO	1.98	2.83	2.25	3.03
CaO	7.77	12.01	5.18	21.24
Na <sub>2</sub> O	1.64	1.67	1.84	1.05
K <sub>2</sub> O	1.90	1.10	2.46	0.81
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1.38	0.78	1.46	0.74
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.19	3.07	6.04	3.02
CO <sub>2</sub>	6.27	11.78	3.39	19.28
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20	0.17	0.14	0.28
П. п. п.	(12.56)	(15.00)	11.04	(22.63)
C <sub>орг</sub>	(1.45)	(0.30)	(1.00)	(0.63)
Сумма	100.22	100.16	99.58	99.47

П р и м е ч а н и я. Р. Унья. У-12А - сборная проба,  $n=7$ ; слабоуглистые глинистые алевролиты. У-12Б - сборная проба,  $n=5$ ; песчаники. У-12В - сборная проба,  $n=5$ ; аргиллиты. У-12Г - сборная проба,  $n=16$ ; конкреционные мергели.

что это — карбонатный марганец, или нацело, или в значительной части сконцентрированный в карбонатном цементе. Это обстоятельство позволяет высказать некоторые суждения и о происхождении карбонатности. При сравнении среднего содержания  $MnO$  порядка 0,10% и содержания нормативного карбоната в песчаниках около 10%, карбонатное вещество должно содержать 1%  $MnO$ ! Для объяснения такого высокого содержания есть две возможности.

1) В осадок поступали механические продукты размыва высокомарганцовистых карбонатных пород. В допермском разрезе шельфовой Елецкой зоны таких пород практически не было, если не считать депрессионных разрезов. Поэтому такие содержания (при восточном источнике сноса) могли бы обеспечить только лемвинские карбонатные формации, для которых характерны высокие содержания  $Mn$ .

2) В осадок, может быть, не поступало значительных количеств карбонатной взвеси, и карбонат местный (биогенный) — в основном истертый детрит известняковых водорослей и беспозвоночных. Поскольку трудно понять, отчего этот материал мог содержать так много  $Mn$ , логичнее принять его диагенетическим: источником  $Mn$  является обломочный некарбонатный материал породы, отдающий свой  $Mn$  в диагенезе в поровый флюид, откуда он высаживается в составе карбоната.

Артинские и кунгурские песчаные породы несут обычно повышенные содержания  $V$ , иногда также  $Cr$  и  $Cu$ , хотя уровень этих обогащений чаще всего типичен для граувакк и не является аномальным. Однако в отдельных разрезах — и, как можно думать, даже в определенных горизонтах некоторых разрезов — концентрации ряда этих элементов, в частности хрома, бывают аномальными, что указывает на увеличение роли гипербазитового и базитового источника питания. Может быть, с этим фактором удастся связать и появление в ряде разрезов околочларковых концентраций  $Au$ , для чего необходимы более детальные исследования. Пока что создается впечатление, что содержание  $Au$  грубо коррелируется с основностью породы, характеризующейся фемическим модулем  $FM$ .

Весьма характерны для описываемых отложений карбонатные конкреционные образования, в составе которых обычно преобладает кальцит с подчиненным количеством нормативных магnezияльных и железистых карбонатов. Подробнее эти интересные образования описаны в нашей статье (Кетрис и др., 1972а), здесь отметим лишь характерные для них накопления  $Mn$  и  $P$ . Так, содержания  $Mn$  в таких конкрециях иногда превышают 1%. Интересной особенностью этих образований является пониженное по сравнению с вмещающими породами значение титанового модуля, что можно связывать либо с дифференциальной подвижностью  $Al$  и  $Ti$  в процессах диагенеза, либо с первичными фациальными причинами (формирование существенно карбонатных прослоев в более тиховодных обстановках).

Эти отложения изучались нами в разрезах Кожима, Шугора, Подчерема и Илыча, а также в районе Усть-Вои на Ср. Печоре.

Более детальная характеристика некоторых разрезов дана нами в статьях (Юдович, Степанов, Юдина, 1972; Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979), здесь мы ограничиваемся только сводной характеристикой. Отложения охарактеризованы 11 сборными пробами, отвечающими 286 индивидуальным (табл. 1, 13).

Верхнепермские отложения вместе с триасовыми составляют так называемую верхнюю молассу. Как и отложения нижней молассы, они характеризуются ритмичностью с многократным повторением в разрезе одних и тех же литотипов. Особенно закономерно построены ритмы в угленосных отложениях. Несмотря на большое литологическое разнообразие, вся толща имеет ряд общих геохимических черт.

Как и подстилающие, песчаные породы — типичные граувакки. Однако в их среднем составе происходит определенный сдвиг, который удобнее всего проследить по убыванию значений фемического модуля ФМ, которое может иметь две причины: а) снижение доли железисто-магнезиальных компонентов в составе пород; б) увеличение доли обломочного кварца. Первое отражает убывание влияния обломков основных и ультраосновных пород, а второе может отражать повышение химической зрелости песчаных пород. Как можно разделить эти два фактора? Очевидно, что если величина ФМ контролируется только составом субстрата, то ход изменения ФМ будет одинаковым и для обломочных, и для глинистых пород; если же решающее влияние оказали процессы химического выветривания, то изменение ФМ в песчаных и глинистых породах будет противоположным: например, убывание в первых и возрастание во вторых. На нашем материале мы можем отметить оба эти случая.

Так, в шугорском пересечении по обломочным породам ФМ от  $P_1$  к  $P_2$  снижается: 0.141 → 0.114, а по глинистым, наоборот, возрастает: 0.175 → 0.203. Такой ход изменения ФМ доказывает решающее влияние фактора химического выветривания, т.е. фациально-климатического. Смена морских условий седиментации, характерных для  $P_1$ , лагунно-континентальными с семигумидным (уфимский век) и семиаридными (казанский, частью татарский века) условиями привела к захоронению в осадках более химически зрелых продуктов, в частности каолинита.

В илычском пересечении особое место занимает разрез Кирпич-Кырты, отвечающий самым низам артинского яруса — для него отмечаются самые низкие значения ФМ: 0.017 для песчаников и 0.139 для аргиллитов. Очевидно, на первых этапах пермской седиментации доля железо-магнезиального субстра-

Химический состав отложений P<sub>2</sub>

Компо- ненты	Р. Шугор					Р. Илыч				Р. Ср. Печора			
	Щ-15	Щ-15 н.о.	Щ-16	Щ-17 н.о.	Щ-17	И-17М	И-20	И-21	С <sub>г</sub> -78	74/6а	74/96	ВК-П	ВК-Г
SiO <sub>2</sub>	61.20	72.00	56.36	66.00	54.10	55.46	67.05	55.02	56.62	56.42	57.05	45.6	27.50
TiO <sub>2</sub>	0.74	0.82	0.82	1.00	0.80	0.73	0.50	1.00	0.78	1.06	1.02	1.74	0.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.22	14.80	15.44	17.60	11.73	13.64	8.82	13.73	13.78	17.47	18.03	10.00	15.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.53	2.60	6.95	5.05	1.16	2.64	1.79	5.30	2.75	2.86	4.70	10.00	15.45
FeO	2.67		2.18		4.02	4.49	2.30	2.16	2.72	3.62	4.44	0.42	0.10
MnO	0.24	0.04	0.14	0.06	0.11	0.05	0.18	0.09	0.07	0.04	0.09	0.60	0.42
MgO	1.75	1.30	2.32	1.85	4.91	4.30	1.45	2.42	3.31	2.32	2.82	2.23	3.10
CaO	6.75	0.50	2.56	0.55	7.28	4.11	6.30	5.59	5.99	1.26	1.29	19.60	19.20
Na <sub>2</sub> O	1.54	2.04	1.58	4.36	2.70	1.73	1.29	1.06	2.88	0.20	1.12	0.78	0.60
K <sub>2</sub> O	1.26	1.36	1.84	2.40	1.30	2.24	0.97	1.92	1.34	1.91	2.14	0.96	1.05
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	3.47		6.38		1.14	1.64	1.30	2.42	1.24				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1.24		1.43		3.84	5.72	2.74	5.49	4.68	Σ=0.03			
CO <sub>2</sub>	5.68		1.42		6.72	2.94	4.47	3.47	4.08	0.11			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26		0.28		0.16	0.20	0.30	0.21	0.20	0.12	0.20	0.45	1.60
П. п. п.		4.40		1.44	(10.84)	Σ=0.03			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.21	12.66	8.59	13.50	3.80
Сорг	(0.25)		(0.37)			(0.48)	0.08	(0.12)		(1.29)			
Сумма	99.88	99.86	100.18	100.31	99.97	100.55	99.56	100.04	100.65	99.96	100.49	91.20	88.77

П р и м е ч а н и я. Р. Шугор. Щ-15 - сборная проба, n = 35; песчаники и гравелиты. Щ-15 н.о. - нерастворимый остаток, квантометрический анализ. Щ-16 - сборная проба, n = 29; аргиллиты. Щ-17 н.о. - нерастворимый остаток сборной пробы, n = 15; Щ-17 - сборная проба алевролитов нижнего триаса. Р. Илыч. И-17М - сборная проба, n = 5; аргиллиты. С<sub>г</sub>-78 - песчаник хромоносный, тот же разрез. И-20 - сборная проба, n = 15; песчаники, гравелиты, разрез „Изныр“, татарские отложения. И-21 - сборная проба, n = 11; аргиллиты пестроцветные, тот же разрез.

Т а б л и ц а 13 (продолжение)

Компо- ненты	Воркутское угольное месторождение, шахта 9, пласт $\dot{L}_4$				
	12	23	4	9	18
SiO <sub>2</sub>	54.32	29.64	19.40	31.52	0.86
TiO <sub>2</sub>	1.03	0.66	0.43	0.13	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.16	13.64	6.98	1.11	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	2.67	0.82	17.66	0.35
FeO	2.87	9.84	36.85	4.02	2.73
MnO	0.01	0.15	1.04	0.07	0.05
MgO	1.75	2.55	1.86	1.54	7.16
CaO	0.24	5.11	1.58	11.91	41.68
Na <sub>2</sub> O	0.92	0.41	0.27	0.01	0.01
K <sub>2</sub> O	3.62	0.72	0.68	сл.	сл.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	(10.40)	(12.42)	(3.19)	(6.84)	(2.11)
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	(2.06)	(1.00)	(0.68)	(0.24)	(0.22)
CO <sub>2</sub>	(0.25)	(8.44)	(25.07)	(10.60)	(42.49)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	3.01	0.39	0.84	6.25
S	0.27	2.21	0.12	13.57	0.01
C <sub>орг</sub>	(5.01)	(11.31)	(1.06)	(6.44)	(2.75)
П. п. п.	17.26	36.64	29.71	21.40	45.84
Сумма	99.69	100.99	100.10	100.39	99.04

П р и м е ч а н и я. Р. Ср. Печора. 74/6а - белая пластичная глина (~60% монтмориллонита) из татарских отложений по правому берегу Ср. Печоры. 74/6Г - темная углистая глина, отсюда же. ВК-П - зола угольных включений из песчаников и гравелитов. ВК-Г - зола угольных включений из глин белых и углистых. Воркутское месторождение. 12 - аргиллит из кровли пласта. 23 - прослой углистого аргиллита в пласте с карбонатом и пиритом: ископаемая почва. 4, 9, 18 - минерализованные (конкреционный карбонат + пирит) пни из верхней части пласта  $\dot{L}_4$ ; обр. 9 - сильно пиритизированная периферическая часть одного из пней. Дефициты суммы связаны с занижением п.п.п.

та в области сноса была еще относительно невелика. Выше по разрезу (разрез Аньюдина) ФМ нарастает - 0.149-0.199 для песчаников и 0.165 для аргиллитов и достигает максимума в кунгурских слоях (Сарьюдин) - 0.209-0.211 в песчаных и 0.216 в глинистых породах. В уфимской части этого разреза намечается тенденция к снижению величины ФМ. На Кожиме, между песчано-алевролитовыми породами юнъягинской безугольной и воркутской угленосных толщ наблюдается выраженное различие по величине ФМ - в среднем 0.227 и 0.188 соответственно. Хотя для глинистых пород сделать сопоставления не удается (их слишком мало в юнъягинской части разреза), основным фактором было, по-видимому, изменение состава субстрата в питающей провинции.

Таким образом, между аридным пестроцветным и гумидным сероцветным типами разреза намечается характерное генетическое различие по фемическому модулю: в первых его величина коррелирует больше с фациально-климатическим фактором, во вторых - с составом питающей провинции.

Как и для отложений  $P_1$ , для обломочных пород  $P_2$  характерна высокая карбонатность. В аридных фациях состав нормативных карбонатов в цементе более магниезальный, а в гумидных - более железистый. Как и в отложениях  $P_1$ , повышенная карбонатность песчано-алевролитовых пород сопровождается повышенным содержанием Mn; обычно имеется корреляция между величинами  $CO_2$  и  $MnO$ , что выражает резкое преобладание карбонатного марганца диагенетической природы. В кожимском разрезе отмечено нарастание марганцовистости конкреций, параллельное с повышением угленосности разреза (Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979).

Аридные глинистые породы  $P_2$  плохо сортированы и содержат значительную примесь карбоната. Их особенностью является частое присутствие каолинита и монтмориллонита, тогда как в морской толще нижней молассы глинистые породы имели обычно хлоритово-гидрослюдистый состав.

По совокупности всех данных очевидно участие в аридных толщах  $P_2$  продуктов переотложения кор выветривания. В гумидных угленосных разрезах также могут быть встречены такие горизонты, но здесь более надежным индикатором может быть непосредственно состав золы углей (Юдович, 1978). Несомненный интерес представляют выявленные аномалии по хрому в уфимской части разреза Сарьюдин. Желательно провести более детальное опробование этого разреза, которое, может быть, выявит достаточно мощный хромоносный горизонт.

Несомненно с коровыми продуктами связаны и аномалии по скандию. Пермская толща Приуралья вообще обладает регионально повышенным кларком  $Sc$ , что было показано в работе Е.Н. Борисенко и Л.Ф. Борисенко (1966) на примере Пермского и Оренбургского Приуралья.

Геохимическое описание систематизирует геохимическую информацию по литолого-стратиграфическому признаку, ибо единицами такого описания служат отдельные толщи. Более традиционной формой обобщения данных в геохимии является организация материала по химическим элементам. Оба эти уровня обобщения дополняют друг друга: в геохимическом описании важен региональный аспект, в геохимии отдельных элементов интересны и общие геохимические закономерности.

### § 1. Типизация элементов-примесей

Все исследователи единодушны в том, что химические элементы должны быть разделены на главные или породообразующие с кларками не менее 1% и на элементы-примеси. Однако вопрос о том, как следует более подробно разделять эти последние, несмотря на длительную историю, не получил общепризнанного решения.

Термин «элементы-примеси» является типичным термином свободного пользования и отвечает представлению о концентрациях элементов в горных породах и минералах, не превышающих 1%. Кроме этого, ни к чему не обязывающего термина, различные авторы применяют к элементам термины «редкий», «малый», «следовый», «рассеянный», «акцессорный», «рудный» и т. д.

Согласно Л. В. Таусону (1961), «редким элементом» можно называть такой, который «... не является одним из ведущих конститuentов главных минералов данной минеральной ассоциации». Этот автор выделяет следующие три группы р. э.: а) рассеянные — находятся преимущественно в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах: Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Sc, Ga, Ge, (Tl, V, Ni, Co); б) акцессорные — образуют собственные акцессорные минералы или находятся в них в виде изоморфной примеси: TR, Y, Zr, Hf, Th, Nb, Ta; в) рудные — характеризуются различной формой нахождения: Pb, Zn, Cu, Mo, Cd, Ag, Sn, W, U.

Автор отмечает нестрогость предлагаемой классификации, но подчеркивает ее удобство в практической работе, с чем можно согласиться.

Б. И. Коган (1978) в новейшей монографии „Редкие металлы“ счел необходимым проблеме определения термина „редкий элемент“ посвятить целую обширную главу! Несмотря на остроумную аргументацию, его точка зрения мало согласуется с логикой. Достаточно, например, сказать, что из двух таких щелочноземельных элементов, как стронций и барий, первый, по Когану, — „редкий элемент“, а второй нет. Получается, например, что в карбонатных породах, где стронция всегда в 10–50 раз больше, чем  $Ba$ ,  $Sr$  все равно должен именоваться „редким“! Поэтому мы согласны с А. А. Беусом и С. В. Григоряном (1975), которые отмечают, что термин „редкие элементы“ в его употребительном технологическом толковании „не имеет строго геохимического или количественного смысла и с этой точки зрения не является рациональным“ (с. 10).

Эти авторы разделяют элементы на главные (больше 1%), второстепенные (0,1%) и микроэлементы (меньше 0,1%), с одной стороны, и на пять геохимических групп — с другой (окси-, сульфо-атмо-, гидрофильные и благородные). Дополнительно микроэлементы (кроме гидро-атмофильных) разделены на минералогенные и рассеянные. Такая классификация значительно лучше отвечает запросам геохимической практики, но термин „микроэлементы“ неудобен тем, что он давно уже преокупирован в почвоведении и ботанике.

Взяв за основу принципы классификации Л. В. Таусона (1961), А. А. Беуса и С. В. Григоряна (1975), мы строим классификацию по двум параметрам: кларку (по К. Ведеполу, — для магматических пород верхней части земной коры) и преобладающей форме нахождения элемента в кристаллических породах, составляющих главную массу горных пород земной коры. В рамках такой систематики каждый элемент должен иметь двойное именование, которое отражает и его кларк и форму нахождения. В соответствии с кларками удобно разделить все элементы на две группы: порообразующие и элементы-примеси, проводя границу между ними по содержанию 1 вес.%. Элементы-примеси предлагается разбить на три группы (табл. 14), которые, как показывают многочисленные данные, имеют реальный геологический смысл: малые (кларки от 1 до 0,01%), редкие (кларки от 0,01 до 0,0001%) и ультраредкие (кларки от 0,0001% и ниже). Ряд элементов может оказаться одновременно в двух группах; в этом случае в табл. 14 они в одной из групп показаны в скобках. Например,  $Sr$  может быть отнесен к редким **р а с с е я н н ы м** элементам-сидерофилам, так как обычно замещает  $Fe^{+3}$  в порообразующих минералах. Но в то же время для него очень важна роль аксессуарного носителя —

Типизация элементов-примесей земной коры (содержания даны в г/т)

Распространенность в магматических породах (Wedepohl, 1967) и геохимическая характеристика		Преобладающая форма нахождения в кристаллических породах		
		Акцессорная (акцессорные минералы)	Рассеянная (породообразующие минералы)	Рудная (обычно неструктурные примеси и субмикроскопические минералы)
Малые: 10000-100	литофильные	Ti - 4700, P - 810, Zr - 160	Mn - 690, Ba - 590, Sr - 290, Rb - 120	F - 720, C - 320.
	сульфофильные	-	-	S - 310
	прочие	-	-	Cl - 310
Редкие: 100-1	литофильные	Ce - 75, La - 44, Y - 34 и другие редкоземельные от Pr до Lu Hf - 3	Li - 30, Nb - 20, Ga - 17, Sc - 14, Th - 11, B - 9, (U), Cs - 2.7, Be - 2, Ge - 1.4	Sn - 3, U - 3.5, W - 1.3, Mo - 1, Tl - 1.3.
	сидерофильные	(Cr, V)	V - 95, Cr - 70, Ni - 44, Co - 12	-
	сульфофильные	-	-	Zn - 60, Cu - 30, Pb - 15, As - 1.7, (Tl, Sn)
	прочие	-	N - 20	Br - 2.9, (V, Mo, As)
Ультраредкие: менее 1	сульфофильные	-	-	Bi - 0.2, Sb - 0.2, Cd - 0.1, Se - 0.09, Hg - 0.08, In - 0.07, Re - 0.001, Te - 0.002.
	прочие	-	Tm - 0.3, Ar - 0.04, J - 0.5, (Re), He - 0.003	Ag - 0.06, Pt - 0.005, Rh - 0.001, Au - 0.004, Pd - ? <sub>10</sub> Ru - 0.001, Ra - n · 10 <sup>-10</sup>

хромшпинелида, так что он может быть отнесен и к редким акцессорным элементам-сидерофилам.

Основываясь на данных среднемасштабного геохимического опробования, мы попытались выявить распределение типовых представителей трех основных групп элементов - малых, редких и ультраредких. С помощью количественных методов были изучены следующие элементы-примеси: 1) малые: акцессорные литофильные ( $Ti, P$ ), рассеянные литофильные ( $Mn, Ba, Sr$ ), рудные литофильные ( $F$ ); 2) редкие: рассеянные литофильные ( $U, Th, V$ ), рассеянные сидерофильные ( $Cr, Ni, V$ ), рудные сульфофильные ( $As, Pb$ ); 3) ультраредкие: рудные сульфофильные ( $Sb, Bi$ ), рудные благородные ( $Au$ ).

Данные по  $Bi, V, Pb$  в настоящей работе не приводятся, данные по  $V$  и  $Ni$  частично приведены ниже в § 3 „Хром“. Средние данные, характеризующие сборные пробы, сведены в табл. 15. Анализы же частных проб привести здесь не было возможности.

## § 2. Титан

Распределение  $Ti$  изучалось нами как путем анализа сборных проб, так и анализами частных проб из многочисленных разрезов, в особенности из лучше изученных отложений карбона. При этом мы пользовались анализами следующих типов.

1. Количественные спектральные анализы, где титан определялся вместе с другими элементами группы железа:  $V, Cr, Mn, Ni, Co$ . Эта методика специально была предназначена для анализа карбонатных пород, поэтому сжигание производилось с эталонами на карбонатной основе; следовательно, для терригенных пород анализы могли давать систематическую ошибку (завышение), и поэтому мы ими не пользовались, предпочитая силикатные анализы.

2. Силикатные анализы, выполняемые обычно либо для терригенных, либо для смешанных пород типа мергелей, а также для кремнистых пород.

3. Количественный спектральный анализ на породообразующие элементы - он выполнялся для нерастворимых остатков, которые часто было вообще невозможно проанализировать химически вследствие малого количества вещества для анализа. Анализ выполнялся по методике Е. Л. Берман (1961) и требовал предварительного сильного буферирования пробы.

4. Количественные спектральные анализы нерастворимых остатков на элементы группы железа. Методика та же, что и для карбонатных пород, но серии эталонов готовились на искусственной силикатной основе, содержащей 70%  $SiO_2$  и 30%  $Al_2O_3$ .

Средние содержания элементов-примесей

(верхняя строка - среднее арифметическое, нижняя - среднее медианное.

n - число сборных проб; N - число частных проб, вошедших в сборные.

H.o., Ti, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - в %; остальные элементы - в г/т)

Порода	Воз- раст	n	N	H.o.	Ti	Cr	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	F	U	Th	As	Sb
Формации Елецкой зоны															
Песчаники, алевро- литы	P <sub>2</sub>	3	76	68.7	0.41	140	480	0.22	1400	200	290	1.6	3.0	4.0	-
				71.6	0.44	140	350	0.17	1400	210	290	1.6	3.0	4.0	-
Песчаники, алевроли- ты интин- ской свиты	"	4	58		0.44		240	0.18	1300	250					
					0.38		280	0.17	1300	220					
Аргиллиты	"	3	45	76.8	0.51	72	370	0.23	625	160	240	2.9	3.0	12	14
				77.0	0.49	57	340	0.21	625	170	240	2.9	3.0	12	14
Конкреции	"	1	7	26.0		35	500	0.16	6000	440	110	2.0	сл.	сл.	5.2
Мергели кон- креционные	P <sub>1a-kg</sub>	2	21	47.7	0.21	58	220	0.28	3000	260	260	2.5		22	3.6
Песчаники, алевролиты	"	10	236	71.3	0.44	110	300	0.19	1200	220	240	2.4	3.2	12	5.1
				72.0	0.44	59	240	0.19	1000	210	250	2.3	3.0	11	сл.
Аргиллиты	"	6	103	81.2	0.53	120	310	0.23	700	140	190	2.9	5.0	8.2	"
				82.5	0.55	100	220	0.23	630	140	270	3.2	5.0	8.4	-
Песчаники, алевролиты кожимской свиты	P <sub>1a</sub>	2	36		0.45		330	0.18	1200	320					

Порода	Возраст	n	N	H. o.	Ti	Cr	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	F	U	Th	As	Sb
Формации Елецкой зоны															
Алевриты чернореченской свиты		1	65		0.54		430	0.20	770	230					
Известняки	C <sub>3</sub> -P <sub>4</sub> s-S	25	284	4.6	0.0080	27	31	0.02	92	320	140	2.1	сл.	5.1	-
				3.2	0.0074	20	29	0.02	88	320	100	2.0	-	5.0	-
Известняки красные	"	1	7	9.9	0.060	400	75	0.03	960	280	70	3.4	1.0	сл.	-
Мергели	"	2	20	38.9	0.079	61	66	0.06	320	510	560	1.0	2.8	6.1	4.0
Известняки депрессионной фации	C <sub>3</sub>	2	26	7.0	0.012	18	29	0.04	210	460	80	1.6	1.0		
Мергели депрессионной фации	"	5	50	30.8	0.051	66	45	0.07	260	330	560	2.0	4.9		
				33.0	0.025	70	46	0.09	280	320	170	сл.	2.5		
Известняки	C <sub>1</sub> s-C <sub>2</sub>	37	589	2.5	0.0063	26	29	0.02	40	400	300	2.9	сл.	сл.	сл.
				1.9	0.0057	19	28	0.02	35	360	110	2.1	"	"	-
Доломиты	"	8	105	2.9	0.0052	30	31	0.01	61	180	310	2.5	"	"	-
				2.2	0.0037	20	28	0.01	43	180	310	сл.	"	"	-
Известняки депрессионной фации	C <sub>2</sub> m	8	36	5.5	0.015	33	53	0.05	81	510	420	2.3	"		
				5.8	0.011	29	39	0.05	45	420	330	сл.	-		

Доломиты депрессионной фации	"	1	7	22.0	0.11	50	40	0.07	220	220	300	1.6	1.0	сл.	-
Известняки	C <sub>2</sub> b	3	51	3.2	0.012	41	46	0.07	33	430	1300	9.6	сл.		
				1.5	0.0080	35	32	0.05	40	460	1100	9.6	"		
Известняки	C <sub>1</sub> s	2	21	4.1	0.012	18	30	0.03	40	440	890	сл.	"		
Аргиллиты	C <sub>1</sub> h	1	24		1.16	130	460	0.16	308	240			4.3		
Аргиллиты, сланцы	"	5	73	92.2	0.98	77	280	0.16	150	180	300	3.7	17	11	4.7
				94.6	0.93	81	280	0.14	110	160	230	3.7	17	5.2	6.4
Песчаники, алевриты	"	6	112	95.3	0.39	72	130	0.06	110	60	110	1.8	6.8	8.5	5.0
				96.3	0.39	60	130	0.06	75	69	120	1.7	6.6	сл.	сл.
Сидериты кожимского типа	"	2	34	22.4	0.37	180	87	1.07	2700	200	160	1.4	4.8	6.0	"
Апосидеритовые железняки	"	3	36	73.5	0.50	24	180	0.36	1300	130	480	1.6	5.6	сл.	"
				67.3	0.37	22	110	0.36	830	120	480	сл.	6.7	"	"
Железные руды бердышского типа	"	1	4	95.7	0.030		130	0.48	1400	110		4.5	-	"	-
Известняки	C <sub>1</sub> v	29	432	4.1	0.0099	20	29	0.02	61	550	310	1.2	-	4.0	сл.
				3.9	0.0080	17	28	0.02	55	520	150	сл.	-	сл.	-
Кальциты жильные	"	1	4	3.5	0.0070	10	23	0.01	90	590	70	1.4	-	5.0	
Известняки красные	C <sub>1</sub> v <sub>3</sub> <sup>1</sup>	2	18	2.6	0.092	11	42	0.04	200	450	65	сл.	сл.		
Известняки кремнистые	C <sub>1</sub> v <sub>2</sub>	2	20	25.8	0.032	40	96	0.05	140	540	250	1.7	-	сл.	-

Порода	Возраст	n	N	Н. о.	Ti	Cr	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	F	U	Th	As	Sb
Известняки, мергели	C <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	3	30	42.2 45.8	0.24 0.22	10 10	110 100	0.21 0.05	640 540	510 530					
Известняки	D <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> <sup>t</sup>	10	241	2.0 1.2	0.0062 0.0048	12 11	24 24	0.02 0.01	30 30	230 220	52 50	1.3 Сл.	Сл. 1.0	5.7 Сл.	- -
Доломиты	"	3	42	2.5 2.5	0.0019 0.0019	Сл. "	32 32	0.02 0.01	35 35	140 140	130 130	" "	Сл. "	" "	Сл. "
Известняки депрессионной фации	"	3	69	7.3 6.5	0.0072 0.0070	12 14	36 36	0.06 0.05	250 130	870 1000	140 150	1.3 Сл.	1.0 1.0	" "	- -
Известняки кремнистые депрессионной фации	"	3	46	36.0 36.0	0.10 0.13	36 42	85 84	0.12 0.10	4000 5200	450 520					
Известняки	D <sub>1-2</sub>	3	81	7.9 6.2	0.077 0.030	35 35	47 60	0.05 0.06	170 200	420 190	70 60	1.1 1.0	Сл. "	Сл. "	- -
Известняки депрессионной фации	"	4	41	13.9 9.6	0.017 0.015	13 10	110 88	0.14 0.10	230 230	1200 1300	480 490	1.9 2.1	1.3 1.0	" "	Сл. "
Песчаники	"	1	48	95.5	0.18	73	200	0.07	Сл.	50	140	Сл.	5.7	6.0	-
Доломиты	S <sub>2</sub>	1	6	3.7	0.014	370	29	0.02	160	120	270	3.0	-	Сл.	Сл.
Известняки	"	5	96	4.9 5.1	0.015 0.015	12 12	51 45	0.03 0.02	110 80	310 330	170 170	1.7 1.2	Сл. 1.0	5.4 Сл.	" -
Брекчии известняковые	"	2	35	9.3	0.039	10	76	0.05	150	960	75	1.2	2.2	5.0	-
Глинистые известняки	"	3	84	29.4 25.3	0.17 0.18	180 180	190 110	0.07 0.07	250 310	580 690	260 190	Сл. "	3.0 3.0	7.1 9.0	Сл. "
Аргиллиты	"	1	13	74.5	0.48	75	320	0.25	700	170	300	"	10	Сл.	-
Известняки	S <sub>1</sub>	10	188	4.5 2.6	0.015 0.010	10 Сл.	69 55	0.02 0.01	93 78	300 260	95 50	1.1 Сл.	1.0 Сл.	Сл. "	Сл. -
Доломиты	"	19	357	5.7 1.8	0.010 0.0066	21 10	50 37	0.02 0.01	110 85	110 120	200 150	" "	" "	5.7 Сл.	Сл. -
Доломиты	O <sub>2-3</sub>	1	4	8.0	0.030	32	180	0.08	150	55	340	2.2	"	"	-
Известняки	"	6	166	15.1 11.1	0.083 0.050	52 42	77 76	0.06 0.03	270 200	780 870	350 320	1.5 Сл.	1.2 Сл.	" "	- -
Аргиллиты	"	1	2	71.5	0.62	240	380	0.10	310	50	540	"	"	"	-
Доломиты	O <sub>1-2</sub>	1	4	6.5	-		70	0.01	230	130	110	"	"	6.8	-
Известняки	"	1	11	12.0	0.06		85	0.04	390	420	210	"	"	8.2	-
Мергели	"	4	113	45.9 43.6	0.43 0.43	84 77	210 230	0.09 0.09	830 740	340 330	470 440	1.2 1.1	4.4 4.3	19 Сл.	7.3 -
Сланцы глинистые	"	1	82	75.0	0.60	78	350	0.15	620	150	340	1.6	9.0	7.4	-
Песчаники	"	4	46	83.5 87.3	0.36 0.36	70 70	250 280	0.08 0.08	480 460	75 70	370 380	1.1 Сл.	3.4 3.6	9.3 9.4	5.8 5.1
Формации Лемвинской зоны															
Песчаники	C <sub>2</sub> -P <sub>1</sub>	1	15	76.8	0.48	160	950	0.20	800	140	430	2.6	8.0	30	25
Аргиллиты	"	1	7	81.0	0.54	93	920	0.29	460	80	400	4.2	11	22	11
Кремнистые сланцы, фтаниты	C <sub>1-2</sub>	1	12	89.8	0.45	130	1800	0.13	510	70	860	3.0	8.0	27	25

Порода	Возраст	n	N	Н.о.	Ti	Cr	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	F	U	Th	As	Sb
Формации Лемвинской зоны															
Песчаники	C <sub>1v</sub>	1	19	64.5	0.31	40	590	0.17	1400	250	170	1.2	2.0	5.6	Сл.
Аргиллиты	C <sub>1v</sub>	1	6	70.9	0.37	77	670	0.14	760	160	360	2.1	4.0	Сл.	"
Сланцы кремнистые и глинистые	D <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	3	23	91.0	0.29	62	1000	0.18	550	63	540	1.4	6.5	9.3	-
				90.3	0.27	53	620	0.11	350	70	570	1.4	6.5	6.8	-
Алевролиты	D <sub>3</sub> -C <sub>1t</sub>	1	5	94.9	0.18	55	290	0.15	40	150	700	3.7	10	31	11
Сланцы глинисто-кремнистые	"	1	44	98.5	0.24	46	680	0.32	820	340	730	2.5	4.0	12	-
Фтаниты	D <sub>3</sub>	4	37	80.7	0.12	110	30	0.16	420	30	530	1.1	1.4	18	11
				87.3	0.12	110	30	0.15	430	30	530	1.1	1.3	17	7.9
Известняки пагинской свиты	D <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	2	15	35.5	0.16	70	470	0.12	1900	410	580	2.7	3.0	6.7	-
Сланцы глинистые пагинской свиты	D <sub>2</sub>	1	26	76.0	0.42	88	860	0.16	710	40	460	2.5	12	27	36
Песчаники, алевролиты пагинской свиты	"	1	7	87.2	0.20	120	290	0.48	320	40	590	2.6	5.0	11	-

Известняки тисваизской свиты	"	1	44	6.4	0.04		51	0.13	930	1200	50	1.2	1.0	Сл.	-
Сланцы глиноземистые тисваизской свиты	D <sub>2</sub>	1	10	88.1	0.75	110	350	0.26	1400	250	400	5.5	18	7.8	7.6
Филлиты тисваизской свиты	"	1	12	88.5	0.66	55	290	0.17	480	260	290	2.1	14	10	8.4
Песчаники тисваизской свиты	D <sub>2</sub>	1	5	90.6	0.12	45	59	0.02	560	85	50	1.4	3.0	Сл.	Сл.
Песчаники горевской свиты	"	2	27	73.2	0.12	600	120	0.09	650	310	140	1.9	4.5	"	-
Кальцит с кварцем жильный	"	1	21	16.6	0.07			0.05	560	1100	1100	Сл.	Сл.	"	Сл.
Известняки горевской свиты	D <sub>1-2</sub>	1	6	11.2	0.07	75	62	0.08	770	2200	50			"	-
Сланцы горевской свиты	"	4	111	82.5	0.53	110	320	0.18	440	80	360	1.6	13	"	Сл.
				82.8	0.54	110	280	0.17	470	83	360	1.7	14	"	"
Известняки "петельчатые"	S-D <sub>1</sub>	1	9	25.5	0.084	31	410	0.11	540	510	170	1.4	3.0	5.0	-
Мергели	O <sub>3</sub> <sup>1</sup>	4	44	42.3	0.080	40	250	0.06	1600	1000	330	1.2	2.2	4.5	-
				45.4	0.075	37	320	0.06	1500	780	300	1.2	2.2	4.3	-
Известняки кремнистые	O <sub>2-3</sub>	2	17	43.1	0.057	32	88	0.06	710	380	240	Сл.	1.5	Сл.	Сл.

Т а б л и ц а 15 (продолжение)

Порода	Возраст	n	N	H. o.	Ti	Cr	Ba	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn	Sr	F	U	Th	As	Sb
Формация Лемвинской зоны															
Мергели	Q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	6	45	48,9	0,11	85	320		2100	920	360			6,5	5,9
				49,5	0,12	75	310		1800	880	360			6,5	7,5
Кремнистые сланцы, фтаниты	Q <sub>3</sub> -D	1	10	90,0	0,24	220	530	0,30	75	40	400	1,5	-	Сл.	-
Сланцы глинистые	Q <sub>3</sub> -D <sub>1</sub>	1	15	85,7	0,33	150	740	0,54	240	40	650	5,5	11	7,6	5,8
Сланцы глинистые и кремнистые	Q <sub>3</sub> <sup>1</sup>	3	10	91,3	0,26	66	570	0,07	910	53	830	1,7	2,9	7,1	6,3
				90,0	0,18	58	470	0,07	1000	50	700	2,0	2,2	7,2	6,2
Филлиты	Q <sub>2-3</sub>	1	7	84,2	0,65	96	400	0,08	330	85	560	1,4	8,0	Сл.	-
Сланцы кремнистые и глинистые	Q <sub>2</sub> <sup>2</sup>	4	44	87,5	0,23	72	370	0,10	1000	240	450	Сл.	3,6	Сл.	-
				91,2	0,15	75	400	0,10	710	180	430	"	3,6	"	-
Известняки глинистые	Q <sub>1-2</sub>	2	14	24,0	0,10	26	81	0,07	1000	800	110	1,9	2,5	"	Сл.
Сланцы глинистые	"	2	80	88,6	0,58	110	510	0,10	870	100	320	3,4	7,5	8,1	"
Песчаники, алевролиты	Q <sub>1</sub>	6	46	87,6	0,37	160	530	0,11	620	84	220	1,8	5,2	13	-
				87,0	0,41	190	480	0,11	490	90	200	1,6	5,5	Сл.	-

5. Полуколичественные спектральные анализы. Для пород они использовались лишь в исключительных случаях, ибо дают слишком грубую оценку содержаний, а для нерастворимых остатков — часто, ибо было невозможно для всех н.о. выполнить количественные анализы. При наличии количественного анализа породы — анализа, как правило, с хорошей воспроизводимостью (относительный стандарт случайной ошибки около 15%) — содержание  $Ti$  в н.о. можно получить путем пересчета с породы на н.о. Если этот пересчет согласуется с полуколичественным анализом н.о. хотя бы в пределах 0.5 порядка, то такому пересчету можно верить; в противном случае нужно искать ошибку, которая может иметь различные источники (анализ породы, полуколичественный анализ н.о., выделение н.о., наконец, наложение всех этих ошибок). Всего нами использовано 647 количественных определений  $Ti$  (245 — для сборных и 402 — для индивидуальных проб) и 875 анализов нерастворимых остатков (346 — для сборных проб, в том числе 16 количественных, и 529 — для индивидуальных проб). Полученные данные позволяют отметить ряд эмпирических закономерностей.

Титановый модуль. Для всех основных стратиграфических подразделений палеозойского разреза были вычислены медианные значения титанового модуля  $TM$  по типам пород. Оказалось, практически все они укладываются в интервал 0.050–0.100, что подтверждает характеристику  $TM$  как параметра с малой дисперсией. При этом обнажается региональная специфика нашего разреза — явно повышенные значения  $TM$ . В самом деле, ни один тип пород ни в одном стратиграфическом интервале не показал медианного значения  $TM$ , меньшего, чем 0.050. Но если вспомнить, что 0.050 — это очень надежное среднее значение для глин Русской платформы (Мигдисов, 1963), то становится ясным правильность заключения о регионально повышенном значении  $TM$ . Такая специфика имеет несколько (а не одну) причин, но все они действуют в одном направлении — повышают  $TM$ .

1. Повышенная титанистость материала в источниках питания бассейна седиментации терригенным материалом. Этот фактор ясно просматривается, например, в отложениях ордовика–силура.

2. Влияние процессов корообразования по железистым субстратам, ведущим к преимущественному накоплению  $TiO_2$  по сравнению с  $Al_2O_3$ . Эти процессы отчетливо проступают в глинистых отложениях  $C_1D$ .

3. Влияние неспокойной среды седиментации, что так характерно для нашего региона. Этот фактор проявил себя в большинстве карбонатных пород и в таких отложениях, как дельтовые кварцевые песчаники Войского месторождения точильного камня, где  $TM$  достигает колоссального значения — 3.300!

4. Влияние первично биогенных и диагенетических процессов концентрирования титана. Первые, по-видимому, определили аномальные значения  $TM$  в некоторых кремнистых породах

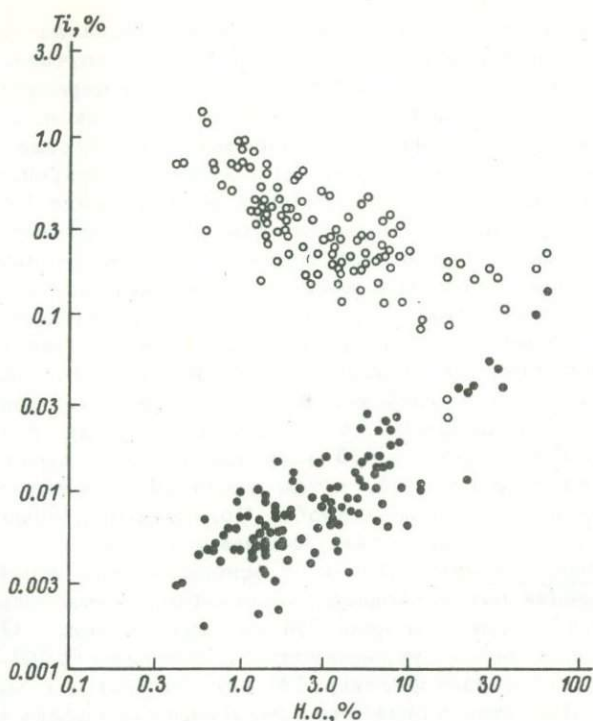


Рис. 7. Содержание  $Ti$  в породах (темные кружки) и пересчет на н.о. (светлые кружки) в зависимости от выхода н.о. Сборные пробы по отложениям карбона. Для пород корреляция положительная, для н.о. отрицательная.

(особенно в кожимском разрезе  $C_1t-D_3$ ), второй выразился в заметном повышении ТМ сидеритовых конкреций (вплоть до значений, равных 0.300).

Титан в карбонатных породах. Как и следовало ожидать, в согласии с литературными данными, по средним содержаниям титана карбонатные породы намного беднее, чем терригенные, что как будто подтверждает общепринятую трактовку титана как исключительно терригенного компонента. Действительно, в большинстве случаев устанавливается, что содержание  $Ti$  связано положительной корреляцией с выходом н.о. Естественное исключение представляют случаи, когда н.о. представлен кремнистым веществом, не содержащим титана. Для отдельных разрезов связь более тесная, чем, например, для целой системы - карбона. При этом пересчет показывает (рис. 7), что чем больше содержание н.о. в породах, тем ниже его титанистость. Еще более расплывается зависимость, если на один график нанести пробы по всему палеозою.

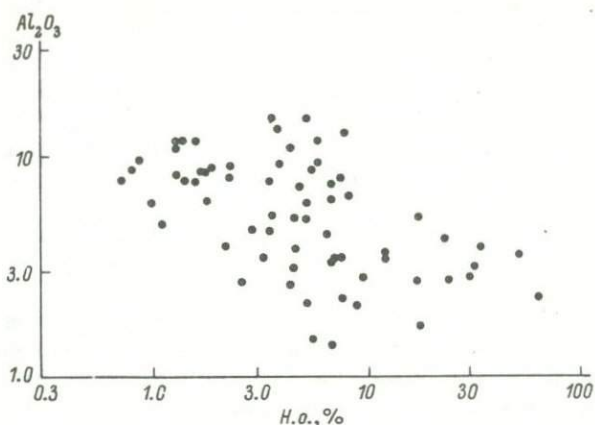


Рис. 8. Содержание глинозема в н.о. в зависимости от выхода н.о. Сборные пробы по отложениям карбона.

Видно, что глиноземистость н.о. имеет тенденцию снижения с увеличением выхода н.о., но поле корреляции сильно размыто.

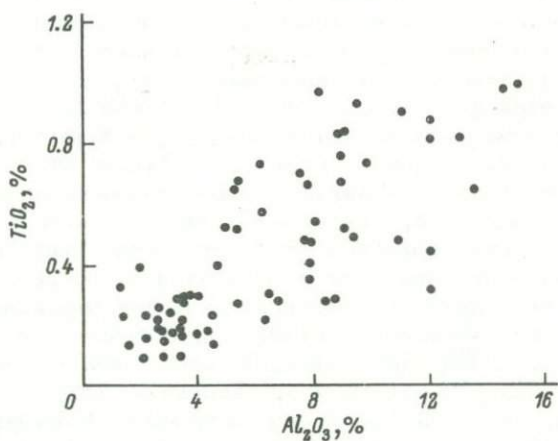


Рис. 9. Соотношение между  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  в н.о. Сборные пробы по отложениям карбона.

Видно, что в чистых карбонатных породах (н.о. менее 5%) связи нет. Она появляется лишь при более высоких содержаниях н.о. и при н.о. более 10% вновь ослабевает.

Таким образом, при несомненной в среднем зависимости содержания  $Ti$  от выхода н.о. корреляция между этими переменными нередко сильно ослаблена. Легко заметить, что сильнее всего связь „н.о. —  $Ti$ “ проявляется при заметных содержаниях н.о., превышающих хотя бы 5%. Напротив, в наиболее чистых карбонатных породах эта связь ослабляется сильнее всего. Вообще говоря, возможны две принципиально различные модели карбонатной породы, позволяющие объяснить наблюдаемую дисперсию содержаний  $Ti$ , причем они не являются взаимоисключающими. Прежде всего рассмотрим самую естественную, напрашивающуюся модель, принимая, что весь титан сосредоточен в нерастворимых остатках. Ясно, что одним из факторов, ответственных за высокое значение остаточной дисперсии, нередко получаемых при расчете уравнений регрессии  $Ti$  на н.о., может быть состав н.о. Действительно, модель линейной однофакторной зависимости „ $Ti$  в породе — выход н.о.“ была бы безупречной, если бы состав н.о. от пробы к пробе оставался бы неизменным. На самом деле, как показывают результаты химических и приближенно-количественных спектральных анализов н.о. на породообразующие компоненты, это не так. Как видно на рис. 8, зависимость между  $Al_2O_3$  и  $Ti$  в н.о. сильно размыта, причем в интервале выходов н.о. 1-3% содержание глинозема колеблется от 3 до 11-12%, в интервале н.о. 3-10% — от 1.5-2 до 15-20%, т.е. еще больше. После 10% н.о. содержание в нем глинозема снижается до 1.5-2-5-6%. Такие сложные зависимости указывают на то, что состав н.о. явно не остается постоянным (рис. 9). Можно допустить, что причиной его изменения является динамический фактор. Самые чистые карбонатные породы могут образоваться либо в наиболее тихих глубоких водах, на максимальном удалении от источника терригенного материала, либо, наоборот, в самых мелководных обстановках, также удаленных от берега, где глинистое вещество интенсивно отмучивается и выносится из осадка. Аналогично породы с наибольшей примесью н.о. могут формироваться либо в наиболее тиховодных депрессионных зонах, служивших ловушками для дисперсной глинистой мути, либо, наоборот, в беспокойной гидродинамической обстановке вблизи от размывающейся суши, континентальной или островной. В нашем регионе вполне могли реализоваться обе эти модели. Например, породы с повышенным выходом глинистого н.о. известны как из разрезов депрессионного типа (Валганды в  $D_1$ , Кузьяма, Кожим в  $C_1^t$ ), так и в разрезах явно мелководных (Патракарием в  $C_1^v$ ). Таким образом, в терминах состава н.о. можно предполагать, что отклонение от линейной зависимости между выходом н.о. и содержанием в породе  $Ti$  может возникнуть как итог меняющихся вкладов в ух форм  $Ti$  — глинистой и обломочной.

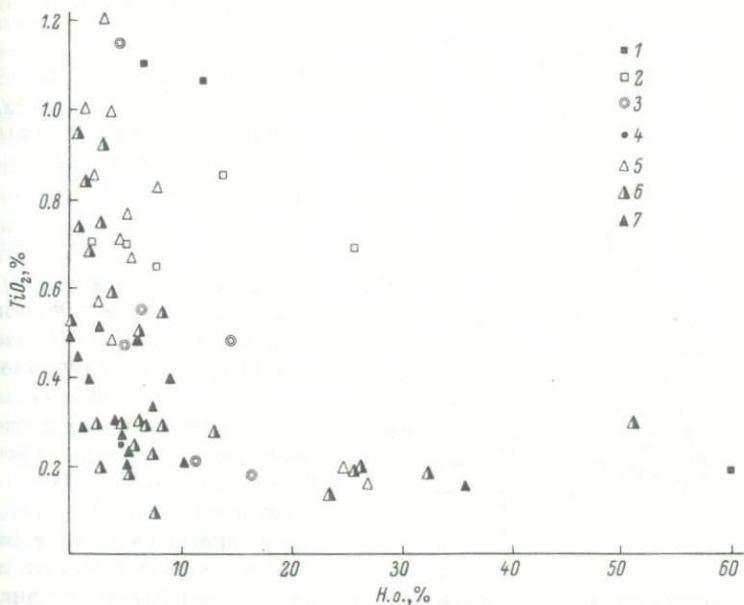


Рис. 10. Соотношение между выходом н.о. и содержанием  $TiO_2$  в н.о.

1 - средний-верхний ордовик, 2 - силур, 3 - нижний-средний девон, 4 - турне, 5 - визе, 6 - серпуховский ярус и средний карбон, 7 - верхний карбон и ассельские слои.

Возможен, однако, совсем иной подход к этому вопросу, если допустить, что некоторая часть  $Ti$  может содержаться в карбонатной матрице. В пользу этого свидетельствуют, во-первых, прямые анализы н.о. на  $Ti$ , не показывающие зависимости от выхода н.о. в интервале 0-10% н.о. (рис. 10), и, во-вторых, наличие свободного члена в уравнениях регрессии „ $Ti = a + b \cdot$  н.о.“ (рис. 11). Об этом же говорит и „несимметричность“ знака свободного члена, значение которого гораздо реже имеет знак минус, чем плюс. Действительно, если бы прямые регрессии всегда шли из нуля, то при случайных колебаниях величины  $a$  можно было бы ожидать, что его знаки плюс и минус встречались бы с близкой частотой. Но это не так, ибо значение свободного члена не равно нулю, а следовательно, в чистой карбонатной матрице есть некоторое количество титана, численно равное значению свободного члена.

Наконец, еще один косвенный довод в пользу присутствия некоторого количества  $Ti$  в „карбонатной форме“ - значения

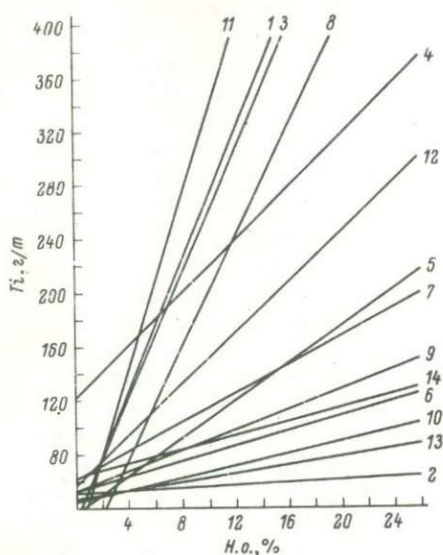


Рис. 11. Прямые регрессии  $Ti$  на н.о.

Отложения: 1-4, 12, 14 - визейские, 5-7 - серпуховские и среднекарбовые, 8-11, 13 - ассельские и сакмарские.

титанового модуля ТМ. Оказывается, в согласии с данными А. А. Мигдисова (1960), средние значения ТМ для карбонатных пород значительно выше, чем для глинистых пород, а нередко выше, чем и для песчаных. Так, по данным анализов как самих пород, так и н.о., по стра-

тиграфическим подразделениям получают следующие средние значения ТМ:

нижний-средний ордовик .....	0.083
средний-верхний ордовик .....	0.091
нижний силур .....	0.083
лудлов .....	0.073
нижний-средний девон .....	0.088
турне-верхний девон .....	0.067
визе .....	0.081
серпуховский ярус и $C_2$ .....	0.084
верхний карбон и ассель .....	0.075

Итак, среднее значение ТМ попадает в интервал 0.07-0.09, причем весьма характерно, что интервалы с заметной долей тиховодных депрессионных отложений ( $D_3-C_1$ ) имеют пониженное значение ТМ. Если динамический фактор не всегда может объяснить повышенное значение ТМ карбонатных пород (в частности, карбонатные толщи Русской платформы, изученные А. А. Мигдисовым, в целом несомненно более тиховодные образования, чем наши), то мы вновь должны задуматься о возможной добавке некоего „карбонатного“ титана, что и завышает ТМ. Во всяком случае, в последние годы уже серьезно обсуждалась возможность присутствия в карбонатных породах несиликатных форм алюминия (Бгатов и др., 1973), этим подчеркивалась возможность далекой миграции  $Al$  в форме комплексов с органическими кислотами. Но для  $Ti$  такое комплексообразование допустить еще легче, чем для  $Al$ ; в частности,

хорошо известно накопление  $Ti$  в углях в форме несомненно связанной с  $ОВ$  (Юдович, 1978).

Титан в терригенных породах. Почти во всех существенно терригенных интервалах палеозойского разреза отмечаются вышкларковые накопления  $Ti$ , но генезис их различен для допермских и пермских отложений. При накоплении допермских осадков снос терригенного материала преобладал с запада — для районов от Шугора до М.Печоры, а также локально с юго-запада — для района Уньи. Это была либо континентальная тиманская суша, либо островные поднятия. Например, в турнейский и визейские века один такой остров находился в районе Печорской гряды. Западный источник сноса характеризовался обилием кварца, который резко преобладает в составе нижнеордовикской, ранне-среднедевонской и нижнекаменноугольной (а также плохо обнаженной франской) терригенных толщ. Среди аксессуарных минералов этих толщ резко преобладают устойчивые — циркон, лейкоксен, турмалин при почти полном отсутствии других. Ясно, что в морской бассейн поступал материал, прошедший интенсивное химическое выветривание. Но такой материал должен иметь повышенную титанистость; это и наблюдается в данных анализов. Повышенные содержания  $TiO_2$  отмечены и в толщах  $O_1-O_2$ , и в отложениях  $D_2$  (глиноземистые пиррофиллит-хлоритоидные сланцы Лемвинской и Малопечорской зон), и в отложениях  $C_1$ . Но если для „угленосной“ толщи  $C_1^n$  парагенетическая связь с корами выветривания почти очевидна, в особенности в богатых каолинитом разрезах Печорской гряды (Юдович, 1974; Юдович, Чермных, Пучков, 1972), для толщи  $D_1-D_2$  такая связь также почти несомненна, о чем свидетельствуют давно известные в этих отложениях оолитовые железные руды (разрезы Овин-Пармы на Шугоре), то доказательство участия продуктов переотложения  $КВ$  для  $ордовика$  (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977) является принципиально новым. Такая трактовка терригенной толщи  $O_1$  и терригенно-карбонатных слоев  $O_1-O_2$  создает научную основу для прогноза бокситоносности этих отложений. Одной из важных предпосылок прогноза является как раз повышенная титанистость ордовикских толщ.

Что касается пермской молассы, то ее обогащение  $Ti$ , выявленное еще в начальной стадии региональных исследований (Юдович, Пучков, Галкин и др., 1973), объясняется участием в ее составе богатых титаном обломков основных и средних эффузивов. Признаки химического выветривания с накоплением  $Ti$  здесь отмечаются редко и лишь в отложениях верхней молассы — пестроцветных отложениях  $P_2$ . При этом морская сероцветная моласса  $P_1$  отличается тем, что глинистые породы мало отличаются по содержаниям  $Ti$  от обломочных, тогда как в допермских терригенных толщах  $Ti$  резко обогащал глинистые породы.

Соображения о формах нахождения  $Ti$  в терригенных и карбонатных породах в общем подтверждаются и другим косвенным способом - путем вычисления по отдельным стратиграфическим интервалам параметра  $Ti/n.o.$ , который может трактоваться как „терригенный титан“. Изучая распределение медианных значений этого параметра по разрезу, можно отметить ряд особенностей.

1. Кривые как для терригенных, так и для карбонатных и кремнистых пород в общем идут параллельно; диапазон медианных значений - от 0.22 до 0.61 с минимумом в кремнистых породах.

2. Максимумы терригенного титана, как и ожидалось, - в интервалах  $D_1-D_2$  и  $C_1$ , т.е. в отложениях максимально гумидных.

3. Ожидаемые минимумы для аридных толщ, однако, оказываются не столь резкими, вследствие вхождения в игру другого фактора - повышенной титанистости пород в источниках сноса (например, в нижнем силуре). Этот фактор с особой резкостью проявлен в пермской молассе, в которой параметр  $Ti/n.o.$  максимален и превышает даже значение для  $C_1V$ .

4. Немалые (против ожидаемых) значения параметра и в ряде карбонатных толщ с очень низким выходом н.о. (тот же нижний силур, например, 0.40), могут объясняться обсужденным выше фактором - завышением параметра вследствие вхождения части  $Ti$  в карбонатное вещество.

Титан в елецких и лемвинских формациях. При сопоставимой литологической характеристике особых различий между формациями не заметно, но если говорить только о специфических именно для Лемвинской зоны кремнистых породах, то все они значительно беднее  $Ti$  по сравнению с любыми терригенными - как елецкими, так и лемвинскими. Следовательно, кремнистое вещество служит разбавителем  $Ti$ . При всем том, однако, имеются случаи удивительно высоких значений титанового модуля (ТМ) именно в кремнистых образованиях, вплоть до таких значений, как 0.500! Впервые на аномалии ТМ в кремнистых породах обратил внимание, по-видимому, Е. Кресман (Cressman, 1962). Он считает возможным связывать это обстоятельство с деятельностью кремневых организмов, поглощавших титан из воды. У нас аномальная титанистость кремней отмечена, например, в ассельском разрезе „Бузгальский камень“, в фаменско-турнейской депрессионной толще на Кожиме. Источником кремнезема для этих кремней были скорее всего губки. Отсутствие аномалий по ТМ в лемвинских силицитах (в подавляющем большинстве случаев - радиоляриевых) подсказывает, что эти организмы не накапливали  $Ti$ . Однако систематическое изучение титанистости кремнистых пород обещает быть очень интересным и диагностичным.

В породах Cr вместе с другими элементами группы железа определяли по линиям, рекомендованным А.Э. Конторовичем и Л.Д. Мининой (1961), в сравнении с фоном. Анализ вели на просыпке с автоматом УСА-5 на спектрографе СТЭ-1. Для анализа карбонатных пород использовали эталоны на искусственной карбонатной основе, что позволяло обойтись без применения буфера. При анализе мергелей и существенно силикатных пород можно практически подавить влияние разного состава проб, смешивая их с буфером (85%  $\text{SiO}_2$  и 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в отношении 1:3). Однако такое разбавление влечет большую потерю в чувствительности. Коэффициент вариации этого анализа составляет около 15%, но поскольку при анализе пород с повышенным содержанием н.о. не исключена некоторая систематическая ошибка, то для надежности принимали его большее значение - 20%.

Кроме анализа пород проводили полуколичественный анализ н.о. путем испарения 30 мг н.о. из канала угольного электрода; спектры фотографировали на приборе ИСП-30. Основа эталонов содержала 70%  $\text{SiO}_2$  и 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т.е. была в среднем более „глинистая“, чем состав реальных н.о. Для контроля содержаний Cr, определенных в н.о., постоянно вели пересчеты „Cr в породе“ - „Cr в н.о.“. В большинстве случаев можно было предполагать, что весь Cr остается в н.о., так что расхождение расчетных и аналитических данных в пределах 0.5 порядка считалось допустимым. Однако получение больших расхождений указывало либо на аналитическую ошибку, либо на присутствие в породах каких-то растворимых в 1.89%-й  $\text{HCl}$  форм хрома.

Всего нами было использовано 839 количественных определений Cr в породах (234 для сборных и 605 - для частных проб) и 859 полуколичественных анализов нерастворимых остатков (330 и 529 для сборных и частных проб соответственно). Поскольку основная часть полученных эмпирических закономерностей была недавно опубликована (Юдович, Кетрис, Мюрохина и др., 1980), то здесь мы ограничимся лишь главными выводами.

На основании проведенного опробования можно заключить, что палеозойские толщи севера Урала обогащены хромом по сравнению с мировыми кларками - как для терригенных, так и для карбонатных пород. На фоне местных средних содержаний хрома, составляющих 100-200 г/т для терригенных и 10-30 г/т для карбонатных пород, зафиксировано большое количество аномалий - в основном в карбонатных и реже в терригенных отложениях. При анализе н.о. аномальных карбонатных проб были зафиксированы содержания Cr, близкие к 1% или даже превосходящие это значение!

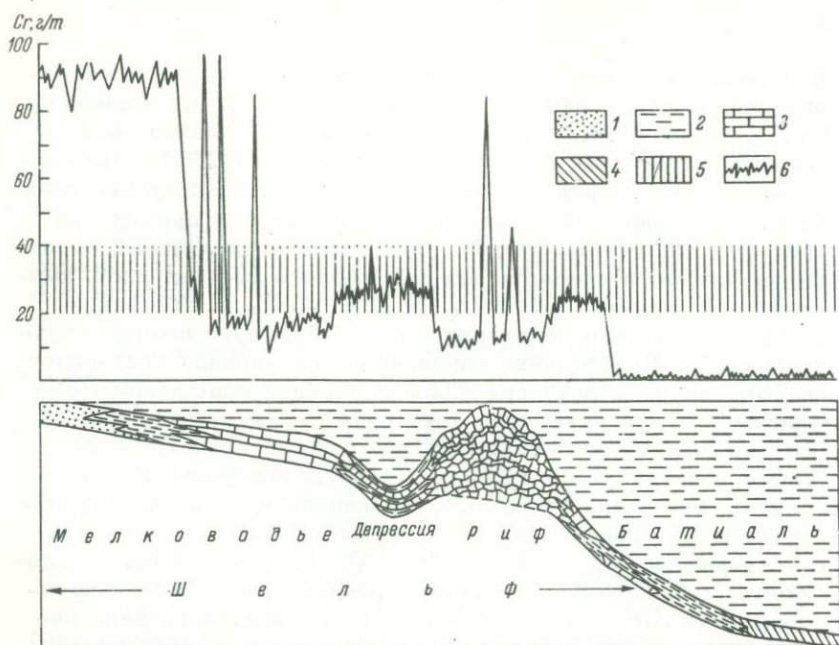


Рис. 12. Распределение хрома на фациальном профиле уральского ограничения Русской платформы в палеозое.

Породы: 1 - песчаные, 2 - глинистые, 3 - карбонатные, 4 - кремнистые; 5 - зона кларковых содержаний Cr в карбонатных породах; 6 - схематическая кривая содержаний хрома.

Как оказалось, аномалии контролируются стратиграфическим, фациальным и литологическим факторами. В стратиграфическом разрезе аномалии характеризуют прежде всего карбонатные толщи регрессивного типа, типичным примером которых являются серпуховские отложения  $S_1$ . На фациальном профиле аномалии четко приурочены к заведомо мелководным толщам, которые формировались в неспокойной гидродинамической обстановке (рис. 12); это детритовые известняки с невысоким выходом н. о., в особенности рифогенные. В региональном плане зараженность карбонатных толщ (пс-видимому, также и терригенных, данные по которым более фрагментарны) нарастает при движении от северных частей региона (рр. Кожим, Шугор, Подчерем) к южным (рр. Илыч, М. Печора, Унья). Это указывает скорее всего на приближение области седиментации к западной суше - источнику Cr в осадках.

Интересные материалы дает сравнение средних содержаний Cr и других элементов группы Fe:Ti, V, Ni. Такое

Среднегеометрические содержания (в г/т) Cr, Ti, V, Ni  
в отложениях карбона

Возраст	Cr	Ti	V	Ni
$C_3 - P_1 \alpha s$	20.0(163)	49.5(162)	13.5(93)	3.9(103)
$C_2$	18.0(145)	39.0(154)	14.0(97)	2.2(99)
$C_1 V + s$	18.3(340)	48.0(337)	15.0(207)	3.3(207)
$D_3 - C_1 t$	15.8(99)	39.5(207)	12.5(89)	1.3(94)

П р и м е ч а н и е. В скобках - число анализов.

сравнение сделано для карбонатных толщ карбона на основании сотен анализов индивидуальных проб (табл. 16).

Как видно из табл. 16, средние содержания элементов группы Fe изменяются не вполне согласованно, что следует связывать с несовпадением их форм нахождения в карбонатных породах - сорбированных, изоморфных и аксессуарных. Больше всего схожи распределения Cr и Ni, что указывает на их общий источник; им являлись скорее всего коры выветривания на гипербазитах. Поразительно высоко также отношение Cr:Ti, составляющее 1:1.5-2.0, тогда как кларковое отношение этих элементов для карбонатных пород составляет всего лишь 1:40. Это одно из косвенных подтверждений сильного "заражения" наших карбонатных толщ хромом.

Данные о формах нахождения Cr (рис. 13-16) показывают, что в чистых карбонатах нет связи между Cr и Ti (рис. 13), следовательно, Cr находится скорее всего в аксессуарной форме и резко накапливается в нерастворимых остатках (рис. 16). При большем содержании н.о. часть Cr входит и в глинистую его составляющую, о чем говорит корреляция Cr-Ti (рис. 14) и Cr-Ni (рис. 15).

Допущение о преобладающем вкладе терригенного хрома даже в карбонатных породах оправдывает расчет по отдельным стратиграфическим интервалам параметра Cr/н.о., который можно трактовать как "терригенный хром". При диапазоне изменений медианного значения этого параметра 8-80 наиболее мощные пики фиксируются в интервалах  $S_1$  и  $C_1 s - C_2$ , т.е. именно там, где обнаружено наибольшее число аномальных содержаний хрома в нерастворимых остатках. При этом карбонатные породы всех интервалов имеют значения параметра Cr/н.о. выше, чем терригенные или кремнистые, а различие это тем большее, чем чище карбонатные породы. Так, для мергелей O и  $D_{1-2}$  и одновозрастных им терригенных и кремнистых пород

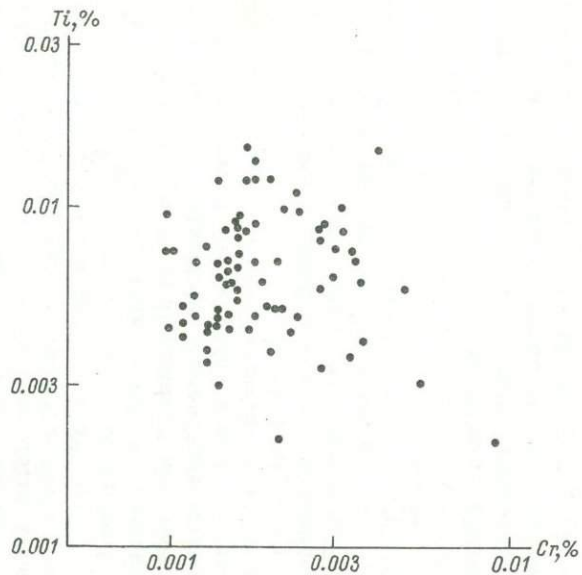


Рис. 13. Соотношение содержаний Cr и Ti в чистых карбонатных породах с выходом н.о. менее 5%. Сборные пробы по отложениям карбона.

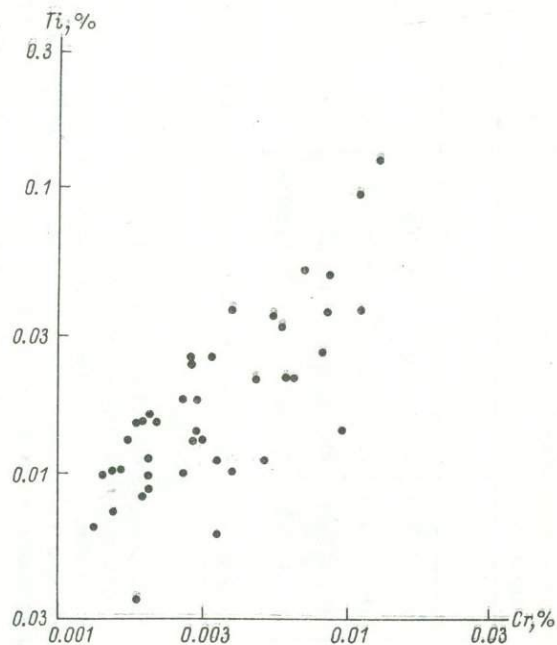


Рис. 14. Корреляция содержаний Cr и Ti в карбонатных породах с выходом н.о. более 5%. Сборные пробы по отложениям карбона.

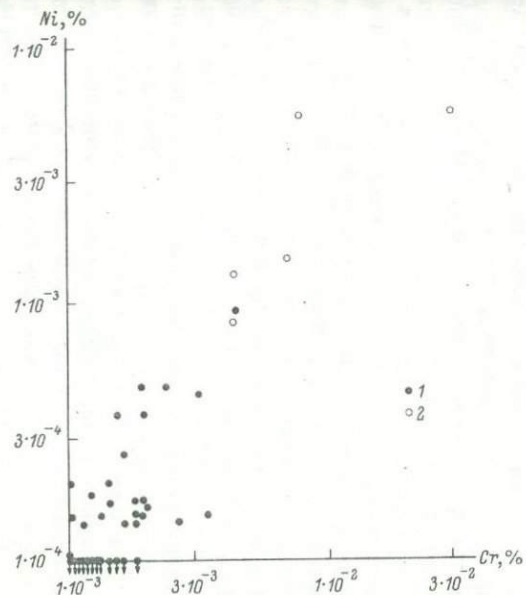


Рис. 15. Соотношение хрома и никеля в отложениях карбона по сборным пробам.

1 - собственно карбонатные породы (н.о. до 30%), 2 - мергели (н.о. более 30%).

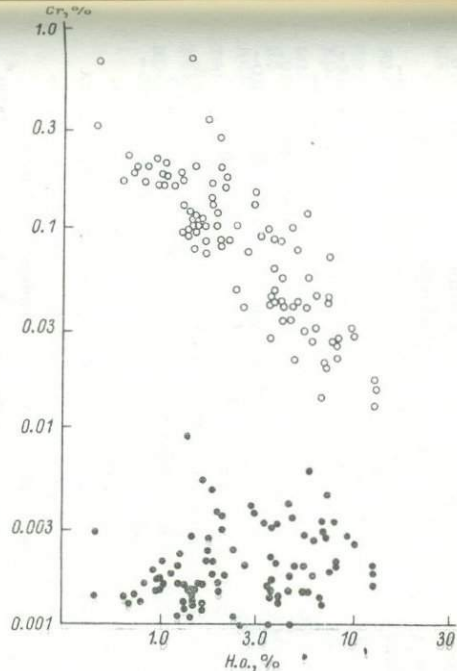


Рис. 16. Содержание хрома в породах (темные кружки) и пересчет на н.о. (светлые кружки) в зависимости от выхода н.о. Сборные пробы по отложениям карбона.

Видно, что чем чище карбонатная порода, тем ее н.о. богаче хромом.

разница очень невелика (13-14 и 11-12 соответственно), а для визейских карбонатов — огромная (50 и 8 соответственно). Существенно, что хомогенные карбонаты (конкреции) имеют низкое значение параметра (менее 10), что и следовало ожидать, ибо здесь не мог проявиться динамический процесс обогащения карбонатного осадка акцессорным хромитом.

В большинстве случаев минералогической формой хрома является хромшпинелид состава алюмохромита, что хорошо согласуется с результатами минералогических работ в нашем регионе. Работами сотрудников ВСЕГЕИ Н.Н. Милюковой, Т.Б. Богрецовою и др. (1962 г.) хромшпинелиды были обнаружены почти во всех протолочках из палеозойских отложений в районе Уньи. Например, в выделяемой ими средней пачке разреза  $O_2$ , что в 5 км ниже устья р. Черной, по двум пробам содержание хромита составило 4.9-46.8% тяжелой фракции, а по двум пробам песчаников верхней пачки — 8.6-2.7%. В эйфельских отложениях так называемой лопьинской свиты, которую впоследствии В.Н. Пучков (1973) отнес к горевской свите лемвинского типа, в пробе песчаников в 2.5 км ниже обнажения „У манзских луков“ содержание хромита в тяжелой фракции 0.6%. В одной из пяти протолочек пашийских песчаников содержание хромита составило 0.6% и в четырех — редкие знаки. В двух протолочках „известняков карбона“ в районе Усть-Бердыша (по-видимому, асельские) также отмечены знаки хромита в тяжелой фракции при выходе ее всего 38.9-70.8 г/м<sup>3</sup> породы; в составе фракции доминируют циркон, ильменит, эпидот, флюорит. В двух протолочках „сланцев карбона“ (по-видимому, толща  $C_1^n$ ) также имеются знаки хромита при выходе тяжелой фракции 32.0-195.0 г/м<sup>3</sup>; преобладают циркон, ильменит, гематит.

Г.Ф. Проскурин и сотрудники (1963 г.), проводившие среднemasштабную геологическую съемку районов Уньи и М. Печоры, по данным 24 протолочек отметили постоянное присутствие хромита в терригенных отложениях тельпосской свиты  $O_1$  — до 35% электромагнитной фракции, в виде зерен хорошей и средней окатанности, реже осколков размером 0.2-0.3 мм. В 6 из 16 протолочек пашийских песчаников они, кроме того, обнаружили знаки оливина и титано-магнетита, что подчеркивает связь хромита с гипербазитовым материалом. И по нашим данным, в отложениях кисуньинской свиты  $O_1$  в тяжелой фракции хромит сопровождается оливином и ромбическим пироксеном.

Позднее Э.С. Щербаков и др. (1971) описали хромшпинелиды в такатинских отложениях из разрезов Шугора и Уньи. Шугорский хромшпинелид они отнесли к герциниту, а уньинский — к алюмохромиту, причем для последнего указываются размеры зерен от 0.1 до 1.5-2 мм. Такая размерность (гравийная!) явно указывает на близкое расположение источников сноса в период такатинской седиментации. Как мы отметили выше, это обстоятельство вообще характерно для района Уньи и не только

в девоне, ибо мощные аномалии  $Cr$  обнаружены нами в ульинских карбонатных породах и в нижнем силуре, и в серпуховском ярусе  $C_1$ .

Несмотря на то что основной формой всего хрома пород является обычно хромшпинелид, для некоторых карбонатных и терригенных толщ (в частности, для тельпосской и уфимской красноцветных толщ) нельзя исключить и присутствие растворимых силикатных форм хрома. Такое заключение можно сделать на основании резких расхождений между „предсказанными“ содержаниями  $Cr$  в нерастворимых остатках, полученными путем пересчета валового  $Cr$  на н.о., и реальными содержаниями, найденными анализом н.о. Эти расхождения намного превышают возможные ошибки анализов.

#### § 4. Барий

Распределение  $Ba$  в палеозойском разрезе изучалось нами на основании 1265 количественных анализов пород (416 сборных и 849 индивидуальных проб), а также 249 количественных анализов н.о. (198 сборных, 151 индивидуальных проб). Несмотря на большой объем проделанной работы, полученные данные менее достоверны, чем бы того хотелось. Причина заключается в недостаточной чувствительности анализа на  $Ba$ , так что содержания в чистых карбонатах часто оказались близки к порогу определения, а также в присутствии микроскопических акцессорных форм  $Ba$ . Уже первые серии количественных спектральных анализов на  $Ba$  некоторых карбонатных пород отличались плохой воспроизводимостью: повторные анализы одной и той же пробы показывали недопустимо сильные расхождения. Не сразу удалось понять, что это — результат неравномерности распределений микроконцентраций  $Ba$  в объеме пробы в том случае, если в породе есть примесь акцессорного барита. Для устранения такой неоднородности требуется гораздо более длительное перемешивание вещества пробы, чем обычно. Полученные данные все же позволили выявить основные эмпирические закономерности распределения  $Ba$ .

Барий в известняках и доломитах. В большинстве разрезов нет какого-либо регулярного различия по  $Ba$  между этими породами. Например, аномалии по  $Ba$  в н.о. из отложений подчеремского верхнего девона равно характерны как для амфиоровых известняков, так и для доломитов. Вообще содержание  $Ba$  в чистых карбонатных породах отвечает обычно некоторому фону на уровне 10–30 г/т и сколько-нибудь заметно не зависит от доломитовости. Например, в мощном карбонатном разрезе карбона, по данным анализов сотен частных проб, среднегеометрические содержания  $Ba$  практически не изменяются (в скобках — число проб):

$D_3 - C_1 t$	(61).....	24 г/т
$C_1 v + s$	(405) .....	23 "
$C_2$	(251).....	22 "
$C_3 - P_1 \alpha s$	(194) .....	23 "

Исключение составляют серпуховские (на Подчереме и Унье) и частично, возможно, окские отложения на Унье (табл. 15), где  $Ва$  довольно явственно нарастает с увеличением доломитовости. Поскольку по ряду других признаков эти отложения можно отнести к фациям водоемов с повышенной соленостью, то некоторое накопление в них  $Ва$  можно считать признаком начальных фаз эвапоритового процесса.

$Ва$  в терригенных породах. В толщах гумидного типа, представителями которых являются отложения  $D_1 - D_2$  и  $C_1$ ,  $Ва$  контрастно распределен между обломочными и глинистыми породами: в последних содержания  $Ва$ , как правило, более высокие. В толщах аридного типа ( $P_2$ ) содержания  $Ва$  в глинистых и обломочных породах выравниваются; в песчаниках иногда может быть больше  $Ва$ , чем в аргиллитах. Кроме того, они в целом богаче  $Ва$ , чем гумидные отложения. Вероятно, в аридных ландшафтах с жесткими сульфатными и карбонатными водами  $Ва$  может переноситься даже во взвеси в виде частичек собственных минералов (барита, витерита), так что он может попадать в алевритовые фракции осадков. В слабоминерализованных гидрокарбонатных водах гумидных ландшафтов  $Ва$  находится в катионной форме и может сорбироваться глинистыми минералами, поэтому здесь  $Ва$  отчетливо обогащает глинистые породы. Такая картина сильно отличается от распределения  $Sr$ , для которого основным носителем в обломочных породах является карбонатная фаза цемента.

По данным табл. 15 отмечаются очень высокие средние содержания  $Ва$  в пермских граувакках шугорского пересечения. Это может быть связано с геохимическим унаследовани ем состава. Действительно, в составе пермских фтанитовых литокластовых граувакк очень много обломков лемвинских кремнисто-глинистых сланцев, которые, как мы это теперь знаем, очень богаты  $Ва$  (Юдович, Пучков, 1980).

$Ва$  в кремнистых породах и кремнях. В кремневых конкрециях, которые встречаются в карбонатных отложениях всех систем (например, их много в отложениях  $C_2$ ), как правило,  $Ва$  нет. Это можно объяснить отсутствием здесь терригенного глинистого носителя  $Ва$ , а карбонатная примесь в конкрециях несет мало  $Ва$ . В то же время резкое обогащение  $Ва$  ряда лемвинских толщ едва ли имеет причинную связь с кремнистостью.

Ва в лемвинских и елецких формациях. Барий является характернейшим элементом лемвинских глубоководных толщ. При сопоставимой литологии содержание Ва в лемвинских отложениях в 10–50 раз выше, чем в одновозрастных елецких. В этом проявляется многозначительное сходство лемвинских отложений с современными океаническими осадками, богатыми Ва (Юдович, Пучков, 1976, 1980). Известно, что Е. Голдберг и Х. Аррениус считали Ва в океанических осадках существенно биогенным, занесенным в осадок в составе мягких тканей фораминифер, способных при жизни аккумулировать Ва. Такой вывод они сделали на основе установленной ими четкой прямой корреляции между бариеносностью осадков и широтной биологической продуктивностью Тихого океана (Goldberg, Arrhenius, 1958). Пока недостаточно данных, чтобы на наших материалах наметить связи Ва с глинистым, карбонатным или кремнистым компонентами лемвинских толщ, ибо основная часть валового Ва в них несомненно находится в форме акцессорного барита. Перспективным может оказаться изучение связей Ва с  $C_{орг}$ .

Ва в карбонатных конкрециях. Имеются разрозненные данные о некотором концентрировании Ва в карбонатных конкрециях. Так, в разрезе  $O_3$  верховьев Илыча в конкреционных породах Ва больше, чем во вмещающих карбонатных песчаниках: 180 и 50 г/т соответственно. В терригенных отложениях  $C_1$  в окисленных сидеритовых конкрециях отмечалось до 350 г/т Ва. В нижнепермских отложениях разреза „Светлый родник“ на Унье конкреционные мергели с выходом н.о. 42.4% несут 250 г/т Ва, а вмещающие песчаники и алевролиты с н.о. 64–82% – 200–310 г/т, так что содержание Ва в конкрециях непропорционально высоко. Если считать Ва некарбонатным, то в них должно быть Ва не более 100 г/т. Также и в конкреционных мергелях разреза  $P_2$  „Изныр“ на Илыче обнаружено до 500 г/т Ва – заметно больше, чем во вмещающих пестроцветных аргиллитах. Можно предположить, что при формировании конкреций тот Ва, который был сорбирован на рассеянном карбонатном веществе, мобилизуется в поровый флюид и вместе с Са накапливается в конкрециях (соосаждается с  $CaCO_3$ ?).

О формах нахождения Ва. Суждения об этих формах основаны как на расчетах, так и на анализе н.о.

Ф о р м а 1 – „растворимый Ва“, переходящий в 1.89%–ю  $HCl$ -вытяжку. Он преобладает в карбонатных породах с выходом н.о. не более 10%, где на его долю приходится 80–95% валового содержания. Как правило, для выборок таких пород не удается заметить корреляции между Ва и выходом н.о. Однако и среди чистых карбонатных пород попадаются породы с очень высокими концентрациями Ва в н.о., явно указывающими на барит. В одних случаях этот нерастворимый Ва обеспечивает

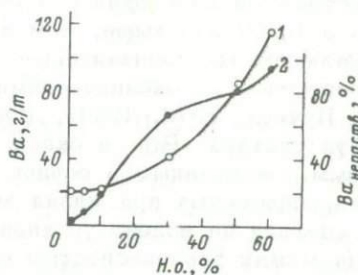
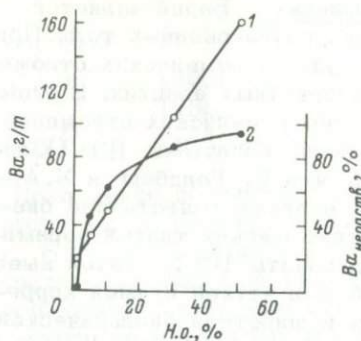


Рис. 17. Модель-1 изменения содержания Ва в н.о. (2) и в породе (1) по мере изменения выхода н.о. Состав н.о. не меняется.

Рис. 18. Модель-2 изменения содержания Ва в н.о. (2) и в породе (1) по мере изменения выхода н.о. Состав н.о. изменяется.

почти весь Ва породы, в других - только часть валового содержания. Но чаще всего н.о. чистых карбонатных пород бедны барием.

Ф о р м а 2 - „нерастворимый Ва“, остающийся в н.о. Теоретически он представляет собой сумму различных форм Ва: изоморфного в составе глинистого вещества или полевых шпатов, сорбированного на глинистом веществе, акцессорного Ва в барите.

На рис. 17, 18 показано изменение содержания „нерастворимого“ Ва в породе на двух теоретических моделях: I - при неизменном составе н.о., II - при меняющемся составе н.о. В обеих моделях доля нерастворимого Ва нарастает с увеличением н.о., но темп этого роста сильно отличается. Конечно, модель II лучше отвечает реальному составу нерастворимых остатков, чем модель I.

Следующие соображения показывают, когда нужно считаться с акцессорным Ва в составе н.о. Средние содержания Ва в наших палеозойских глинистых породах заметно ниже мирового кларка для „сланцев“, равного 580 г/т, и составляют не более 300 г/т. Имея данные о содержаниях  $Al_2O_3$  в н.о. и приняв отношение  $Al_2O_3:SiO_2$  типичным для гидрослюдистых глин, т.е. порядка 1:2, можно вычислить содержание в н.о. нормативного глинистого вещества. Остальное будет приходиться на кварц и незначительную возможную примесь других минералов. Исходя из среднего содержания Ва в глинистом веществе 300 г/т, считая последнее единственным носителем Ва и учитывая, что содержание нормативного гли-

нистого вещества в наших н.о. практически не поднимается выше 30%, можно уверенно допускать, что при содержании Ва в н.о. 200 г/т и выше глинистое вещество не может обеспечить всего Ва. При таких содержаниях в н.о. непременно должен находиться и барит. Содержания Ва 300-500 г/т указывают, что барит является главным носителем Ва в н.о. Такой барит, полученный „на кончике пера“, был в ряде случаев диагностирован при минералогических анализах нерастворимых остатков и доказан несколькими рентгеновскими анализами. Конечно, во всех случаях такую проверку сделать было невозможно, но в этом и нет необходимости.

Трудно сказать, есть ли какая-либо зависимость между двумя формами „нерастворимого“ Ва - рассеянной и акцессорной, но все же в лемвинских карбонатных породах, сильно обогащенных Ва, обычно имеется только кремнистая, а не глинистая примесь; также и в н.о. елецких карбонатов при наличии барита нерастворимый остаток почти нацело кварцевый. Таким образом, акцессорная и сорбирующая форма нерастворимого Ва как будто находятся в антагонизме.

Аномальные содержания Ва. Положительные аномалии по Ва, составляющие 1000 г/т и более, практически всегда связаны с баритовой минерализацией. В ряде случаев они определенно связаны с разломной тектоникой и сопровождаются также аномалиями по Sr, F, рудным элементам. Таковы аномалии во флюоритсодержащих толщах С<sub>2</sub>, и, возможно, в асельских флюоритоносных отложениях на М. Печоре. Однако не для всех аномалий Ва удастся назвать явный контролирующий фактор, и вопрос этот нуждается в доработке. Происхождение эпигенетических аномалий можно связывать с воздействием подогретых минерализованных вод. Известно, что хлоридно-натриевые и в особенности хлоридно-натриево-кальциевые воды несут много Ва. Что касается отрицательных аномалий, т.е. заметно пониженных против фона содержаний Ва, то с ними ясности нет никакой - отчасти по объективным причинам, отчасти потому, что содержания Ва на уровне 10-15 г/т близки к порогу чувствительности примененного метода количественного спектрального анализа.

## § 5. Фосфор

Хотя большинство определений Р относится к сборным пробам, мы располагали также данными силикатных анализов нескольких десятков частных проб, а также несколькими десятками определений Р в породах ордовика и силура. Большинство анализов сделано химическим колориметрическим методом, реальное разрешение которого едва ли выше 0.005%, хотя формально с градуировочного графика могут быть сняты любые

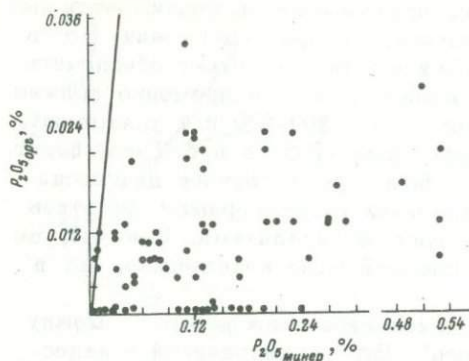


Рис. 19. Соотношение форм фосфора по сборным пробам.

Линия - соотношение 1:1.

значения в тысячных долях процента  $P_2O_5$ . Поэтому мы считали целесообразным округлять все результаты до 5 в третьем знаке (например,  $0.042=0.040$ , а  $0.053=$

$0.055\%$   $P_2O_5$ ). Кроме того, ряд анализов частных проб сделали с применением сильноточной дуги, дающей чувствительность около  $0.001\%$  по  $P$ ; эти результаты в таблицах даны в пересчете на  $P_2O_5$ . Всего нами использовано 665 количественных определений фосфора (324 - для сборных и 341 - для индивидуальных проб).

Как известно, при химическом определении  $P$  породу разлагают в  $HF$  и  $HNO_3$ . Вследствие того, что фосфат  $Ca$  растворим в азотной кислоте, можно попытаться определить долю нерастворимого  $P$ , которую трактовать как  $P_{орг}$ , поскольку присутствие других форм  $P$  (например, силикатной) маловероятно. Такое селективное определение - вначале в  $HNO_3$  и затем при помощи  $HF$  в н.о. - было выполнено в ряде наших сборных проб Э.Г. Бабушкиной. На рис. 19 показано содержание форм  $P$  в некоторых терригенных и кремнистых породах, а также в нескольких карбонатных. В общем отмечается преобладание минерального  $P$ ; вклад  $P_{орг}$  становится ощутимым только в породах с заметной карбонатной примесью. В терригенных отложениях есть грубая положительная корреляция между  $P_2O_5$  и  $C_{орг}$ , если ограничиваться небольшими сериями проб, одновозрастных и однофациальных. Так, для отложений  $C_1$  отмечаются более высокие содержания  $P_2O_5$  в аргиллитах, чем в алевролитах, и таким же образом распределен  $C_{орг}$ . Кварцевые песчаники с эпигенетическим нефтяным битумом из этой закономерности, естественно, выпадают. Эта же тенденция отмечается и для терригенных отложений  $D_1-D_2$ ,  $P_1-P_2$ , но все же нередко породы, более бедные  $C_{орг}$ , оказываются богаче  $P_2O_5$  и наоборот. Что касается „органического“  $P$ , то его доля колеблется от исчезающе малой в большинстве кварцевых песчаников и в ряде кремнистых пород и пермских граувак (пробы У-12А, Б) до 30-40%, причем закономерность уловить трудно. Можно отметить, что в породах с повышенным содержанием валового  $P$  ( $P_2O_5 > 0.1\%$ ) значение процентной доли  $P_2O_5_{орг}$  обычно минимальное. Таковы, например, конкреционные породы (У-6ГК), бурые железняки

(У-6ГР), пробы по лемвинским отложениям (Лем-2, 3, 5) и др. Не заметно также и корреляции между процентной долей  $P_2O_5_{орг}$  и содержаниями  $C_{орг}$ . По-видимому, „минерализация“ Р в осадке протекала существенно по-иному, чем минерализация С, хотя грубая корреляция этих компонентов прослеживается часто.

Методические трудности (необходимость манипулировать с очень малым количеством н.о.) не позволили проделать аналогичных определений форм Р в чистых карбонатных породах. Для единичных проб таких пород выполнены определения валовой  $P_2O_5$  и  $P_2O_5_{орг}$ , растворимой в 1.89%-й НСl. Но даже эти единичные определения (группа точек в крайней левой части рис. 19) показали существенное отличие карбонатных пород от терригенных: в них доля  $P_2O_5_{орг}$  оказалась гораздо более высокой. Если учесть низкое содержание  $C_{орг}$  в этих породах (0.01-0.04%), то можно заключить, что в чистых карбонатах „органический“ Р сохраняется гораздо лучше, чем в терригенных осадках. Это служит косвенным подтверждением идеи А.Б. Ронова о том, что в карбонатных породах Р в основном органогенный (Ронов, Корзина, 1960).

Итак, в терригенных и кремнистых породах резко преобладает кислоторастворимая минеральная форма Р (фосфат Са), а в карбонатных породах повышена доля нерастворимого, скорее всего „органического“ фосфора; в первых она составляет первые проценты, редко достигая 30%, во вторых - в среднем половину валового фосфора.

Имеются еще две общие эмпирические закономерности, прослеженные во всех интервалах палеозойского разреза: а) корреляция  $P_2O_5$  с выходом н.о. в карбонатных породах и б) диагенетическая концентрация Р в карбонатных конкрециях или в существенно карбонатных пластах, заключенных в терригенных или терригенно-карбонатных отложениях. Последнее явление часто сильно искажает корреляционную связь Р с н.о. вследствие постседиментационного перераспределения Р из более глинистых пород в более карбонатные.

Выявляется также резкое обогащение Р Лемвинского комплекса палеозойских отложений. Кремнистые породы, сланцы, глинистые известняки Лемвинской зоны в несколько раз, а нередко и на целый порядок богаче фосфором, чем однообразные елецкие толщи. Это обогащение - одно из самых характерных для Лемвинской зоны (Юдович, Пучков, 1976). Оно может быть обусловлено глубоководной природой отложений - накоплением биогенного Р на фоне замедленной седиментации. Последнее, как известно, устанавливается для абиссальных отложений современных океанов. Поэтому нельзя считать случайным, что и проявления фосфоритов в палеозое известны именно в лемвинских толщах - это согласуется с повышенным кларком Р. Однако для целей поиска фосфоритов мощные лемвинские разрезы опробованы еще недостаточно, так что вероятность

находки новых фосфатопоявлений остается высокой. Менее определено, но можно говорить и о концентрации Р в депрессионных шельфовых отложениях терригенно-карбонатного типа, которые богаче фосфором в сравнении с одновозрастными мелководными отложениями, хотя эта разница не такая резкая, как у Mn. Очень возможно, что Р обогащает только отдельные части депрессионных колонок, может быть, самые их низы, отвечающие фазе некомпенсации. При последующей быстрой компенсированной седиментации биогенный Р должен был сильно разбавляться терригенным материалом и едва ли мог сконцентрироваться в осадке.

Определенно прослеживаются также вышекларковые накопления Р в отложениях терригенного нижнего карбона. Наиболее вероятная причина этого — повышенный вклад в составе этой формации продуктов перестроения кор выветривания на близлежащих поднятиях (Тиман, гряда Чернышева и, возможно, другие), размывавшихся в начале визейского века. В таких продуктах Р содержится, по-видимому, в сорбированном виде на гидроокислах Fe.

Наконец, на примере пермской молассы, заполняющей Предуральский прогиб, можно отметить явление геохимического унаследования — приобретение осадочной толщей геохимической специфики более древних толщ, ибо повышенные содержания Р (наряду с Mn и Ba) в граувакках P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> проще всего объяснить вкладом обломков пород богатых фосфором лемвинских черносланцевых толщ.

## § 6. Марганец

В породах Mn вместе с другими элементами группы Fe определяли методом количественного спектрального анализа по линиям, рекомендованным А. Э. Конторовичем и Л. Д. Мининой (1961); анализ вели на просыпке с автоматом УСА-5 на спектрографе СТЭ-1. При анализе карбонатных пород использовали эталоны на искусственной карбонатной основе. Коэффициент вариации метода составляет около 15%. Кроме того, для всех проб терригенных пород имелись данные силикатного анализа. При анализе н.о. использовали полуколичественный спектральный метод; эталоны содержали 70% SiO<sub>2</sub> и 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В некоторых н.о. сборных проб сделали также приближенно-количественные анализы по методике Е. Л. Берман (1961), которые, однако, ограничены чувствительностью 0.01%. Такую же чувствительность имеют и колориметрические определения Mn. Чувствительность количественных спектральных анализов удалось довести до 0.001%, используя в качестве основы для эталонов особо чистый карбонат Ca.

Важно, что для контроля анализа валовой породы почти всегда можно было использовать определения  $Mn$  в 1.89%-й  $HCl$ -вытяжке, т.е. определения  $MnO$  в карбонатном анализе. Дело в том, что доля нерастворимого  $Mn$  в составе н.о. большинства пород пренебрежимо мала, так что  $Mn$  в вытяжке практически нацело отвечает валовому  $Mn$ . При удовлетворительной сходимости контрольных анализов, выполненных разными методами или одним методом, но в разное время, в частности - на разных партиях фотопластинок, брали среднее. Лишь в случаях низких содержаний  $Mn$ , не достигающих 50-100 г/т, можно было доверять только данным количественного спектрального анализа, но не колориметрического.

Всего нами использовано 746 химических определений  $MnO$  (358 для сборных и 388 для индивидуальных проб), 1438 количественных спектральных анализов (420 - для сборных и 1018 - для индивидуальных проб) и 56 количественных определений  $Mn$  в н.о. Кроме того, все н.о. всегда проходили и полуколичественный анализ методом испарения из кратера. Полученные данные позволяют отметить ряд эмпирических закономерностей распределения  $Mn$ .

Климатический контроль средних содержаний  $Mn$ . Установленный А.Б. Роновым и А.И. Ермишкиной (1959), он полностью подтверждается и на нашем материале, по крайней мере для платформенных формаций елецкого комплекса палеозоя. В частности, удивительная бедность  $Mn$  аридных карбонатных толщ отлично иллюстрируется среднегеометрическими содержаниями  $Mn$  для карбона, выведенными на основании сотен анализов частных проб (в скобках - число анализов):

$D_3 - C_1 t$	(215)	.....	39 г/т
$C_1 v + s$	(370)	.....	37 "
$C_2$	(304)	.....	43 "
$C_3 - P_1 \alpha s$	(215)	.....	50 "

При этом доля аномальных (в данном случае - 70 г/т и выше) содержаний  $Mn$  составляет снизу вверх по интервалам разреза 20, 9, 8, и 21% соответственно. В фаменско-турнейских отложениях аномалии связаны исключительно с разрезами депрессионного типа, в  $C_2 - C_3$ , может быть, и со специфической "марганцевой функцией" обильных здесь колониальных организмов (мшанок и гидрактиноидов), а в  $P_1 \alpha s$ , может быть, и с некоторой гумидизацией климата. В то же время все карбонатные и терригенные толщи с повышенными содержаниями  $Mn$  - гумидные. Интересно, что они все и трансгрессивные, так что можно на нашем материале вслед за И.М. Беспаловым (1975) отметить примечательную согласованность развертывания крупных трансгрессий и гумидизации климата. Таковы, например, толщи  $O_2$  и  $D_2$ .

Марганец в известняках и доломитах. Имеется два типа распределения Mn между известняками и доломитами. Наиболее распространенный тип — когда известняки богаче ассоциирующих с ними доломитов, так что разница между ними — достаточно заметная, осложняется только разными содержаниями н.о., с которым Mn часто коррелирует. Таково, например, распределение Mn в шугорском разрезе Гердкюрта (Кетрис, Грешных, 1972). Значительно реже отмечалось обогащение Mn доломитов по сравнению с известняками; оно отмечено в уньинских разрезах силура, может быть, также и в серпуховских и среднекарбонных слоях. Доломиты  $D_1$ — $D_2$  на Шугоре, хотя их и не с чем сравнивать (так как известняков в этих отложениях нет), также выделяются накоплением Mn. Все эти данные позволяют предположить, что доломиты, бедные Mn, — вторичные, седиментационно-диагенетические, сформированные по первоначально известковому осадку, а доломиты, более богатые Mn, — лагунные, седиментационные и образовались в условиях повышенной солености воды. Накопление таких осадков могло сопровождаться восстановлением  $Mn^{+4}$  до  $Mn^{+2}$  в застойных водах. Действительно, факты накопления Mn в эвапоритовых карбонатных породах известны; например, обогащение цехштейновых доломитов Mn К. Ведыполь (Wedepohl, 1970) трактуется именно таким образом.

Марганец в елецких и лемвинских формациях. Лемвинские карбонатные толщи резко обогащены Mn по сравнению с однообразными елецкими. Такое сравнение наиболее показательное для девонских отложений. В то время как в разрезах  $D_3$  на Подчереме, М. Печоре, Унье содержания Mn часто не достигают даже 30 г/т, синхронные им толщи колокольненской формации района В. Лемвы несут до 1% Mn, а в среднем богаче Mn почти на два порядка. Та же картина наблюдается и при сравнении ниже-среднедевонских толщ — например, рифогенных образований (разрезы Лога Иорданского) и «петельчатых» известняков харотской формации. Многие лемвинские терригенные и кремнистые породы также богаты Mn, но и этот Mn следует связывать с карбонатным веществом; таковы, например, обогащения Mn верхнедевонских яшмоидов на Пай-Хое, которые являются карбонатно-кремнистыми породами (Юдович, Кетрис, 1981).

Накопление Mn в лемвинских толщах во многом напоминает накопление Mn в современных океанических осадках.

Марганец в депрессионных фациях. Наиболее резко обогащение Mn депрессионных отложений проявлено в верхнедевонских-турнейских отложениях Кожима, Подчерема, Тименки и Ср. Печоры. Еще в 1944 г. А. А. Чернов обратил внимание на специфичность этих разрезов, которые он по ряду признаков считал похожими на известную доманиковую фацию. Впоследствии Н. В. Калашников (1967) на основе палеоэкологического

анализа заключил, что эти терригенно-карбонатные толщи накопились в депрессии на шельфе („пагуна“), при восстановительной обстановке в осадке. Впервые обогащение этих отложений Mn было обнаружено при изучении подчеремского разреза „Кузьяма“ (Юдович, 19726). Помимо такого сильного „заражения“, в других депрессионных разрезах отмечаются лишь отдельные аномалии по Mn, при невысоком в среднем содержании Mn. Таковы аномалии во флишвидном разрезе D<sub>1</sub> „Валганды“ на Ильче (обн. 113, 114 В), в ритмичных кремнисто-известковых отложениях „Кушковатка“ на М. Печоре (обн. 66ВП), в терригенно-кремнисто-карбонатных слоях верхнемосковской и верхнекаменноугольной частей разреза „Нижние ворота“ на Шугоре, в похжей толще разреза 67 на Унье, иногда в сакмарских мергелях на Подчереме. Можно думать, что такое распределение Mn отражает лишь периодическое (а не постоянное) существование застойного режима придонных вод, способствовавшего накоплению Mn в осадке, что в свою очередь могло коррелировать с глубиной депрессий.<sup>1</sup>

Марганец в красных известняках. Накопления Mn, даже по сборной пробе достигающие 1000 г/т, отмечены в красных известняках двух горизонтов: михайловского на Подчереме и ассельского на Ильче. Очевидной причиной накопления Mn является присутствие окисных частичек Fe и Mn, попавших в

<sup>1</sup> Возможно, однако, и другое истолкование особого обогащения Mn именно верхнедевонско-турнейского интервала разреза. Дело в том, что оно протягивается и в Лемвинскую зону: именно к этому интервалу приурочены на Пай-Хое марганцевые руды, по всей вероятности, вулканогенно-осадочного типа. Известно, что и на платформе (Тиман) эпоха D<sub>3</sub> отмечена мощным базальтовым вулканизмом. Таким образом, намечается определенная марганцеворудная эпоха, где обогащение Mn имеет „сквозной“ характер безотносительно к формационной принадлежности толщ. Но тогда отчего обогащение Mn проявилось только в депрессионных фациях Елецкой зоны и совершенно незаметно в мелководных? Причина могла состоять в том, что депрессии на шельфе были гидродинамическими ловушками для Mn - взвеси не только терригенной, но и талассогенной, поступавшей со стороны геосинклинального моря, где эта взвесь могла образоваться при окислении эксгалятивных Fe и Mn, поступавших в бассейн при подводном вулканизме. Такой процесс, как известно, идет в настоящее время на Восточно-Тихоокеанском поднятии. Итак, на фациально-обусловленное накопление Mn в депрессиях могла наложиться усиленная подача Mn именно в интервале D<sub>3</sub>-C<sub>1</sub>. Эти соображения (появившиеся уже после завершения работы) лишний раз демонстрируют многофакторность изучаемых геохимических систем и связанные с этим трудности интерпретации.

осадок в условиях крайнего мелководья. Для михайловского времени, согласно реконструкции В. И. Есевой (1957 г.) и Н. В. Калашникова (1967), были характерны участки сильного обмеления морского дна, образование островов и даже формирование на них карста с красноцветными образованиями типа *terra rossa*. Действительно, в красных известняках попадаются линзы красных глин, несущих повышенные содержания  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Можно заключить, что накопление в карбонатных осадках Mn совместно с Fe было связано с размытием латеритных кор выветривания на расположенной рядом суше (рис. 20).<sup>1</sup>

Марганец в елецких терригенных отложениях. В терригенном разрезе палеозоя по содержаниям Mn наиболее контрастны две толщи — нижнекаменноугольная и пермская. Первая отличается явно пониженным кларком Mn, вторая, наоборот, сравнительно богата Mn. Такая картина вполне объясняется составом исходных пород в источниках сноса и условиями седиментации. Для формации  $S_1$  характерны олигомиктовые кварцевые песчаники и гидрослюдисто-каолинитовые глины — явные продукты переотложения коры выветривания (Юдович, 1974). Очевидно, при выветривании происходил энергичный вынос Mn, что хорошо согласуется с гумидностью климата угленосной эпохи. Обогащение же пермской молассы обязано ее полимиктовому составу, что уже отмечалось нами для Ti. Другим существенным фактором могло быть, опять-таки, геохимическое унаследование высокого фона Mn от лемвинских кремнистых толщ, обломков которых очень много в пермских граувакках. Наконец, еще более вероятно обогащение Mn не только лемвинских, но и эвгеосинклинальных силицитов типа яшм; они тоже отмечаются в граувакках. Если теперь рассмотреть распределение Mn между обломочными и глинистыми породами, то можно выделить два типа: обогащение обломочных пород и обогащение глинистых пород (или, по крайней мере, близкие содержания в тех и других породах). Для толкования такого распределения два факта являются ключевыми: в обломочных породах, как общее правило, Mn находится в составе аутигенного карбонатного вещества; глинистые породы, сравнительно обогащенные Mn, известны только в красноцветных формациях. Эта картина легко интерпретируется в духе А. Б. Ронова и А. И. Ермишкиной (1959). При формировании распределения первого типа господствовал гумидный климат; Mn мигрировал в растворенном виде и выносился в бассейн, где мог извлекаться из воды с аутигенными карбонатами. Напротив, в аридных ландшафтах Mn при выветривании материнских пород окислялся и в виде дисперсных частичек гидроокислов переносился вместе с глинистой взвесью и таким образом мог обогатить глинистые породы.

<sup>1</sup> Рис. 20–22 составлены Т. И. Ивановой.

Рис. 20. Частотное распределение Mn в карбонатных отложениях карбона.

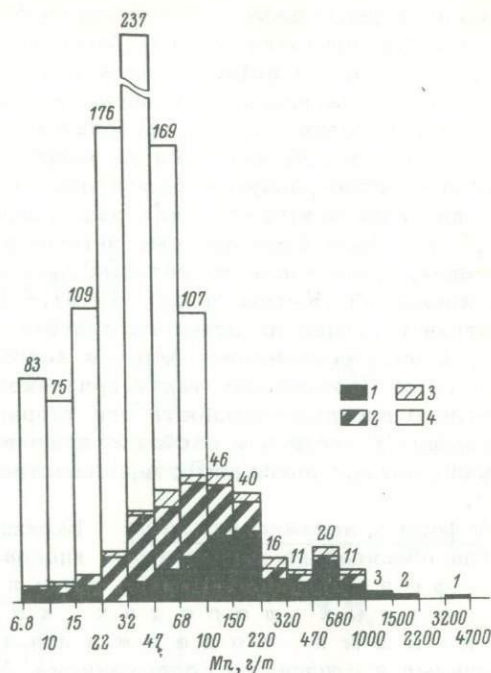
1 - известняки депрессионных фаций, 2 - известняки гумидных формаций, 3 - красные железисто-глинистые известняки, 4 - известняки и доломиты аридных формаций.

Диagenетическое перераспределение Mn.

Важнейшей чертой геохимии Mn является его способность концентрироваться в карбонатных конкрециях. Механизм такой концентрации можно схематически изобразить так:  $Mn^{+4}$  (твердая фаза)  $\rightarrow$   $Mn^{+2}$  (поровый раствор)  $\rightarrow$   $Mn^{+2}$  (твердая фаза диагенетического карбоната).

При осаждении или соосаждении труднорастворимого карбоната Mn он непрерывно выводится из порового раствора в твердую карбонатную фазу, а в раствор при низком  $E_H$  поступают все новые порции растворяющегося терригенного Mn. Таким образом, происходит "перекачка" окисного терригенного Mn в аутигенные карбонаты. Явления диагенетических миграций Mn проявлены по всему разрезу палеозоя - везде, где мы встречаем в совместном залегании карбонатные и терригенные слои. В особенности характерно это для отложений  $O_2$ , нижнего лудлова и  $P_1$ . Чем чаще в разрезе такое переслаивание, чем тоньше прослой карбоната, тем интенсивнее идет диагенетическое обогащение. Можно думать, что наиболее благоприятные условия перераспределения Mn были при большом количестве легко окисляемого (гумусового!) органического вещества.

Диagenетическая концентрация Mn настолько важна, что без ее учета иногда вообще некорректно сравнивать карбонатные толщи. Например, можно отметить сильную разницу по Mn между рифогенными девонскими известняками, залегающими *in situ*, и как будто теми же породами, но заключенными в виде обломков в глинистых сланцах горевской свиты на М.Печоре: вторые богаче первых почти на целый порядок. Однако



какие-либо фациальные интерпретации (например, в терминах глубины формирования осадка) были бы здесь явно неуместны; ясно, что обломки рифа, попав в толщу глинистого ила, дополнительно обогатились марганцем в диагенезе. Важно подчеркнуть, что нередко прослой карбонатных пород среди терригенных внешне совсем непохожи на конкреции: они имеют выдержанную пластообразную форму и мощность до 0,5 м. Их конкреционная природа выдается как раз аномальными содержаниями Mn, что было нами впервые замечено на примере пермских мергелей, лишь часть из которых внешне походила на настоящие конкреции (Кетрис и др., 1972).<sup>2</sup> Вероятно, интересные сведения о процессах древнего диагенеза можно было бы получить, изучая содержания Mn в карбонатных пластах в зависимости от соотношения таких признаков: мощности самого карбонатного прослоя; мощности его терригенных или кремнистых „покрышек“; состава и свойств этих покрышек (гранулометрический состав, проницаемость, пористость, содержание ОВ и др.).

О формах нахождения Mn. Имеющиеся данные позволяют иногда обоснованно допускать, а иногда — уверенно заключать, что форма нахождения Mn в карбонатных породах коррелирует с валовыми содержаниями Mn. Для пород с низкими и следовыми содержаниями Mn чаще всего характерна некарбонатная форма Mn, тогда как повышенные содержания его обязаны всегда присутствию карбонатного Mn. Действительно, в большинстве аридных толщ, бедных Mn, например в нижнесилурийских, серпуховско-намюрских, фаменских и др., корреляционный анализ выявляет положительные связи Mn либо с н.о., либо с его типовыми компонентами — титаном, хромом и др., либо и с тем, и с другими. Это явно указывает на терригенную природу Mn, т.е. на тяготение его к силикатной части породы. Но в то же время сами н.о. всегда бедны Mn! Как правило, содержания его так убоги, что доля, которую мог бы внести этот нерастворимый Mn в породу, составляет немногие проценты от валового его содержания, лишь изредка достигая 10%. Это противоречие — лишь кажущееся. Дело в том, что терригенный Mn, хорошо коррелирующий с остальными терригенными компонентами (рис. 21), находится в породе в форме дисперсных частичек окислов Mn, растворимых в HCl, поэтому н.о. так бедны Mn

<sup>2</sup>Заметим, что именно это обстоятельство послужило исходным пунктом для внесения корректив в существующую классификацию осадочных пород: оно привело к выделению конкрециодных и конкреционных пород. Они имеют состав конкреций, но форма их тел может совсем не походить на конкреции (Юдович, 1980б).

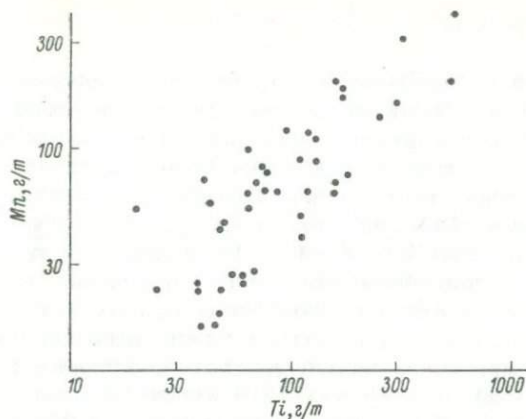
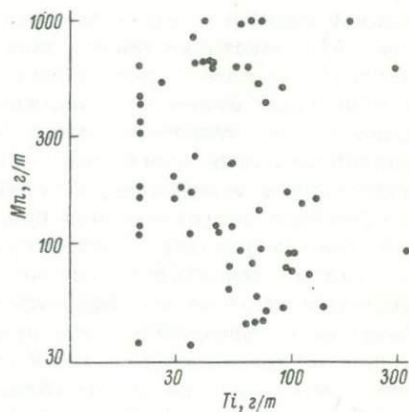


Рис. 21. Типичный график зависимости между Mn и Ti для аридных карбонатных толщ. Разрез „Патракарием“, р. Илыч.

Рис. 22. Отсутствие корреляции (или отрицательная корреляция по отдельным выборкам) между Mn и Ti в депрессионных отложениях.



Иная картина наблюдается в толщах, сравнительно обогащенных Mn (рис. 22) – в них или нет заметной корреляции между Mn и н.о., либо есть отрицательная корреляция. В обоих случаях так происходит потому, что

главным носителем Mn является карбонатная фаза. При большом диапазоне изменения н.о., т.е. при достаточно больших разбавлениях карбонатного Mn, мы заметим отрицательную связь его с н.о., при малых выходах н.о. колебания содержания Mn вследствие несколько различного содержания носителя-карбоната будет соизмеримы с аналитическими погрешностями – связи Mn и н.о. не окажется.

Как показали А.Б. Ронов и А.И. Ермишкина (1959), разные формы нахождения Mn связаны с разными формами его миграции, predeterminedными климатической обстановкой.

Стронций принадлежит к группе малых элементов и наряду с Mn является важнейшим из элементов-примесей карбонатных пород. В связи с этим геохимии стронция именно в карбонатных породах и современных карбонатных осадках посвящена весьма обширная литература. Значительная часть опубликованных данных была обобщена нами в монографии „Геохимия стронция в карбонатных отложениях“ (Юдович, Майдль, Иванова, 1980), где в подробном изложении приведены и данные о распределении стронция в палеозойских отложениях Печорского Урала. Это позволяет ограничиться здесь лишь перечислением основных эмпирических закономерностей, которые выявляются на основании обработки данных 1216 количественных анализов пород (439 сборных и 777 индивидуальных проб) и 298 количественных анализов нерастворимых остатков, выделенных из 198 сборных проб и 151 индивидуальной пробы.

Стронций в известняках и доломитах. Можно отметить два противоположных типа распределения стронция между известняками и доломитовыми породами: а) известняки беднее доломитов, б) известняки богаче доломитов. Если первый тип общеизвестен и ему посвящена обширная литература, охватывающая карбонатные отложения различных регионов, то второй тип упоминается в литературе реже. Здесь сказывается отнюдь не природная редкость этого типа, а просто практическое значение целестина в эвапоритовых сериях (первый тип).

Логично допускать, что бедные стронцием доломиты при прочих равных условиях – это седиментационно-диагенетические доломиты, непосредственно не связанные с эвапоритовым процессом в отличие от седиментационных доломитов с целестином, баритом и флюоритом, как правило, тяготеющих к пограничным зонам между карбонатными и сульфатными толщами. В нашем регионе как раз резко преобладают доломиты седиментационно-диагенетические – бедные стронцием. По-видимому, исключение – это уньинские, а также пайхойские разрезы серпуховского яруса. Пайхойская толща вообще выделяется резкими накоплениями Sr и Ba, не имеющими аналогов в нашем регионе. Наблюдаемый здесь уровень средних содержаний 0,1–0,3% может быть сопоставлен лишь с содержаниями, характерными для эвапоритовых серий (Юдович, 1978).

Стронций в терригенных породах. Отмечается обеднение стронцием гумидных формаций, в составе которых много перетолженных продуктов кор выветривания (толща  $S_1^n$ ), что свидетельствует о сильном выносе стронция при корообразовательном процессе (Юдович, 1974). В то же время в генетически близких, но аридных толщах верхней перми стронция в глинистых породах заметно больше. Эту картину, вероятно, можно связать с разными формами миграции стронция. Общей законо-

мерностью для всех терригенных толщ, кроме типичных красноцветов, является обогащение стронцием (но в пределах кларкового) песчаных пород по сравнению с глинистыми. Здесь стронций является существенно аутигенным компонентом, как и в карбонатных породах, и входит в состав карбонатного цемента. В карбонатных конкрециях, как правило, не замечается какого-либо накопления Sr против кларка для карбонатных пород.

Стронций в кремнистых породах. В нашем регионе эти породы характеризуют главным образом глубокоководные лемвинские формации. Как правило, они бедны стронцием (0.00n %); почти всегда концентрация Sr в них коррелирует с содержанием карбонатной или глинистой фазы.

Стронций в лемвинских и елецких толщах. Их довольно трудно сравнивать, ибо среди первых преобладают терригенно-кремнистые, а среди вторых – карбонатные толщи. Но там, где такое сравнение возможно, мы видим, что лемвинские толщи в общем не богаче стронцием, чем одновозрастные им елецкие.<sup>3</sup>

Таким образом, в отличие от Mn и Ba стронций не может служить индикатором глубокоководных отложений. Причина этого может заключаться в особенностях состава карбонатов таких отложений. Дело в том, что при нормальных условиях ПР арагонита несколько больше, чем ПР кальцита:  $7.1 \cdot 10^{-9}$  и  $4.5 \cdot 10^{-9}$  соответственно. Поскольку вода современных океанов недосыщена по  $\text{CaCO}_3$  уже на глубине нескольких сотен метров, то неизбежное растворение карбоната на глубине должно в первую очередь затрагивать богатый стронцием арагонит. Это и объясняет, отчего в современных глубокоководных осадках арагонит обычно не сохраняется, если только захоронению его не сопутствовали особые условия, например турбидный поток. Поэтому и лемвинские карбонаты лишь тогда обогащаются Sr, когда находятся в составе толщ переслаивания (например, тальбейтывисская свита  $Q_2$  на Пай-Хое).

Средние содержания Sr в карбонатных породах. Наши данные хорошо согласуются с многочисленными определениями Sr в карбонатных породах мира (Юдович, Майдль, Иванова, 1980) и свидетельствующими о том, что кларк Sr лежит между 300 и 400 г/т. Однако на примере стронция очень хорошо видно, как опасны формальные интерпретации средних цифр. Так, в карбонатных толщах карбона среднегеометрические содержания Sr, найденные по сотням анализов частных проб, распределяются следующим образом:

<sup>3</sup> Однако существование недавно открытого „пайхойского феномена“ – горизонта серпуховских полосчатых, глазковых и мраморовидных известняков, резко обогащенных Sr (Юдович, 1978б), противоречит такому заключению. Допустимо, что это обогащение имеет эндогенный (геосинклинальный) источник (Юдович, Майдль, Иванова, 1980, с. 130).

$D_3 - C_1 l$	(73)	.....	500	г/т
$C_1 v + s$	(409)	.....	390	"
$C_2$	(257)	.....	350	"
$C_3 - P_1 a s$	(200)	.....	340	"

Однако было бы большой ошибкой на основании этих цифр заключить о существовании какой-то стратиграфической тенденции распределения (убывание среднего содержания с уменьшением геологического возраста слоев), ибо эти данные отражают в первую очередь долю положительных аномалий Sr, вносимую пробами из разрезов терригенно-карбонатного типа. Например, если считать аномальным содержание 700 г/т и выше, то эта доля снизу вверх по разрезу составит 34, 13, 12 и 4% соответственно. Однако совершенно ясно, что наличие или отсутствие разрезов такого типа контролируется только фациями, а не возрастом, ибо такие разрезы имеются во всем палеозойском разрезе, и тот факт, что их вклад в фаменско-турнейскую выборку оказался гораздо большим, чем в другие, может ведь быть и чисто случайным и связанным, например, с условиями обнаженности.

Аналогичную информацию о распределении Sr по всему карбонатному разрезу палеозоя дает параметр  $Sr/CaO$ , который можно интерпретировать как „кальцитовый стронций“. Резкие колебания медианных значений этого параметра по разрезу в интервале от 3.8 ( $S_1$ ) до 20.0 ( $D_1 - D_2$ ) не обнаруживают какой-либо направленной эволюции, хотя не исключена тенденция некоторого убывания параметра по мере омоложения возраста. При этом минимумы отвечают существенно доломитовым интервалам разреза ( $S_1, D_3 - C_1$ ), а максимумы - интервалам с увеличенным вкладом в выборки проб, представляющих терригенно-карбонатные разрезы ( $S_2 l d, D_{1-2}, C_1 v_2$ ). Замечательно, что для интервала  $C_1 s - C_2$ , в котором немало доломитов, значения параметра гораздо выше, чем, скажем, для существенно доломитового интервала  $S_1$  (7.5 против 3.8). Это лишнее доказательство того, что среди серпуховских доломитов имеются такие, которые связаны с началом эвапоритового процесса, т. е. сравнительно богатые стронцием. Любопытно также отметить неожиданно высокие (12-14) значения параметра для нижнекарбонатных сидеритовых конкреций, хотя валовые содержания в них стронция не превосходят кларка для карбонатных пород. Это позволяет предполагать некоторое концентрирование Sr в кальцитовом веществе конкреций.

Аномальные содержания стронция. Фоновые содержания Sr в карбонатных породах нашего региона составляют 200-500 г/т для известняков и 100-300 г/т для доломитов. На этом фоне по всему разрезу фиксируются аномальные содержания: отрицательные (менее 150-100 г/т) и положительные (до 10.000, но обычно 700-3000 г/т). Все отрицательные аномалии, как

правило, приурочены к рифогенным образованиям; их происхождение скорее всего обязано высокой первичной пористости рифов, облегчавшей полную трансформацию арагонита в кальцит в диагенезе, а также, по-видимому, и существенно „пресноводному“ характеру этого диагенеза (Юдович, Майдль, Иванова, 1980).

Положительные аномалии, напротив, встречены в заведомо разнофациальных толщах, в интервале геологического возраста от ордовика до перми включительно. Действительно, мы находим их в заведомо мелководных слоях, таких как тульские и алексинские на Подчереме (Калашников, 1967, с. 17-19), и в более глубоководных депрессионных разрезах фамена-турне Подчерема, Тименки, Ср. Печоры, нижнего девона на Илыче, в московско-верхнекарбоневой части разреза „Нижние Ворота“ на Шугоре, в еще более глубоководных толщах лемвинского типа - пайхойские толщи  $O_1-O_2$ , среднедевонская толща на М.Печоре и т. д. При накоплении перечисленных толщ определенно отличались не только глубины бассейнов седиментации, но и климатические, отчасти даже и гидрохимические условия. И все же, несмотря на такое разнообразие, казалось бы, включающее какую-то общую причину накопления стронция, такая причина была. Это - характерное для всех разрезов **п е р е с л а и в а н и е** карбонатных пород с терригенными или смешанными. Такой характер переслаивания должен был в раннем диагенезе создавать условия „закрытой системы“, в которой прослой мергелей или глин (в особенности обогащенных  $ОВ$ , снижающим водопроницаемость) играли роль экранов для порового флюида, затрудняя фильтрационный и диффузионный обмен с наддонной водой. Имеются данные, что в таких условиях могли длительно сохраняться в осадках метастабильные, богатые стронцием фазы - арагонит и даже магнезиальный кальцит. Таким образом, положительные аномалии по  $Sr$  чаще всего интерпретируются нами как аномалии **р е л и к т о в ы е**, когда в породах сохранялась часть первичного  $Sr$  (Юдович, Майдль, Иванова, 1980).

Однако часть аномалий  $Sr$  имеет иной характер. Таковы аномалии в серпуховских и среднекарбоневых карбонатных брекчиях Елецкой зоны, где  $Sr$  иногда сопровождается  $Ba$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ . Видимо, это эндогенные обогащения, более отчетливо проявленные в разновозрастных горизонтах Лемвинской зоны.

## § 8. Фтор

Распределение  $F$  в палеозойских отложениях изучалось нами на основании 1394 определений.  $F$  в породах (325 по сборным и 1069 - по индивидуальным пробам), а также по 226 анализам н. о. (171 для сборных и 75 - для индивидуальных проб).

Анализ проводили количественным спектральным методом путем фотометрирования молекулярной полосы  $\text{CaF}^*$  с использованием фона в качестве элемента сравнения. В карбонатных породах соединение  $\text{CaF}^*$  возникает в процессе сжигания, при анализе же силикатных пород требуется предварительное смешивание проб с  $\text{CaCO}_3$ . Аналитический порог определений  $F$  в анализах 1968–1970 гг. составлял 100 г/т, впоследствии его удалось снизить до 50 г/т. Относительный стандарт воспроизводимости анализа составляет около 20–30%, т.е. этот анализ следует рассматривать лишь как приближенно-количественный. Полученные данные позволили выявить в распределении  $F$  ряд эмпирических закономерностей.

Распределение  $F$  в стратиграфическом разрезе. В палеозойском разрезе выявлены карбонатные горизонты, устойчиво обогащенные фтором. Они заключены в стратиграфическом интервале от  $C_1U$  до  $P_1$  в Елецкой зоне, в несколько более узком интервале ( $C_1U + S$ ) в Лемвинской зоне, а также и в отложениях  $D_2$  в Малопечорской зоне.<sup>4</sup> Карбоновые горизонты имеют огромное площадное распространение. Так, обогащение  $F$  отложений московского яруса известно не только в нашем регионе, но и на всей Русской платформе, а визейский фтороносный горизонт охватывает весь Урал и Пай-Хой. Очень существенно, что этот «стратиграфический» фактор намного мощнее климатического и фациального факторов. Например, серпуховские слои заметно беднее  $F$ , чем окские, хотя первые формировались в более аридном климате. Все известные флюоритопроявления расположены только в пределах этих горизонтов и таким образом являются стратиформными.

В то же время явно вторичный характер флюорита и его четкая, не знающая исключений связь с вторичным кальцитом указывает на образование флюорита из подогретых «гидротермальных» растворов. Сочетание двух признаков – стратиформности и эпигенетичности – приводит к неизбежному выводу о сингенетичности фтора и эпигенетичности флюорита. Рассеянный фтор, первоначально содержащийся в карбонатных породах, подвергался мобилизации нагретыми водами, скорее всего углекислыми, и переоткладывался вместе с кальцитом. Эти процессы происходили, по-видимому, синхронно с началом орогенических процессов, так как требовали интенсивного движения подземных вод по трещинам.

Такие факты, как парагенезис  $F$  в отложениях карбона с  $U$ ,

<sup>4</sup>

Мы имеем в виду обнаруженные в 1973 г. флюоритопроявления в кальцитовых жилах среди девонских черных известняков в верховьях М. Печоры (Юдович и др., 1975). К сожалению, детализацией этих проявлений никто не занимался, хотя одновозрастность их с богатыми южновоземельскими флюоритопроявлениями, открытыми Н. П. Юшкиным и др. (1977), едва ли случайна.

нередко также с Ва, Рb, Zn, позволяют предположить, что вероятным первичным источником как F, так и его спутников были вулканические эксгальции. По-видимому, воды карбонатных морей периодически обогащались этими элементами, причем обогащение быстро распространялось на огромные территории и в масштабах геологического времени было в далеком отстоящих районах практически синхронным. Таким образом, можно отметить возврат к идеям А.П. Карпинского (1915) на новой фактической основе.

Фтор в елецких и лемвинских формациях. Трудно заметить какие-то различия по содержаниям F при условии примерно сопоставимого литологического состава пород. Если же породы сильно отличаются по своей глинистости и тем более если сравниваются карбонатные и кремнистые породы, то фациально-структурный фактор явно подавляется литологическим.

Фтор в известняках и доломитах. Как видно из рис. 23, при сопоставлении одновозрастных известняков и доломитов наблюдается как обогащение, так и обеднение известняков по сравнению с доломитами. Можно думать, что более богатые F доломитовые породы формировались при повышенной солености воды, в которой и концентрация F была повышена, т.е. эти доломиты можно отнести к седиментационным. Если же доломит заместил первоначально известковый осадок, то при этом замещении скорее следует ожидать сбрасывания части первичного фтора. Правдоподобность этих рассуждений подтверждается тем, что доломиты, богатые фауной, т.е. явно заместившие известняки (например, силурийские доломиты разреза „Гердкырта“ на Шугоре), беднее F, чем известняки, а серпуховские доломиты на Унье, по-видимому, седиментационные – богаче, чем ассоциирующие с ними известняки.

Однако необходимо подчеркнуть, что указанные зависимости совершенно затушевываются, когда мы имеем дело с фтороносными горизонтами, в частности, с визейскими. Здесь главным фактором является не литологический (фациальный), а стратиграфический (афациальный).

Фтор в терригенных отложениях. При рассмотрении олигомиктовых формаций, в которых песчаные породы существенно кварцевые, мы видим явное обогащение глинистых пород по сравнению с песчаными. Однако для граувакковых ассоциаций разница между песчаными и глинистыми породами сглаживается, а нередко песчаники оказываются даже богаче F, чем глины (рис. 24). Причина таких соотношений очевидна. При формировании олигомиктовых кварцевых песков большая часть минералов-носителей F (биотиты, амфиболы и др.) разрушается и порода обедняется фтором. В граувакках же в основном наследуется фтор материнских пород. Особенно четко обогащение F выражено в пестроцветных глинах, представляющих собою перетолженные коры выветривания. Это хорошо согласуется с дан-

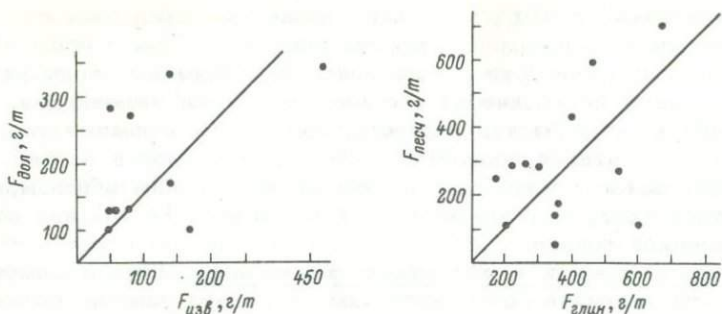


Рис. 23. Соотношение между содержаниями F в одновозрастных известняках и доломитах по сборным пробам.

Линия - соотношение 1:1.

Рис. 24. Соотношение между содержаниями F в одновозрастных глинистых и песчаных породах (по сборным пробам).

Линия - соотношение 1:1.

ными А.Б. Ронова и др. (1974) о том, что вынос F из кор выветривания может сопровождаться его относительной концентрацией в продуктах щелочной стадии корообразования. Такими продуктами, очевидно, и были наши аридные пестроцветные глины.

Соотношение фтора и фосфора. Вследствие возможного вхождения F в решетку фтор-апатита можно было бы предполагать наличие корреляции между  $P_2O_5$  и F. Ясно, что такую корреляцию нужно искать отдельно для терригенных и карбонатных пород, ибо содержания в тех и других  $P_2O_5$  несопоставимы.

В терригенных и терригенно-карбонатных породах содержания  $P_2O_5$  и F обычно коррелируют. Однако простые расчеты показывают, что их связь обусловлена общим носителем - глинистым веществом, т.е. является лишь парагенетической, а не генетической. Действительно, при содержании  $P_2O_5$ , например 0,1%, максимально возможное количество апатита составит 0,2%. Во фтор-апатите с теоретическим составом  $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$  максимальное содержание F не превысит 7,5%, в действительности в осадочных апатитах едва ли бывает больше 5% фтора. Поэтому при содержании нормативного апатита 0,2% максимальное содержание фосфатного F в породе составит 0,01%, или 100 г/т. На самом же деле для пород с 0,1%  $P_2O_5$  анализы дают 300-400 г/т F. Это и доказывает, что фосфат Ca не может быть главным носителем F. Исключение составляют некоторые лемвинские породы, сильно обогащенные фосфором, где вклад такого фтора

становится уже значительным. Например, в песчаниках и алевролитах пагинской формации (проба Лем-5) содержится 0,48%  $P_2O_5$  и 590 г/т F, а в глинистых сланцах той же формации (проба Лем-6) - 0,16 и 460 г/т соответственно. В первых фосфатный F мог бы обеспечить до 40%, а во вторых - не более 17-18% валового содержания.

Что касается карбонатных пород, то в них связи между F и  $P_2O_5$ , как правило, не заметно. В наиболее чистых карбонатах с низкими содержаниями  $P_2O_5$  содержания этих компонентов соизмеримы, а во фтороносных горизонтах карбона нередко F значительно больше, чем  $P_2O_5$ . Это показывает, что роль фосфата Ca как возможного носителя F здесь практически сходит на нет.

О формах нахождения F. Частично этих форм мы касались, разбирая соотношения F и P и показав, что аксессуарная форма фтора в составе апатита для большинства наших пород не существенна. Дополнительную информацию можно получить при анализе нерастворимых остатков. Оказывается, в карбонатных породах преобладает растворимая (сорбированная?) форма фтора, доля которой достигает иногда почти 100%; в глинистых породах, наоборот, преобладает нерастворимая форма, скорее всего представленная изоморфным F, входящим в структуру глинистых минералов (рис. 25). Такие формы нахождения F лег-

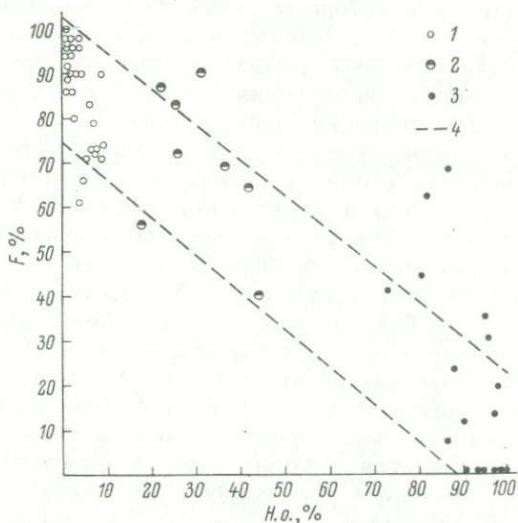


Рис. 25. Зависимость доли кислоторастворимого F в породах от их карбонатности.

По мере снижения карбонатности доля кислоторастворимого F убывает. 1 - карбонатные породы, 2 - мергели, 3 - терригенные породы, 4 - зона эмпирической регрессии.

ко объясняют, отчего мобилизация и переотложение F в форме флюорита так характерны для карбонатных пород и никогда не отмечались в глинистых толщах, где бо́льшая часть F прочно связана.

И все же вопрос о формах нахождения F в действительности сложнее, чем это здесь изложено и требует более обстоятельного рассмотрения материалов; мы вернемся к нему в гл. 7.

## § 9. Уран и торий

Картина геохимии радиоэлементов нашего региона основана на 271 определении U и 260 Th, в основном по сборным пробам без учета более 300 определений в сборных пробах по пайхойской коллекции 1977 г. Коллекцию анализировали, стараясь по возможности дублировать определения в одних и тех же пробах. Вначале часть коллекции анализировали во ВСЕГЕИ химическим (Th) и люминесцентным (U) методами, затем - рентгеноспектрально на ФРА-1 в Уральском ТГУ, на ФРА-4 во ВСЕГЕИ и люминесцентно в Объединении „Поляруралгеология” в Воркуте. Часть проб прошла контрольные анализы в Отделе радиобиологии Института биологии Коми ФАН под руководством А. И. Таскаева. В общем люминесцентные определения U показали тенденцию к некоторому занижению содержаний, а рентгеноспектральные анализы, выполненные в разное время в разных организациях, обладают удовлетворительной сходимостью, но отличались порогом определения (около 2 г/т в свердловских и около 1 г/т в ленинградских лабораториях).

Распределение радиоэлементов в разрезе. В палеозойском разрезе выявлены две толщи, регионально обогащенные акцессорным U, - визейская и отчасти серпуховская, и среднекарбоновая, может быть, отчасти и верхнекарбонovo-ассельская. В этих карбонатных толщах средние содержания U, определенные по сборным пробам, достигают 5-6 кларковых значений, а в индивидуальных пробах они могут быть и более высокими. В этих толщах, в особенности в среднекарбонОВОЙ, U четко ассоциирует с F. Поскольку выше были приведены доводы в пользу сингенетичности F, это в равной мере касается и U.

Четкое обогащение акцессорным ураном интервала  $C_1-C_2$  очень хорошо проявляется и путем расчета параметра  $U/CaO$ , который можно толковать как „карбонатный уран” (точнее - кальцитовый). В интервале  $O_{1-2} - D_3-C_1t$  происходит довольно плавное снижение медианных значений этого параметра от 42 до 21, что в основном можно приписать снижению средней глинистости карбонатных пород (примесь глины завышает этот параметр). Однако в карбоне, где этот фактор уже явно несущ-

шествен (большинство проб отвечает чистым карбонатным породам), происходит двукратное возрастание параметра от отложений  $C_1U$  к  $C_1S - C_2$  (24 → 27) с последующим некоторым снижением до 40 в отложениях  $C_3 - P_1$ . С помощью этого параметра удается подчеркнуть и другую особенность распределения аксессуарного  $U$ , не бросающуюся в глаза, — сильное накопление его в сидеритовых конкрециях, в которых параметр  $U/C\alpha O$  намного выше, чем в карбонатных породах (до 330 в конкрециях из отложений  $C_1$ ). Либо  $C\alpha CO_3$  в этих конкрециях аномально обогащен  $U$ , либо в них имеется другой самостоятельный концентратор  $U$ , каким может быть, например, фосфат  $C\alpha$  или  $Fe$  (?).

Для трех терригенных толщ выявлено некоторое накопление аксессуарного  $Th$ :  $O_1 - O_2$  (не очень четко),  $D_2$  и  $C_1$ . Две последние содержат существенную примесь перетолженных продуктов кор выветривания, а для первой такая примесь предполагается нами на основании геохимических данных (см. с. 58).

Влияние литологических факторов. Содержания т о р и я в карбонатных породах зависят от выхода нерастворимого остатка, а в терригенных — от содержания глинистой фракции и аксессуарных концентраторов  $Th$ . Действительно, в карбонатных породах всех систем палеозоя, при содержаниях н. о., меньших 30%, подавляющее количество всех сборных проб содержит менее 2 г/т  $Th$ . Лишь в двух выборках — силурийской и ранне-среднедевонской — содержание  $Th$  попадает в интервал 2–4 и 4–6 г/т. В двух случаях это брекчиевидные известняки нижнего лудлова (разрезы 121В и 23Т на Илыче) и в двух — лемвинские птероподовые „петельчатые“ известняки с очень высоким выходом н. о., близкие к мергелям (проба ВП-2, н. о. 5.5%, 3 г/т; проба Лем-4, н. о. 29.9%, 5 г/т). В смешанных породах, одновозрастных с карбонатными, содержания  $Th$  всегда несколько более высокие. Так, если в выборке по отложениям  $D_1 - D_2$  в интервал 2–6 г/т попадает 25% проб карбонатных пород, то в группе смешанных пород таких проб все 100%. Наивысшие содержания  $Th$  отмечены в глинистых породах двух толщ: „угленосной“  $C_1^h$  и глиноземистых „искристых сланцев“, развитых на Малой Печоре и в Лемвинской зоне. В этих породах концентрация  $Th$  в 1.5 раза превосходит кларковый уровень для „сланцев“. Весьма интересные обогащения были обнаружены также с помощью спектрального (!) анализа в некоторых сидеритовых конкрециях из отложений  $C_1$ . Известно, что этим методом можно обнаружить  $Th$  только тогда, когда его содержание в 8–9 раз превосходит кларк для „сланцев“.

Явное тяготение  $Th$  к терригенному веществу оправдывает расчет параметра  $Th/н. о.$ , который можно интерпретировать как „терригенный торий“. Расчет медианных значений этого параметра по всему палеозойскому разрезу позволяет подметить две особенности: 1) сходство кривых как для карбонатных, так

и для терригенных и кремнистых пород; 2) в ряде интервалов разреза ( $O_{1-2}$ ,  $O_{2+3}$ ,  $D_3-C_4^+$ ,  $C_1v$ ) параметр имеет более высокие значения в карбонатных породах, т.е. их нерастворимые остатки более ториеносны, нежели одновозрастных с ними терригенных или кремнистых пород; 3) кривая изменения терригенного тория весьма похожа на таковую для терригенного хрома. Так, максимальные значения  $Th/n.o.$  отмечаются в тех же самых возрастных интервалах, что и  $Cr/n.o.$ :  $S_1$  и  $C_1S-C_2$ . Первая особенность подтверждает, что торий действительно преимущественно терригенный, а вторая и третья могут трактоваться как указание на возможное присутствие в н.о. ториевых аксессуаров! Действительно, сравнение удельных весов хромитов (4,2-4,8) и такого минерала, как монацит (4,9-5,5), вполне разрешает возможность того, что в зоне волнений детритовые карбонатные осадки могли обогащаться аксессуарными носителями не только хрома, но и тория.

В отношении урана устанавливаются такие эмпирические закономерности: при прочих равных условиях обратная связь с магнезиальностью карбонатных пород; некоторое обогащение рифогенных образований; некоторое накопление в конкрециях карбонатного состава; отчетливое накопление в лемвинских кремнистых „черных сланцах“ силурийского и среднекарбового возраста.

Акцессорный уран в елецких и лемвинских формациях. В общем лемвинские толщи черносланцевого типа заметно богаче  $U$ , чем одновозрастные с ними елецкие. Достаточно сравнить, например, силурийские отложения. Однако из этого еще не следует влияние фациально-структурного фактора, ибо ведь и по литологическому составу эти толщи резко отличаются. Но иногда это различие просматривается и при сопоставимой литологической характеристике толщ. Таковы, например, ритмичные глинисто-карбонатные разрезы  $O_2$  на Унье (лемвинские) и на Илыче (елецкие), песчаные разрезы  $O_1$  на Кисунье (лемвинские) и в верховьях М. Печоры (елецкие). Накоплению  $U$  в черносланцевых формациях посвящена, как известно, значительная литература. Концентрактором  $U$  обычно считают органическое и (или) фосфатное вещество. По имеющимся у нас данным по черносланцевым толщам Пай-Хоя, явной связи  $U$  с  $OB$  или рассеянными фосфатами нет, хотя фосфоритовые конкреции в отложениях  $C_1-C_2$  накапливают  $U$ ; но все же в целом для толщ  $U$  более отчетливо коррелирует с глинистой примесью, чем с  $OB$  или  $P_2O_5$ .

Торий-урановое отношение. Значение торий-уранового отношения известно со времен работы Адамса и Уивера (Adams, Weaver, 1958) в качестве довольно чуткого фациального индикатора. Оно индицирует не гидрофации седиментогенеза (соленость, температуру и др.), а скорее характер осаждающегося терригенного материала - степень его выветре-

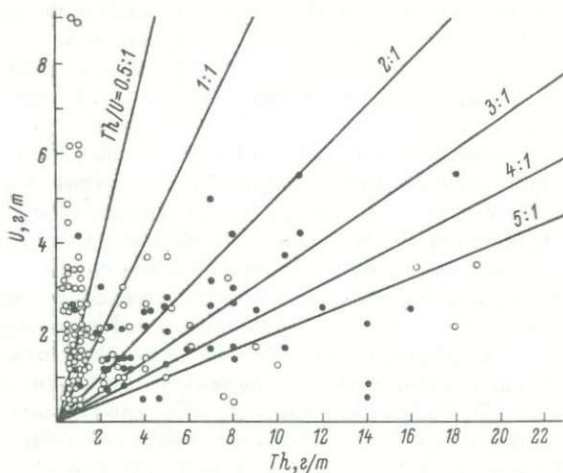


Рис. 26. Соотношение между содержаниями  $U$  и  $Th$  по сборным пробам.

Отложения: светлые кружки – елецкие, темные – лемвинские.

п о с т и. При рассмотрении торий-уранового отношения, нанесенного на сводный график (рис. 26) по всему палеозойскому разрезу, где каждая точка отвечает сборной пробе, отмечается следующее.

Самыми низкими отношениями (0.5:1 и ниже) характеризуются карбонатные породы с низким содержанием  $Th$  и соответственно с небольшим выходом нерастворимого остатка. В это поле с высокой концентрацией точек попадают карбонатные породы всех возрастов, но среди них выделяются такие, где убогие содержания  $Th$  сочетаются с повышенными концентрациями акцессорного  $U$ : некоторые силурийские карбонаты, главным образом серпуховские и среднекарбовые, частью также верхнекарбово-ассельские. Поле отношения в пределах от 0.5:1 до 2:1 занято главным образом смешанными породами, в которых содержится от 2 до 8 г/т  $Th$ . Сюда попадают многие пробы из терригенно-карбонатных толщ ордовика, карбонатные песчаники и алевролиты перми. В этой зоне наблюдается довольно тесная корреляция акцессорных  $U$  и  $Th$ , т.е. нарастание содержаний  $Th$  сопровождается ростом содержания  $U$ , не приводя к существенному изменению отношения. Однако точки, отвечающие карбонатам из нижнепермской молассы и некоторым пробам лемвинского ордовика, лежат немножко выше «кларковой линии», т.е. линии, отвечающей кларковому соотношению радиоэлементов. Это выдает их аномальную обогащенность акцессорным  $U$ . Для пермских проб причина,

по-видимому, кроется в их существенно конкреционной природе; вероятно,  $U$  способен к перемещениям в диагенезе с последующей сорбцией на карбонатном или фосфатном веществе конкреций; для лемвинских отложений причиной может быть повышенное содержание  $OB$ .

В области отношения от 2:1 до 5:1 и выше большинство проб аномально обогащены аксессуарным  $Th$ . Кларковому соотношению отвечают лишь граувакки и некоторые точки по нижнему ордовику, т. е. породы, в которых процессы выветривания существенно не изменили первичных содержаний  $U$  и  $Th$ . Большинство остальных точек характеризуется сдвигом отношения в пользу  $Th$  за счет обогащения  $Th$ . При этом для толщи  $C_1$  на фоне общего обогащения  $Th$  отмечаются точки как с высокими, так и с низкими содержаниями  $U$ ; то же для толщи  $D_1-D_2$ , толщи  $O_1-O_2$  почти всегда содержат ощутимые количества  $U$ . Причина таких колебаний, как можно думать, заключается в разной степени переработки (перераспределения) продуктов размытия коры выветривания. Действительно, если можно предполагать незначительный перенос этих продуктов, то обогащение типичным гидролизатом  $Th$  должно ассоциировать с повышенным содержанием резистентного  $U$ . В случае же далекого разноса в бассейн тонких глинистых частиц, обогащенных гидролизатами  $Th, Ti, Al, Sc, Nb$  и др., урансодержащие тяжелые аксессуары задерживаются в прибрежной зоне, и осадок будет обогащен только  $Th$ . В этом свете трактовка девонских «искристых сланцев» как образований, гомологичных каолиновым глинам (т. е. на фациальном профиле бокситов, согласно Н. М. Страхову, — образований зоны ближнего выклинивания бокситоносных осадков), получает дополнительное подтверждение, так как они относительно богаты и  $Th$ , и  $U$  (аксессуарными). Следовательно, и среди разрезов  $C_1$  и  $D_{1-2}$  также можно по признаку торий-уранового отношения выделить такие, которые относительно недалеко располагались от возвышенностей с развитым на них профилем латеритного выветривания, и такие, которые были удалены от береговой линии.

## § 10. Мышьяк и сурьма

Мышьяк и сурьма для наших толщ являются «экзотическими» элементами. В этом качестве они выступают потому, что при интерпретации результатов трудно прибегнуть к аналогиям — ощущается недостаток идей для построения правдоподобных генетических моделей. Известно, что оба элемента — халькофильные, типовые для рудных сульфидных парагенезисов, но данных об их кларковом распределении в обычных осадочных породах

пока еще недостаточно. Этим они резко отличаются от таких элементов, как Sr, Mn, U, Th, которым посвящена огромная литература.

Определения As и Sb мы проводили только по сборным пробам и в силу ряда причин — не для всей коллекции (примерно 2/3). Анализ выполнил Н.Г. Фридендер (Воркута) по разработанной им методике „горячей подставки“ (Фридендер, 1971). В этом методе использован известный в спектральном анализе прием селективной отгонки ряда легколетучих элементов при помощи термического разогрева пробы, что позволяет поднять чувствительность вследствие ослабления фона. В отличие от известных ранее методик двойной дуги или камерного электрода в методе „горячей подставки“ селективная отгонка As, Sb, Bi<sup>5</sup> выполнена технически очень изящно; для первых двух элементов достигнута чувствительность около 5 г/т. Однако даже такая чувствительность для определения этих редких и ультраредких элементов недостаточна, так как только кларк As в глинистых породах лежит выше порога анализа. Это означает, что, вообще говоря, почти все обнаруженные содержания As и Sb нужно рассматривать как вышекларковые уже в силу того, что эти элементы просто обнаружены анализом.

Всего нами использовано 250 анализов сборных проб на As и Sb и, кроме того, 145 определений в индивидуальных пробах и н.о. Большой процент проб, в которых содержание этих элементов лежит ниже аналитического порога, очень затрудняет интерпретации. Могут быть намечены лишь контуры эмпирических закономерностей.

В общем, эти элементы гораздо более характерны для терригенных пород, чем для карбонатных; имеются случаи, когда анализы н.о. карбонатных пород обеспечивают валовое содержание на 100%, т.е. элементы находятся в породах в нерастворимой форме. При этом в терригенных породах устойчивым обогащением As и Sb выделяются терригенные осадки — пестроцветные каолинитсодержащие глины или их метаморфизованные аналоги.

Как правило, сопоставление содержаний в пробах аксессуарного пирита и содержаний As, Sb показывает, что пирит не может являться носителем этих элементов; главным носителем является глинистое, а для Sb также и карбонатное вещество.

Можно подметить также определенное обогащение As и Sb карбонатных конкреционных образований, что позволяет допускать участие их в диагенетических миграциях вместе с Ca и Mn. В этих случаях вероятно нахождение их в породах в составе карбонатного вещества, хотя, может быть, и в нерастворимой форме.

<sup>5</sup> Большинство содержаний Bi оказались на уровне 0,2–0,5 г/т, что близко к аналитическому порогу, поэтому от интерпретации результатов мы отказались.

Наконец, еще одной „закономерностью“ является обилие положительных и отрицательных („не обнаружено“) аномалий, которые не удается поставить в связь с известными факторами. Накопленный нами эвристический опыт подсказывает, что в таких случаях можно допускать действие какого-то неучитываемого фактора. Для положительных аномалий  $As$  и  $Sb$  таким фактором может оказаться эксгалятивный. Возможно, что периодические вспышки вулканизма в соседней Уральской геосинклинали могли приводить к обогащению  $As$  и  $Sb$  некоторых горизонтов разреза. Для проверки этого предположения нужно накопить больше данных. Однако кажется, что уже сейчас нужно сделать вывод о том, что отложения нашего региона в целом обогащены этими элементами против кларкового уровня; действительно, несмотря на ограниченную чувствительность анализа,  $As$  и  $Sb$  удалось обнаружить в большинстве проб, причем аномальные содержания  $As$  достигают 50 г/т, а  $Sb$  - 10-15 г/т.

С открытием в 1964 г. в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции Вуктыльского газоконденсатного месторождения во взглядах на перспективность провинции произошла настоящая революция. Стало очевидным, что многолетняя ориентация нефтепоисковых работ на Тиман и Печоро-Ижемскую впадину была односторонней и что Предуральский краевой прогиб также должен быть отнесен к категории земель с высокими перспективами.

Такая переориентация пробудила интерес нефтяников и к уральскому борту прогиба, т. е. к Западной структурной зоне Урала. В основе этого лежали три обстоятельства: а) здесь в обнажениях можно наблюдать все потенциально нефтегазоносные комплексы глубоко погруженного ложа прогиба, т. е. отложения  $O_1 - P_1 \alpha$ ; б) сами пермотриасовые молассовые толщи, заполняющие прогиб, также дают много выходов; в) несмотря на напряженную тектонику и связанные с этим трещиноватость и раскрытость ряда структур, здесь все же могли сохраниться (в поднадвиговых зонах) месторождения нефти или газа (Елисеев и др., 1975). Эти обстоятельства и послужили основой для постановки „нефтяных“ геохимических исследований. Систематическое изучение геохимии органического вещества было возвращено в Институте геологии в 1968 г. Основные исследования были сосредоточены в уральском обрамлении Верхне-Печорской впадины.

В 1967-1973 гг. по субширотным пересечениям шугорскому, подчеремскому, ильчскому, малопечорскому и уньинскому, а также по району Печорской гряды (Еджыд-Кырта, Усть-Воя) было отобрано по стратиграфическому разрезу палеозоя, со средним шагом около 5 м, свыше 5000 проб. Для всех этих проб были выполнены либо полуколичественные (1967-1971 гг.), либо количественные (1972-1973 гг.) люминесцентно-битуминологические анализы (определение хлороформенного битумоида ХБ). Примерно 10-15% всех проб были проанализированы на содержание  $S_{орг}$ , 20-30% - на содержание спирто-бензольного битумоида (СББ). Выполнялись также анализы газов, извлеченных из пород (Юдович, Маштаков, 1972; Юдович, 1975а), а также анализы нефтей на элементы-примеси по специально раз-

рабочей методике (Фридендер и др., 1977). Эти последние имели в основном опытно-методическую направленность; предложенная нами методика была в дальнейшем успешно использована нефтяниками (Майдль и др., 1978).

Кроме того, по северным впадинам Предуральяского прогиба мы использовали около 300 образцов из коллекций Н. И. Тимошина (по гряде Чернышева, Пай-Хою и некоторым другим районам); в остальном же приходилось полагаться на скудные литературные данные (Г. Чернов, 1972), по которым можно было получить хотя бы общее представление о битуминозности разреза. Ниже кратко суммируются основные результаты проведенных исследований. Более подробное изложение имеется в ряде наших опубликованных работ (Юдович, Корицева, 1969; Юдович, Черных, Пучков, 1972; Юдович, Маштаков, 1972; Юдович, Пучков, Галкин, 1973; Юдович, Никифоров, и др. 1973; Елисеев и др., 1975; Юдович, 1975а, б, в; 1976б).

### § 1. Региональные закономерности распределения $C_{орг}$ , ХВ и $\beta$ ХВ

По содержанию органического углерода изученные нами отложения Елецкой зоны распадаются на две естественные группы: карбонатные и терригенные. В последних содержания  $C_{орг}$  значительно больше, чем в первых, хотя и несколько понижены против кларка. Наивысшее среднее содержание  $C_{орг}$  (0.90%) имеют аргиллиты морской сероцветной перми, повышенными содержаниями  $C_{орг}$  характеризуются также углистые разновидности пород нижнего карбона и перми. Песчано-алевролитовые породы в общем содержат  $C_{орг}$  в 1.5–2 раза, а иногда и на целый порядок меньше, чем ассоциирующие с ними глинистые породы. Смешанные породы – глинистые известняки, известковые мергели – содержат  $C_{орг}$  меньше, чем терригенные, но всегда больше, чем чистые карбонаты. Среди них в отложениях специфичных депрессионных фаций (в частности, в нижнем карбоне Подчерема) встречаются породы типа „баженовитов“, содержащие свыше 15%  $C_{орг}$ . При этом весьма характерно, что многие терригенные и смешанные породы резко обеднены  $C_{орг}$  против кларка. Как правило, это толщи из восточных, наиболее близких к осевой зоне Урала разрезов. Их обеднение  $C_{орг}$  необходимо связывать с далеко зашедшими процессами катагенеза. Для чистых карбонатных пород типичны очень низкие содержания  $C_{орг}$ , часто меньше 0.05%, а в таких отложениях, как светлые известняковые толщи верхнего девона или серпуховского яруса нижнего карбона, иногда и меньше 0.01%. При этом характерно, что цвет пород не всегда правильно отражает содержание в них  $C_{орг}$ . Так, в самой характерной породе нижнего силура, развитой по всему Печорскому Уралу, –

темно-серых и черных брекчиевых доломитах (часто с запахом сероводорода) содержится всего 0.03-0.05%  $C_{орг}$ . Известная из литературы прямая корреляция между выходом н.о. и содержанием  $C_{орг}$  обычно наблюдается для известняков, но плохо выдерживается для доломитов. Это и естественно, поскольку эта связь закладывается при седиментогенезе, а многие палеозойские доломиты постседиментационные.<sup>1</sup>

Распределение хлороформенного битумаида (ХБ) характеризуется значительной изменчивостью: содержание ХБ колеблется от следовых (десятичные доли процента) до 2-3% (макроскопические битумопроявления). Столь сильная изменчивость объясняется совокупным влиянием нескольких факторов: фациального, катагенетического и структурно-тектонического. Таким образом, современное распределение ХБ в породах есть итог весьма сложных процессов, в которых закономерности, связанные с условиями формирования толщ, были в дальнейшем сильно искажены в постседиментационный период: при катагенезе и гипергенезе.

Фациальный фактор проявляет себя как на уровне крупных стратиграфических единиц, так и в пределах горизонтов. Именно с фациальным фактором мы связываем устойчиво повышенные содержания ХБ в некоторых толщах. Таковы известняки и глинистые известняки среднего девона (уьинское пересечение), известняки и кремнистые известняки депрессионных фаций верхнего девона-нижнего карбона (турне) в районе Подчерема - Еджид-Кырты; морская-сероцветная толща нижней перми. Все

<sup>1</sup> В указанный период отложения Лемвинской зоны систематически не изучались. Казалось, что эти миогеосинклинальные толщи, вовлеченные в интенсивную вариссийскую складчатость, едва ли могут представить интерес для нефтепоисковых целей. Между тем данные, полученные нами в последние годы для черносланцевых толщ Пай-Хоя, показали, что последние весьма богаты органическим веществом. В разнообразных силикатах и глинисто-кремнистых сланцах силура-карбона даже среднее содержание  $C_{орг}$  составляет 3-5%, что на целый порядок выше кларка. В „углистых” же разновидностях сланцев, пользующихся широким распространением, содержание  $C_{орг}$  достигает 10-15%! Учитывая, что ОВ этих пород несомненно имело битуминозную природу, можно не сомневаться в том, что черносланцевые толщи Пай-Хоя и аналоги их в Лемвинской зоне Урала продуцировали в период катагенеза огромные массы углеводородов. Поскольку на платформенном борту Лемвинской зоны в палеозое часто располагались рифовые массивы (Елисеев, 1978), формирование залежей углеводородов было весьма вероятным. Конечно, весьма сложный вопрос о сохранности этих залежей может быть решен только с привлечением комплекса литологических и структурных критериев (Елисеев и др., 1975).

перечисленные толщи обладают регионально повышенной битуминозностью сингенетичного типа. На более низком уровне фациальный фактор обусловил формирование отдельных литотипов, например в пределах разновозрастных отложений карбона, — известняков и доломитов. И хотя трудно сказать, каково было первичное распределение ХБ между этими литотипами, в настоящее время оно контролируется их пористостью; по этой причине доломиты, как правило, несколько обогащены ХБ по сравнению с ассоциирующими с ними известняками, а среди последних высокопористые биоморфные разности часто богаче ХБ, чем детритовые и т. д. Таким образом, хотя здесь распределение ХБ контролировалось уже вторичными процессами (перемещение ХБ в более пористые среды), причина различия физических свойств все же фациальная.

Влияние структурно-тектонического фактора проявляется в том, что при прочих равных условиях все точки с макроскопическими битумопроявлениями имеют четкую структурную локализацию. Они либо приурочены к своду весьма крупной Щугор-Вуктыльской антиклинальной складки, либо к поверхности регионального стратиграфического несогласия между нижнепермскими и более древними (обычно карбоновыми) толщами, либо, и это почти без единого исключения, — к зонам крупных разломов. Последнее настолько характерно, что, встретив в карбонатной толще макроскопическое битумопроявление, можно с уверенностью предполагать наличие рядом зоны разлома. Такова, например, зона тектонического контакта терригенной нижней перми и нижнего карбона на Илыче, контакт верхнего девона и среднего карбона на р. Кисунье (приток р. Уньи) и т. д. В этих зонах, как правило, кроме обогащения битумоидами имеется сильное обогащение породы углеводородными газами. Наконец, влияние катагенетического фактора, так же как и для  $S_{орг}$ , сказывается в том, что при прочих равных условиях отложения восточных приуральских разрезов значительно беднее битумоидами, чем западных. И здесь причиной являются далеко зашедшие процессы катагенеза, приведшие к эмиграции битумоидов из пород.

Среднее значение битумоидного коэффициента  $\beta_{ХБ}^1$  по отдельным толщам и литотипам испытывает значительные колебания — от менее чем 0.8 до 36.2%. Самыми низкими значениями характеризуются доломиты фаменского яруса, известняки верхов визе и среднего-верхнего карбона на Подчереме, сильно метаморфизованные толщи ордовика и сидура на Илыче. Умеренно низкие значения  $\beta$  (1.6–1.2%) характерны для доломитов венлока, глинисто-карбонатных пород нижнего девона (щугорское пересечение), франских доломитов,

$$^1 \beta_{ХБ} = \frac{ХБ}{C_{орг}} \cdot 100\%.$$

верхневизейских и башкирских известняков, верхнепермских пестроцветов. Умеренно высокие значения  $\beta$  (2-6%) найдены в доломитах нижнего вендока, терригенных обломочных породах нижнего-среднего девона.

Наконец, наивысшими значениями характеризуются терригенные отложения нижней перми, в особенности песчаники. Замечательно, что некоторые толщи, обладающие высокой битуминозностью и даже макропроявлениями битумоидов (нижнетурнейские отложения депрессионной фации на Подчереме), обладают умеренной величиной  $\beta$ , что указывает на существенно местную природу содержащегося в них битумоида, испытывающего лишь незначительное перемещение.

Кроме  $\beta$ , для распознавания вторичных битумоидов нами широко использовались частотные графики распределения ХБ, зависимость в координатах „содержание битумоида-ширина „зоны“ на капиллярной вытяжке“, данные о содержаниях битумоидов в жильном кальците и в конкрециях и некоторые др. Общее заключение о протекании процессов первичной миграции делалось по комплексу признаков (Юдович, 1975а).

## § 2. Региональная закономерность состава битумоидов

Состав битумоидов типа „А“ качественно оценивался по характеру люминесценции капиллярных вытяжек (бумажных хроматограмм) по шкале В.Н. Флоровской: легкий (ЛБА), маслянистый (МБА), масляно-смолистый (МСБА), смолистый (СБА) и смолисто-асфальтеновый (САБА). Исследования показали, что состав битумоидов палеозойских толщ охватывает весь этот интервал - от легких, существенно углеводородных до очень тяжелых, смолистых и смолисто-асфальтеновых. При этом наметилась определенная закономерность, касающаяся связи между составом и содержанием ХБ в породах. Как выяснилось, в одних случаях между содержанием ХБ в породе и его составом существует отчетливая связь: по мере нарастания содержания состав ХБ становится все более тяжелым. Так, при содержаниях ХБ до 0.001% в отложениях карбона р. Подчерем (рис. 27) преобладают легкие и маслянистые битумоиды, при более высоких содержаниях появляются масляно-смолистые, а при содержаниях свыше 0.05%, как правило, преобладают смолистые и смолисто-асфальтеновые битумоиды. Эта закономерность ранее была подмечена по Предкавказью Л.А. Польстер (1962), но она сочла ее искусственной, обусловленной ошибками анализа. Однако объективное существование такой закономерности доказывается не только проведенными нами специальными экспериментами по хроматографированию ХБ при различных разбавлениях экстракта, но и тем, что она отмечается в ряде других районов. Например, полная аналогия с нашими данными видна

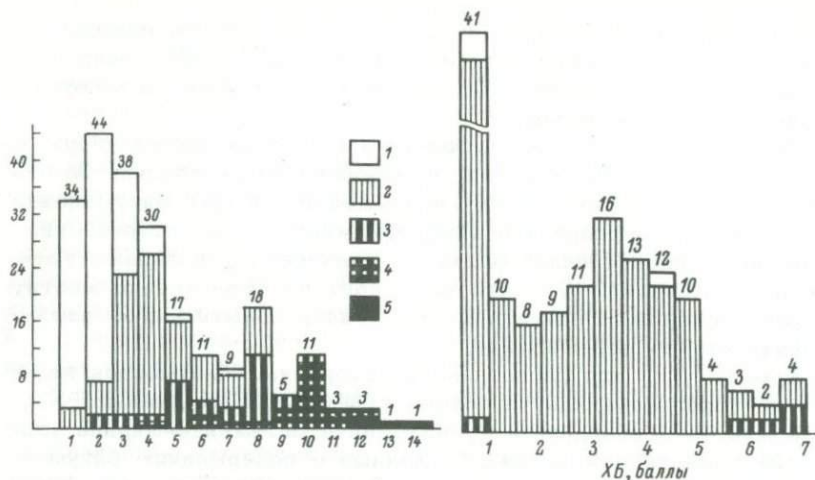


Рис. 27. Частотный график распределения ХБ в визейских известняках Подчерема.

По абсциссе — содержание ХБ в баллах, по ординате — число проб. Типы ХБ: 1 — легкий, 2 — маслянистый, 3 — масляно-смолистый, 4 — смолистый, 5 — смолисто-асфальтеновый. Видна четкая корреляция между содержанием и составом: увеличение осмоленности битумоида по мере увеличения его содержания в породе.

Рис. 28. Соотношение состав-содержание для битумоидов района Илыч-Унья. Между содержанием битумоида и его составом корреляции нет.

в результатах А.А. Матвеевой и М.А. Недбайло (1968), изучавших битуминозность неогеновой молассы Закарпатского внутреннего прогиба. Опирируя анализами около 1000 образцов из кернов скважин, пройденных до глубин около 1500 м, авторы различают фоновое (0,005–0,02%) и аномальное (более 0,02%) содержания ХБ. При этом оказалось, что точно так же, как и у нас на Подчереме, в пределах фона наиболее развит маслянистый тип битумоида, а в пределах аномалий — маслянисто-смолистый. Еще замечательнее явная зависимость состава битумоидов от глубины; особенно различаются битумоиды из надсолевой (0–250 м) и подсолевой частей разреза (глубже 250 м): 0–250 м, 21 проба: битумоид МСБА — 19, СБА — 81%; 250–1150 м, 95 проб: битумоид МСБА — 80, СБА — 20%; 1150–1500 м, 35 проб: битумоид МБА — 75, МСБА — 25%. Из этих данных отчетливо видно „утяжеление“ битумоида в направлении к верхам разреза. На глубине более 1150 м вообще нет смолистых битумоидов, затем они появляются и пропадают маслянистые,

а в надсолевой толще смолистые битумоиды уже резко преобладают.

В то же время в других случаях никакой закономерной связи между составом и содержанием ХБ нами не отмечалось: как легкие, так и смолистые составы битумоидов могут встречаться при различных концентрациях ХБ в породах (рис. 28). Оказывается, существует определенная региональная приуроченность указанных двух типов зависимостей. В Щугор-Подчерем-Вуктыльском регионе зависимость „содержание-состав” очень четкая, а южнее она исчезает. Но эти два региона существенно отличаются в палеотектоническом развитии. Первый принадлежит к Средне-Печорскому поперечному поднятию; здесь в конце карбона проявились интенсивные восходящие движения, в результате которых во многих пунктах часть каменноугольных отложений была размыта. Южнее же, в районе Илыча, Малой Печоры и Уньи в позднем карбоне-ранней перми геологическая обстановка существенно не изменилась, в связи с чем здесь наблюдаются непрерывные разрезы верхнего карбона-нижней перми. Установленную зависимость между составом и содержанием битумоидов мы считаем возможным связать с процессами разгерметизации недр, с появлением системы трещин в породах и возникавшими в связи с этим интенсивными миграциями битумоидов. Хотя сам механизм возникновения зависимости „состав-содержание” еще не ясен (почему большему содержанию ХБ соответствует и его большая осмоленность), мы думаем, что это проявление гипергенных изменений первоначально легкого нефтеподобного аллохтонного (миграционного) битумоида (микронепти - в понимании Н.Б. Вассоевича).

Установленная закономерность дает, таким образом, новый критерий для различия нефтепроизводивших толщ. Поскольку решающим признаком нефтепроизводивших толщ является именно интенсивность протекания в них процессов первичной миграции битумоидов, то существование зависимости „состав-содержание” приобретает диагностическое значение. К аналогичному заключению можно прийти, анализируя данные по другим регионам, например по Припятской впадине (Лапуть, 1970), Устьюрту (Юлдашев, 1971 г.) или Якутии (Жданов, Гординский, 1968).

### § 3. Рассеянные газы в палеозойских толщах

Значительный интерес представляют данные о содержании и составе газов из пород. Особенность этих данных в том, что газы были извлечены не из бурового раствора (как при газовом каротаже) и не из герметического кернонаборника (как при опробовании скважин), а непосредственно из образцов, взятых в обнажениях. Несмотря на то, что породы длительное время

## Сравнительная газонасыщенность осадочных толщ

Объект исследования	Источник	УВ $C_1-C_5$ , см <sup>3</sup> /кг
Породы законтурных скважин газовых и нефтяных месторождений	Соколов, 1971	0.01-15
Породы из скважин негазонефтеносных площадей	"	0.0003-0.008
Осадочные породы Шелковской и Калужской площадей для искусственных газохранилищ	"	0.006-0.008
Карбонатные породы девона-перми Подчеремского пересечения западного склона Урала	Наши данные	0.2-25
Карбонатные породы силура-перми Илычского и Мало-Печорского пересечения западного склона Урала	"	0.7-85
Жильные кальциты из карбонатных пород карбона Илычского и Мало-Печорского пересечения	"	74-295
Жильные кальциты из терригенных пород нижней перми Илычского и Мало-Печорского пересечения	"	63-271

подвергались действию факторов гипергенеза, они сохранили поразительно высокие содержания газов. Из данных табл. 17 хорошо видно, что опробованные нами отложения палеозоя уральского обрамления Верхне-Печорской впадины характеризуются весьма высокой газонасыщенностью. Несомненно, что процессы генерации УВ в этих толщах имели огромные масштабы.

Характерно, что особо высокими содержаниями углеводородных газов выделяются жильные кальциты из карбонатных и терригенных толщ (табл. 18). Например, содержания метана достигают 254 см<sup>3</sup>/кг (78.6% в сумме газов), этана - свыше 28 см<sup>3</sup>/кг, бутана - 11.9 см<sup>3</sup>/кг, сумма ТУ доходит до 11.2-12.6% суммы газов. При этом жирный газ из кальцитов в терригенной толще нижней перми по составу гораздо ближе к вуктыльскому, чем любой другой газ из карбонатных толщ. Поэтому несомненного внимания заслуживает гипотеза П. Т. Савинкина (1972), связывающего образование Вуктыльской залежи с латеральной миграцией газа из артинской терригенной толщи, а не из вмещающих карбонатов среднего карбона.

Содержание газов (в см<sup>3</sup>/кг) в жильных кальцитах

Номер пробы	Материал	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Ильичское пересечение							
78В/8	Крупнокристаллический кальцит, сильно пахнувший бензином, из прожилка в артинских песчаниках	13.4	205	38.4	0.7	21.4	8.28
79В/4	Кальцит из трещины растяжения в ядре складки артинских песчаников, сильно пахнет керосином	19.71	55	46.5	0.5	4.80	2.10
50В/7	Прожилок кальцита в серпуховских известняках, 10 см в раздуве	4.11	72	40.5	0.1	1.60	0.25
Малопечорское пересечение							
56ВП/46	Кальцит из послышной жилы в артинских песчаниках, пахнет бензином	5.0	231	39.2	0.4	28.75	11.89
66ВП/6	Кальцит из тульских известняков, с примазками битума, сильно пахнет керосином	20.7	254	34.1	-	6.56	3.34
66ВП/8	То же	3.2	148	8.9	0.3	0.14	5.45
Уньинское пересечение							
72ВУ/13	Кальцитовая брекчия в живецких известняках	11.59	34	159	0.4	3.84	1.72
Кыл-320	Кальцитовая брекчия во франских известняках	1.1	74	16.1	0.5	5.47	1.85
	То же, с битумом	8.6	224	59	0.6	19.13	5.86
60ВУ/478	Крупнокристаллический кальцит из гнезда в среднекарбонных известняках, с примазками битума	4.5	16.5	4.9	-	0.7	-

Палеозойские толщи Западной структурной зоны Урала сходны с платформенными лишь в общих чертах - на уровне формаций (Пучков, 1975; Елисеев, 1978). В структурном отношении они резко отличаются, и это отличие особенно заметно в интенсивности проявления поздних, эпигенетических процессов. Например, по данным определения отражательной способности витринита из бобриковских углистых аргиллитов разреза „Патракарием“, на Илыче ОБ находится на коксовой стадии катагенеза, тогда как в западных приплатформенных разрезах того же возраста (Подчерем, Еджид-Кырта) степень катагенеза не превосходит стадии Д-Г. Помимо термобарического воздействия, которое претерпели толщи восточных разрезов, они подвергались и сильным динамическим напряжениям в период орогенеза. Породы, в особенности в сводах антиклинальных структур, сильно растрескивались; в них проникали из более глубоких горизонтов разреза горячие рассолы, и таким образом формировались многочисленные кальцитовые и кварц-кальцитовые жилы.

Большая территория региона позволяет сравнить толщи разной степени изменения и тем самым оценить, насколько эпигенетические процессы сказались на распределении малых элементов и компонентов ОБ.

#### § 1. Геохимические особенности жильной минерализации

Жильная кальцитовая или кварц-кальцитовая минерализация является неизменным спутником всех тектонических нарушений в карбонатных и особенно в глинисто-карбонатных породах; замечается довольно отчетливая корреляция между количеством жильного материала (на единицу объема пород) и размерами зоны разлома. В участках с особенно напряженной разломной тектоникой (верховья Илыча, М. Печоры) количество жильного материала становится даже соизмеримым с количеством материала вмещающих пород: берег под обнажениями бывает на десятки метров усыпан обломками кварц-кальцитовых жил. При изучении таких разрезов нами всегда опробовались и жилы; для

одного из районов (ильчское пересечение) было проведено более подробное изучение кварцев и кальцитов. С некоторой долей условности в пределах этого района можно выделить два самостоятельных участка: а) участок верховой Ильча, включающий отложения ордовика, венлока и лудлова; здесь в нескольких обнажениях встречены дайки или пластовые тела диабазов, а поблизости расположена крупная интрузия (гора Столбовая); б) участок среднего течения Ильча и его левого притока Ичет-Ляги с отложениями от нижнего ордовика (тельпосская свита) до среднего девона (пристаньская свита); сюда же входит район полиметаллического месторождения Шантым-Прилук (верхний ордовик-венлок).

Намечаются некоторые общие черты жильной минерализации в изученном районе. Состав жил зависит от состава вмещающих пород. В чистых известняках и доломитах жилы, как правило, кальцитовые, совсем без кварца или с очень небольшим его количеством. В известняках с заметным содержанием терригенной глинистой и обломочной (кварцевой) примеси (все лудловские разрезы и карбонатная толща нижнего-среднего ордовика на Ичет-Ляге) в жилах наряду с кальцитом обязательно присутствует и кварц. Наконец, если жилы приурочены к участкам с сильным окремнением (обн. 126В), залегают в существенно кремнистых породах (обн. 114В) или в существенно кварцевых терригенных обломочных породах (обн. 119В, 11Л, обр. 11Л/15, 18), то они почти нацело кварцевые. Эти факты, а также и данные о морфологии и строении жил свидетельствуют об „альпийском“ характере жильной минерализации. Можно думать, что растворенные кремнезем и карбонаты перемещались в растворах, по-видимому, недалеко от места, где они были выщелочены из вмещающих пород. В кварц-кальцитовых жилах, как правило, кварц тяготеет к ядру жил, что указывает на кристаллизацию кварца позже основной массы кальцита. Жилы чаще всего залегают параллельно напластованию. Секущие жидки наблюдались в единичных случаях, причем почти всегда можно было предположить, что они синхронны послонным жилам.

Жилы разных участков, по-видимому, разновозрастные. На севере (верховья Ильча) они субсинхронны интрузиям диабазов, южнее и на Ичет-Ляге они скорее пермотриасовые. Синкинематичный облик этих жил показывает, что минерализация, по-видимому, была одновременной со складчатыми деформациями или последовала сразу за ними. Вряд ли движение растворов было сильно оторвано во времени от самих деформаций.

Участок верховой Ильча характеризуется присутствием верхнесилурийских-нижнедевонских (Фишман и др., 1969) или даже раннекарбонатовых (Симаков, 1973) интрузий диабазов. Пример детально изученного нами обн. 12П (лудлов), которое характеризуется особенно обильной жильной минерализацией, подсказы-

вает, что интенсивность последней в этом участке района коррелируется с близостью диабазовых тел.

Мощность и протяженность жил разнообразны. В раздувах, приуроченных к полостям отслоения в антиклинальных перегибах слоев, мощность жил достигает 1.5 м. Таковы крупные жилы в пределах Шантымского рудного района (обн. 128В „Амбар-Кырта“, обн. 17Ю на руч. Ичет-Сотчемьель) и некоторые жилы на Ичет-Ляге. Однако чаще всего мощность жил не превышает 5 см, гораздо реже доходит до 10 см. Сравнительное постоянство мощностей жил указывает на примерно одинаковую ширину межпластовых полостей, которые промывались растворами. В наиболее мощных жилах обычно содержатся реликты вмещающих пород, чаще несметанные, полосовидные.

К в а р ц и к а л ь ц и т из этих жил изучали разными методами. Для анализа кварца пробы дробили до крупности частиц 0.5-0.25 мм, очищали от сростков кальцита солянокислотной обработкой, а от загрязнения хлоритом, серицитом, окислами железа, иногда полевыми шпатами - отборкой под бинокулярной лупой. Чисто отобранные зерна в количестве около 50 мг поступали на количественный спектральный анализ по методике В.Х. Деннена в модификации Г.Е. Юшковой (1973).

Кальцит измельчали на виброистирателе до аналитического состояния и затем анализировали количественным спектральным методом на содержание Mn, Sr, Ba. В кальците определяли также содержание битумоидов как стандартным полуколичественным методом, так и разработанным нами количественным методом на модернизированном флуориметре ФО-1 (Юдович, Никифоров, Кетрис, Фридендер, 1973).<sup>1</sup>

Г.Н. Боболович провел термометрическое изучение некоторых наших образцов методом гомогенизации газовой-жидких включений (табл. 19).

Данные о содержаниях элементов-примесей в кварце показывают, что содержания лития варьируют в пределах одного порядка - от десятых долей до 4 г/т в кварце из венлокского песчаника (обр. 11П/166). В подавляющем большинстве случаев содержания лития меньше, чем 1 г/т. Содержания алюминия укладываются в интервал 25-165 г/т, но большинство образцов содержит не более 100 г/т. Кварцы северного района (толща с диабазами - обн. 11, 12, 13П, 2, 4Т) довольно отчетливо обогащены алюминием по сравнению с кварцами среднего течения Илыча. В первых количество Al не опускается ниже 50 г/т, достигая максимума - 165 г/т в кварце из жил, содержащих мелкие щетки хрусталя (венлокские песчаники, обн. 11П). Во вто-

<sup>1</sup> Выборка проб кальцита, изученных на содержание битумоидов, была более обширной и включила в себя ряд проб отложений девона, карбона и перми как на Илыче, так и севернее, в районе Подчерема.

## Температуры гомогенизации газово-жидких включений

Район, возраст вмещающих пород	Минерал	Температуры гомогенизации включений, °С
Верховья Илыча, в удалении от диабазов; ордовик-силур	Кальцит	120-200
Верховья Илыча, вблизи диабазов; пудлов	Кальцит	210-235
	Кварц	250-300
Шантымское рудное поле; верхи ордовика	Кварц	260-270
Ичет-Ляга; метаморфическая толща доордовика	"	245-315
Ичет-Ляга; карбонатная толща ордовика	Кварц	180-200
	Кальцит	150-170

рых же содержания  $Al$  очень близки и попадают в интервал 30-50 г/т. Магний обнаружен во всех образцах в концентрациях от 11 до 170 г/т, но, как правило, его содержания не превышают 30 г/т. Обогащения  $Mg$  наблюдаются в кварце из доломитовых брекчий и полимиктовых песчаников (обр. 4Т), т.е. в таких средах, которые сами заметно обогащены магнием. Железо встречено только в нескольких образцах в очень небольших концентрациях (17-47 г/т). Кальций присутствует в нескольких образцах в количестве от 20 до 200 г/т; максимальные содержания характерны для кварца из доломитовых брекчий Шантымского рудного поля. Характерна стерильность по  $Ca$  кварца из кварцсодержащих пород;  $Ca$  встречается только в кварце из карбонатных пород, за исключением одного обр. 23Т/4а из аргиллитов; впрочем, и эти породы заметно карбонатны.  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Ti$  встречаются эпизодически без видимых закономерностей.

Сравнение составов жильного кварца и вмещающих пород позволяет в первом приближении выделить две группы элементов: первая ( $Al$ ,  $Li$ ) индицирует, по-видимому, температуру растворов; вторая ( $Ca$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Cu$ ,  $Ti$ ) больше отражает не температуру, а концентрацию примесей в растворе (и соответственно - во вмещающей породе). Реконструкция температуры формирования кварца по содержанию  $Al$  (Denpen e.a., 1970) дает 200-300° для южных и более 300° - для северного участков. Как видим, эти данные имеют тот же порядок величины, как и полученные методом гомогенизации включений. В целом отмечаем несоответствие температур фор-

мирования жил, определенных по этим данным, и предполагаемых температур прогрева вмещающих пород, скорее всего не превышавших  $250^{\circ}$  (низы зеленосланцевой фации регионального метаморфизма),<sup>2</sup> а в большинстве точек бывших еще ниже. Таким образом, растворы были более нагреты, чем вмещающие породы и могли иметь глубинный источник. Однако кварцы стерильны в отношении рудных элементов и Au, за исключением одной-двух жил на Ичет-Ляге со следами Au. Массовые анализы вмещающих пород и жильного кальцита на содержание свободного битумоида А, экстрагируемого хлороформом (ХБ), показывают, что общая битуминозность толщ очень низка (не более 0.001%) в связи с далеко зашедшими процессами ката- и метагенеза. Тем не менее при общем низком фоне кальциты все же обычно содержат ХБ в 2-4 раза больше, чем вмещающие породы. Несомненно битумоид, как и неорганический жильный материал, является продуктом водной или газовой-водной экстракции вмещающих пород.

Особенно интересным оказалось изучение связанного „битумоида С” в кальцитах. Битумоид С извлекался спиртобензолом после извлечения ХБ и растворения кальцита в 2% HCl. Содержания битумоида С оказались в среднем в 4 раза выше, чем содержания свободного спиртобензольного битумоида А. Имеющиеся данные позволили предположить, что доля битумоида С в суммарном битумоиде отрицательно коррелирует с температурой формирования кальцитов; кроме того, чем более нейтрален битумоид А, тем больше и доля битумоида С в кальците. Вероятно, понижение температуры кристаллизации кальцитов, сопровождаемое возрастанием роли связанного битумоида С, привело одновременно к резкому снижению растворимости кислых тяжелых битумоидов, экстрагируемых нагретыми растворами из вмещающих пород; в раствор при этих условиях могли переходить лишь относительно нейтральные битумоиды нефтяного типа (Юдович, 1976в).

Были изучены также соотношения между содержанием Mn, Ba и Sr в жильном кальците и во вмещающих породах. Оказалось (табл. 20), что содержания бария в кальците, по-видимому, не зависят от его содержания во вмещающих породах, причем в последних оно обычно выше вследствие преобладания в них терригенного бария. В целом Ba - элемент, совершенно нехарактерный для изученных кальцитов. Содержание марганца в кальците четко коррелирует с содержанием его во вмещающих породах. В целом кальцит, по-видимому, не богаче Mn, чем

<sup>2</sup> Об этом свидетельствует парагенезис мусковит-кислый плагиоклаз в рассланцованных и мраморизованных ордовикских известняках на Ичет-Ляге, т.е. на участке, наиболее близком к Уралу; в других участках породы, по-видимому, даже не вышли за пределы стадии позднего катагенеза - начального метагенеза.

Средние содержания (в %) элементов-примесей в жильном кальците из отложений ордовика и силура

Номер обнажения	Район	Геологический возраст	Число проб	Среднее содержание, %		
				Mn	Sr	Ba
4П	Верховья Илыча	Средний ордовик (?)	2	0.010	0.15	0.0035
6П	"	Верхний ордовик	4	0.015	0.08	0.0060
128В	Шантымское рудное поле, разрез "Амбар-Кырта"	То же	5	0.010	0.12	0.0037
97В	Среднее течение Илыча, разрез "Шежимды"	Средний ордовик	6	0.10	0.10	0.0058
Л	Река Ичет-Ляга	Средний и верхний ордовик	4	0.050	0.27	0.0051
99В, 101В	Среднее течение Илыча	Нижний силур	2	0.006	0.011	0.0056
123В, 124В	Шантымское рудное поле, разрез "Цивилева Слуда"	То же	4	0.009	0.10	0.0059
12П, 13П	Верховья Илыча, разрез "Сотчук"	Лудлов	47	0.018	0.11	0.0053
10П, 11П	Верховья Илыча	Нижний силур	3	0.006	0.08	0.055
2Т	"	Лудлов	2	0.012	0.06	0.0075
12Т, 14Т	"	"	2	0.008	0.12	0.0058
23Т	Верховья Илыча, разрез "Укьюдин"	Нижний лудлов	4	0.020	0.14	0.0052

вмещающие породы, но здесь ощутима неполнота данных (анализировали в основном кальцит из лудловских толщ). Стронций резко обогащает кальцит по сравнению с вмещающими породами. Даже в тех немногих случаях, когда содержания Sr в кальците и породе соизмеримы, в пересчете на карбонатное вещество кальцит окажется явно богаче, чем вмещающие породы (в этих случаях преимущественно мергели). В целом содержание Sr в породах очень редко достигает 0.1%, в кальците же содержания Sr 0.1% и больше встречены в половине всех проб. В отдельных пробах кальцита содержания Sr доходят до 0.3%. Содержания стронция в кальците в общем коррелируют с «фоном» стронция во вмещающих породах, однако большая дисперсия содержаний и сам факт явного увеличения соотношения Sr/Ca позволяет предположить, что эта картина является результатом температурного режима кристаллизации кальцитов. Причина обогащения стронцием жильных кальцитов связана с сильным накоплением Sr в горячих рассолах, залегающих в карбонатных толщах (Юдович, Майдль, Иванова, 1980). Температурная зависимость содержания Sr в кальците, находящемся в равновесии с раствором, позволяет в принципе использовать Sr в качестве геотермометра для оценки температур формирования кальцитовых жил.

Итак, кальцитовая и кварцевая минерализация в отложениях ордовика и силура изученного района западного склона Урала оказалась неожиданно высокотемпературной. Данные о температуре минералообразования, полученные по содержаниям Al в кварцах и методом гомогенизации включений, дают широкий интервал температур: от 125 до 370° С. На ряде участков температуры минералообразования получаются более высокими, чем разумно допустимые температуры прогрева вмещающих пород. Таким образом, жилы должны квалифицироваться как гидротермальные. Этот результат как будто противоречит „альпийскому“ характеру жил и всем геологическим наблюдениям, из которых следует, что жильный материал был мобилизован из вмещающих пород. Около жил нет заметных экзоконтактовых изменений, кроме перекристаллизации пирита в породах. К тому же в составе жил нет характерных элементов гидротермального парагенезиса (As, Sb и др.), поэтому „гидротермы“ нельзя считать постмагматическими растворами даже в том случае, когда жилы ассоциируют с диабазами.

Противоречия снимаются, если допустить, что горячие воды проникли в осадочные толщи и з более погруженных горизонтов разреза, что по времени можно связывать с началом герцинского орогенеза. Эти воды, по-видимому, были насыщены углекислотой и могли растворять большие массы карбонатов. В настоящее время считают реальной генерацию углекислоты в результате высокотемпературного гидролиза осадочных карбонатов (Киссин, Пахомов, 1969).

Предполагаемый возраст кальцит-кварцевой минерализации хорошо согласуется с этапами процессов магматизма и метаморфизма, установленными на основании многочисленных определений абсолютного возраста. М.В. Фишман и сотрудники (1969) отмечают характерные максимумы на частотных кривых распределения радиогеологических дат, из которых для нас представляют интерес три последние:  $D_2 - C_1$  (365-305 млн. лет),  $C_2 - P_1$  (305-240 млн. лет),  $P_2 - T$  (240-200 млн. лет). Они отмечают (с. 18): „В конце девона-начале карбона началось погружение всего уральского региона и накопление толщ верхнепалеозойских осадков. Более древние геологические образования подверглись метаморфизму, наиболее активно проявившемуся в локальных тектонически ослабленных участках. Термодинамическое возмущение геологических образований в этих зонах обусловило развитие геохимических процессов, близких к постмагматическим”.

В итоге можно констатировать, что эпигенетические процессы перераспределения вещества в карбонатных и терригенно-карбонатных толщах, вещественным выражением которых являются кальцитовые и кварц-кальцитовые жилы, сильно затрагивают в первую очередь подвижные (битуминозные) компоненты органического вещества, а из малых элементов - стронций. Содержания же в породах  $Mn$  и  $Ba$  существенных изменений не претерпевают, так как они не накапливаются в жилах по сравнению с вмещающими породами. Однако необходимо к этому добавить, что в карбонатных толщах карбона мощным эпигенетическим миграциям подвергаются не только  $Sr$ , но и  $Ba$ ,  $V$  и в особенности  $F$ . Все эти элементы дают резкие локальные аномалии в форме макро- или микроскопических выделений собственных минералов: целестина, барита, флюорита и др. Подробнее эти вопросы разобраны на с. 199.

## § 2. Влияние катагенеза на битуминозность флишoidных толщ

Перераспределение компонентов из вмещающих пород в кальцитовые жилы - лишь наиболее очевидный эффект воздействия эпигенетических процессов. Однако в целом ряде ситуаций такое воздействие можно доказать, привлекая к рассмотрению коллекторские свойства пород. Попытаемся показать это на примере первичной миграции битумоидов, которая, как сейчас общепринято, протекает в катагенезе. Для изучения этого процесса очень удобны флишoidные толщи. Действительно, с позиций нефтяной геохимии элементарный ритм флишoidной терригенной толщи представляет собой отличную модель для изучения процесса первичной миграции битумоидов. Например, элементарный ритм нижнепермской толщи представляет собой сочетание

пластов-генераторов битумоидов (аргиллиты и некоторые алевролиты) и пластов-коллекторов битумоидов (гравелиты, песчаники и некоторые алевролиты). Конкреционные терригенно-карбонатные прослои в зависимости от своих коллекторских свойств могут выполнять ту или иную функцию. В ритмичных разрезах карбонатного типа (например, ордовикских, лудловских, депрессионных турнейских, московских и др.) к материнским можно отнести терригенно-карбонатные пласты (мергели, известковые глины и др.), а к коллекторским — пласты более чистых известняков.

В настоящее время накоплено огромное количество данных о содержаниях битумоидов в породах (Конторович, 1976). Из этих данных следует, что количество битумоидов в породах положительно коррелирует с количеством ОВ или, что то же самое, с количеством  $C_{орг}$ . Поэтому, в частности, содержание наиболее нефтеподобного битумоида типа ХБ в пластах-генераторах, характеризующихся большими содержаниями  $C_{орг}$ , должно быть большим, чем в пластах-коллекторах, в которых содержания  $C_{орг}$  почти всегда ниже.

Однако такое распределение должно характеризовать лишь те ритмы, в которых битумоид не испытывал перемещения (первичной миграции). Если же материнские пласты отдавали часть битумоида в соседние коллекторы, то в последних содержание битумоида должно увеличиваться — непропорционально содержащемуся в них  $C_{орг}$ . Таким образом, исходя из общих соображений, в элементарном ритме, представляющем собою сочетание материнских пластов и пластов-коллекторов, может наблюдаться распределение битумоида двух типов: 1) сингенетичное распределение (содержание ХБ в породе в общем следует за содержанием  $C_{орг}$ ), 2) эпигенетичное распределение (содержание ХБ не пропорционально содержанию  $C_{орг}$ ). В случае сингенетичного распределения можно при опробовании элементарного ритма ожидать нарастания ХБ в ряду: гравелиты-песчаники-алевролиты-аргиллиты, а в случае эпигенетичного распределения содержание ХБ в коллекторах (гравелиты, песчаники, некоторые алевролиты) может оказаться не меньшим, а быть может, и большим, чем в аргиллитах. Поскольку в пределах одного (не очень большого) разреза, а тем более в пределах одного ритма, степень катагенного превращения ОВ одинакова, то интенсивность отдачи битумоидов в коллектор будет зависеть только от свойств материнского и коллекторского пластов. В частности, если коллекторские свойства песчаников плохие, то эмиграция в них битумоидов из соседних аргиллитов будет затруднена. Другой важный фактор, влияющий на интенсивность эмиграции, — мощность продуцирующего аргиллитового пласта. В свое время А. Э. Конторович предложил модель эмиграции битумоидов в виде хроматографического процесса, в котором „колонка“ (гли-

нистый пласт) сама служит источником подвижной фазы. Согласно этой модели, интенсивность отдачи битумоидов в коллектор сильно зависит от мощности глинистого пласта. При малых мощностях эмиграция проходит гораздо полнее, чем при значительных.

Изложенные теоретические соображения мы проверяли при опробовании палеозойских толщ восточного обрамления В. Печорской впадины - в Шугорском и Илычском пересечениях. Всего по разрезам флишoidalного типа мы располагали около 200 определений ХБ в пробах из 35 обнажений. Для каждого обнажения вычисляли средние содержания ХБ по отдельным литотипам и, сравнивая эти средние, относили распределение ХБ к одному из двух типов. Оказалось, что эпигенетичное распределение ХБ (в песчаных породах содержание ХБ больше или не меньше, чем в глинистых) встречается примерно в 30% всех изученных разрезов южной перми. На одном из обнажений („Кирпич-Кырта“ на Илыче) провели более детальное послойное опробование, при котором охарактеризовали 11 элементарных ритмов. Как и следовало ожидать, даже в пределах одного разреза часть ритмов (шесть) характеризуется сингенетичным, часть (пять) - эпигенетичным распределением ХБ. При этом содержание ХБ в алевритах было обычно таким же, как в аргиллитах. Можно было подметить, что в случае, если между материнским пластом и коллектором залегал прослой конкреционной глинисто-карбонатной породы, содержание ХБ в коллекторе было невысоким. По-видимому, конкреционные прослои служили здесь эффективным экраном для битумоидов.

Породы другой флишoidalной толщи - пестроцветной верхней перми - содержат очень мало ОВ (содержания  $S_{орг}$  на порядок ниже кларка), а по распределению ХБ характеризуются сингенетичным типом: повышенные содержания ХБ обычно встречаются в аргиллитах, в песчаниках ХБ в 2-16 раз меньше. Наконец, в терригенно-кремнисто-карбонатном депрессионном разрезе среднего-верхнего карбона самые высокие содержания ХБ отвечают не самым высоким содержаниям нерастворимого остатка, а умеренным; в то же время и чистые известняки с очень низким выходом нерастворимого остатка часто содержат ХБ больше, чем мергели, хотя в последних содержание н.о. в несколько раз выше. Можно заключить, что в этом разрезе в одних ритмах миграция битумоидов осуществлялась, в других она была затруднена. Первое предположение подтверждается находками здесь макроскопических вторичных битумоидов, а второе - высокими содержаниями ХБ в явно кремнистых породах. Очевидно, эмиграция ХБ из таких пород была затруднена (битумоид был „запечатан“).

Изложенный выше метод выявления процесса первичной миграции прост и доступен, ибо основан на массовых полуколичественных определениях ХБ в сопряженных парах пород „генера-

Сравнение содержаний газов в кальцитах (в см<sup>3</sup>/кг)

Газы	Западные разрезы, девон-пермь		Восточные разрезы, ордовик-силур, терригенно-карбонатные породы, n = 11
	терригенные породы, n = 3	карбонатные породы, n = 5	
CO <sub>2</sub>	13(5-20)	9(3-21)	0.5(0.02-1.6)
CH <sub>4</sub>	164(55-205)	105(16-254)	1.0(0.02-39.6)
N <sub>2</sub>	41(36-46)	52(5-160)	33(4.4-73.1)
H <sub>2</sub>	0.5(0.4-0.7)	0,2(0.0-0.04)	0.15(0.08-0.30)
ТУ	26(7-40)	5(1-10)	Не обн.

П р и м е ч а н и е. n - число проб.

тор-коллектор. Но, конечно, метод этот груб - ведь он позволяет достоверно заметить процесс миграции только тогда, когда значительное количество ХБ уже переместится из пласта-генератора в пласт-коллектор, так что содержания ХБ станут по меньшей мере соизмеримыми. Все же для обследования мощных флишвидных толщ в крупных регионах, подобных нашему, он представляется вполне приемлемым и может рассматриваться как один из критериев геохимического прогноза нефтеносности (Юдович, 1976б). Важно и то, что определение процента ритмов с эпигенетичным типом распределения ХБ дает некую количественную меру интенсивности процесса первичной миграции.

### § 3. Влияние катагенеза на газонасыщенность жильных кальцитов

В гл. 4 отмечалось, что жильные кальциты отличаются удивительно высокими содержаниями УВ-газов, которые значительно превосходят общий фон газонасыщенности вмещающих их пород. Однако такое заключение справедливо только для западных разрезов палеозоя (отложения девона, карбона, перми), относящихся к уральскому борту Предуральяского краевого прогиба. В разрезах более восточных (отложения O-S), где породы подверглись жесткому термобарическому воздействию, кальциты характеризуются не только очень низкой битуминозностью (обычно не более 0,001-0,002% ХБ), но и убогими содержаниями УВ-газов; в составе газа доминирует азот (табл. 21).

Приведенные данные, иллюстрируя столь явную зависимость газонасыщения жильного материала от степени катагенеза вмещающих пород, в то же время служат весьма сильным аргументом в пользу осадочно-миграционной концепции нефтегазообразования. Действительно, бедность газами жильного материала из древних толщ (а выше было показано, что жильный материал заимствован из вмещающих пород) прекрасно увязывается с обеднением вмещающих пород всеми компонентами ОВ - и битумоидами, и даже  $C_{орг}$ , содержания которого в этих толщах заметно меньше кларковых значений. Ясно, что такая корреляция не могла бы возникнуть, если бы УВ-газы поступали в осадочную толщу из фундамента. Тогда логично было бы ожидать, что чем ближе к фундаменту, тем больше газа должно содержаться и во вмещающих породах, и в трещинах, залеченных впоследствии жильным материалом. Поскольку реальное распределение компонентов ОВ, как видим, прямо противоположное, постольку приходится отбросить и предположение о том, что УВ не связаны с осадочными толщами.

Обширная информация, полученная при регионально-геохимических исследованиях, была выше обобщена в форме геохимического описания отдельных единиц разреза, с одной стороны, и в форме очерков геохимии отдельных элементов - с другой. Если „кларковая“ составляющая геохимического описания питает новым материалом геохимическую теорию, то данные об аномальных содержаниях химических компонентов (особенно - редких элементов) имеют и важное практическое значение. Они образуют естественный и необходимый базис для прогнозирования полезных ископаемых, генетически связанных с осадочными толщами.

Рассмотрим с этих позиций весь палеозойский разрез, используя примерно то же его членение, что и в геохимическом описании.

### § 1. Отложения ордовика

В мощной толще ордовика, имеющей в Елецкой зоне трехчленное строение (терригенная песчано-сланцевая—сланцево-карбонатная—карбонатная), аномальные геохимические поля отмечены для элементов-гидролизатов Fe, Ti, Cr и др., для полиметаллов и для Mn. Имеются также данные о повышенной золотоносности некоторых ордовикских толщ и о содержании в них ряда других редких элементов.

Элементы-гидролизаты. Нижняя толща ордовикской системы (тельпосская, или манитанырдская, свита) характеризуется повышенной титанистостью, заметно повышенным титановым модулем, повышенными содержаниями Fe и  $P_2O_5$  и постоянно фиксируемыми аномалиями по редким элементам-гидролизатам: Sc, Nb, а иногда и Cr. При переходе к песчано-карбонатно-сланцевой части разреза (хыдейская свита) эти признаки получают еще более сильное развитие. Причина заключается в том, что на рубеже нижнего и среднего ордовика произошла мощная гумидизация климата; процессы химического выветривания, следы которых мы видим и в красноцветах тельпосской свиты, резко интенсифицировались.

Вещественным доказательством этого служат оолитовые железные руды — новый генетический тип для столь древних отложений нашего региона (ранее не были известны руды такого типа, древнее девонских). Проявления оолитовых руд были обнаружены нами в 1970 г. на Илыче, а позднее В.В. Юдиным — на притоке Илыча Косью (Юдович, Шулепова, 1973; Юдович, Юдин, Шулепова, Хорошилова, 1980). Возраст рудоносной пачки — самые низы  $Q_2$ . Рудные оолиты в пластах детритовых брахиоподо-мшанковых известняков сложены в основном шамотом с примесью железистого карбоната, окислов и гидроокислов Fe. На Илыче (рудоявление Шежимдыкост) содержание суммарной  $Fe_2O_3$  в пластах не превышает 12%, на Косью (рудоявление „Порог“) достигает 25%. В разрезе на Илыче в пачке мощностью около 40 м фиксируется 5 пластов с оолитами мощностью от 0.4 до 3.2 м. На Косью обнаженность хуже, и там отмечен только один, но зато более богатый рудный пласт мощностью 2 м (рис. 29). Он содержит крупные оолиты с большим количеством концентров (рис. 30). Находка оолитовых руд имеет важное, принципиальное значение, ибо она означает: господство гумидного климата в период седиментации; близкое расположение суши, континентальной или островной; явные процессы химического выветривания на этой суше с выносом Fe в морской бассейн.

Следовательно, во-первых, необходимо обратить внимание на возможность обнаружения пластов оолитовых руд промышленного значения. Для этого имеет смысл провести поиски с неглубоким бурением к северу от рудоявления „Порог“, ибо можно предполагать, что в этом направлении руды (по мере приближения к древней береговой линии) становятся богаче. Во-вторых, вполне оправдана постановка проблемы боковостности отложений  $Q_2$ , близких по возрасту к тем, которые заключают в себе оолитовые руды. Действительно, как известно из трудов Н.М. Страхова (1962), бокситы могут рассматриваться как фациальный эквивалент прибрежно-морских оолитовых железных руд, сменяющий их на фациальном профиле.

Примерно тому же интервалу разреза, может быть несколько более высоким слоям, отвечают сланцево-карбонатные толщи, вскрываемые Ичет-Лягой, притоком Илыча. Не исключено, что и здесь имеются оолитовые руды, незамеченные вследствие фрагментарной обнаженности. Характерной особенностью разреза Ичет-Ляги является сильное заражение хромом отдельных горизонтов мергелей и рассланцованных глинистых известняков. В нерастворимых остатках этих пород отмечалось более 1% Cr. Поскольку эти же слои отличаются повышенными содержаниями Fe и других элементов гидролизатов, есть основания и хром относить к продуктам химического выветривания, субстратом которого были, по всей вероятности,

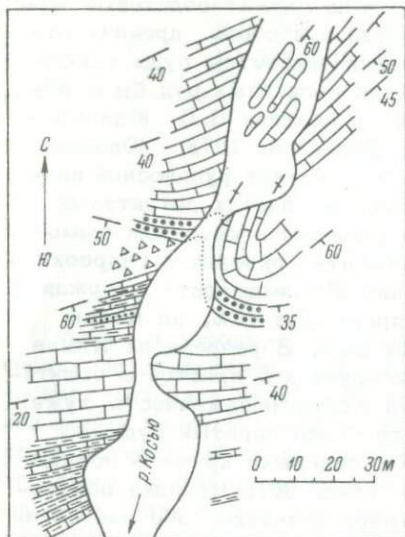


Рис. 29. Геологическая схема порога на р. Косью ильчской. Составил В.В. Юдин.

Точками показан горизонт с шамозитовыми оолитами.

массивы гипербазитов. Таким образом, слои  $U_2$  могут быть объектом поисков и хромовых руд.

**Полиметаллы.** Аномальные содержания  $Cu$ ,  $Pb$  и  $Zn$  характерны не только для красноцветных разрезов  $O_1$ , как на Полярном Урале (Дембовский, 1973), но встречаются и в более высоких горизонтах. В пределах лемвинского блока  $O_1$  на Кисунье, притоке Уньи, отмечается заражение  $Cu$  и  $Pb$  с четким тяготением концентраций  $Cu$  к прослоям зеленых алевролитов среди красно-бурых сланцев. В сланцево-карбонатной толще  $O_{1-2}$  на Ильче и его притоке Косью также отмечаются аномалии, но сильнее всего заражен полиметаллами этот интервал разреза по Ичет-Ляге – в самых восточных выходах хыдейской свиты, вблизи от контакта с метаморфической толщей доордовика. Наконец, в карбонатных слоях  $O_3$ , выделяемых А. И. Першиной в верховьях Ильча, также отмечаются аномалии по  $Pb$  и  $Zn$ .

Все эти признаки аномального геохимического поля подтверждаются и прямыми признаками полиметаллических руд, и главное – разведанными в последнее время крупными рудопроявлениями  $Cu$ .

В частности, на Унье В.В. Юдин в 1972 г. нашел в аллювии обломки ордовикских по виду песчаников с малахитом, а В.А. Варсанюфьева еще в 1933 г. приводила данные о каких-то древних разработках меди („Вилесов рудник“). И хотя при последующих геологосъемочных работах эти данные прояснить не удалось, они ни в коем случае не должны игнорироваться. На Полярном Урале известные рудопроявления локализованы при

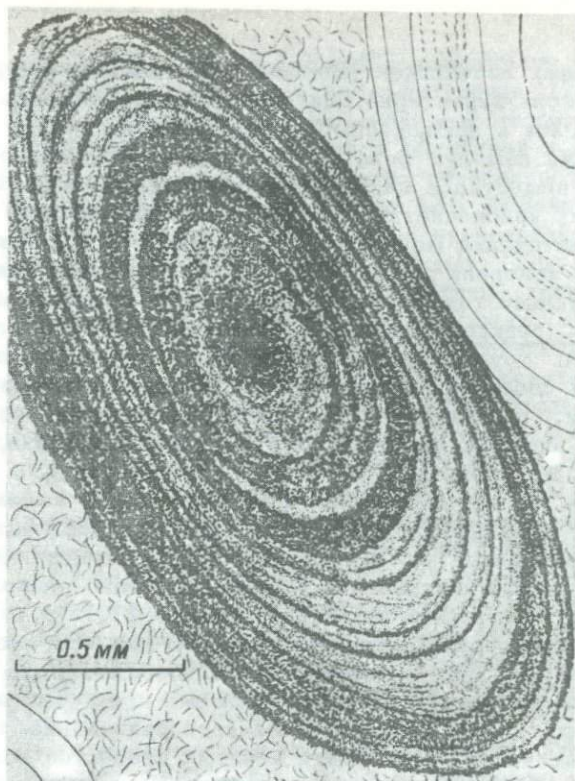


Рис. 30. Внутреннее строение типичного оолита с большим количеством концентров.

В центре — более крупные чешуйки шамозита, в концентрах — шамозит, окислы Fe и карбонат. Рисунок по фотографии.

переходе от Елецкой к Лемвинской зоне и приурочены к контакту нижней и верхней толщ манитаньрдской свиты  $O_1$  (Дембовский, Попов, 1976). Мощность рудоносного горизонта колеблется от нескольких сантиметров до 100–150 м, очень изменчиво и содержание Cu: от сотых долей процента до 28% в отдельных пробах. Разведкой изучено уже три крупных рудопоявления: Саурипейское, Падъягинское и Косъюнское. В 1972–1973 гг. на Косью-Кожимской площади рудоносный горизонт проследили тремя профилями скважин. Содержание Cu изменяется от 0.30% на мощность 4.3 м до 2.5% на мощность 0.8 м при среднем 0.57% на мощность 2.1 м (Забродоцкий и др., 1976). О. Б. Гранович (1972, с. 305) подчеркивает признаки эпигенетичности медной минерализации: наличие структур замещения в рудах, замещение сульфидами обломочных зерен песчаников, тяготение оруденения к известкозистым разностям пород и др. Если учесть также отмеченное нами повышенное содержание  $P_2O_5$  и MnO

в рудоносных песчаниках (Юдович, Дембовский, Кетрис, 1977), которое столь характерно для конкреционных образований, то можно прийти к заключению, что при формировании  $Su$ -минерализации немалую роль сыграли процессы диагенетической миграции вещества в направлении к геохимическим барьерам: контактам красноцветных и зеленоцветных слоев. Однако вопросы источника меди, наличия или отсутствия какого-то фациального контроля рудных горизонтов, остаются пока неясными, что сильно тормозит прогнозирование этого типа руд.

Золото, редкие элементы. Повышенные содержания ряда р.э. и  $Au$  отмечены в основании терригенной толщи  $O_1$  и связаны в своем происхождении с длительным континентальным перерывом, предварявшим накопление ордовикских осадков. Как известно, остатки доордовикской коры выветривания, обнаруженные Г.А. Черновым, впоследствии отмечались и другими геологами, в частности Б.Я. Дембовским. По нашему мнению, известные в тельпосской свите горизонты пироксилитовых и гематитовых сланцев можно рассматривать как метаморфизованные продукты коры выветривания — соответственно глиноземистые и железистые. По данным М.В. Фишмана (1979 г., устное сообщение) эти образования характеризуются резко повышенными содержаниями  $Au$  — примерно на 2 порядка выше кларковых, что хорошо согласуется с современными представлениями о концентрации  $Au$  в процессах корообразования.<sup>1</sup> С процессами механической сортировки коровых продуктов связано, вероятно, и обломочное  $Au$ , отмечаемое в конгломератах тельпосской свиты (Севастьянов, 1972). Кроме того, в этих конгломератах на контакте их с гранитным массивом Мань-Хамбо отмечены концентрации  $TR$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ , имеющие отчасти россыпную, отчасти метаморфогенную природу. Работами ИМРЭ установлено, что пробы, содержащие  $Ta$  и  $Nb$ , обогащены также  $TR$ , в составе которых иттровая группа составляет 10–30%. Минералами-носителями этих р.э. являются ильменорутит, рутит, эксенит, малакон, апатит, а также ортит, рабдофанит, ксенотим. В конгломератах и гравелитах выявлены также повышенные количества  $Zr$ , носителем которого является циркон, содержащий 0.70–3.6%  $HfO_2$ . Ряд признаков, в частности концентрация рудных минералов в цементе конгломератов, а не в обломках (С.С. Щербин, В.Г. Шелагинов, 1966 г.), сближает описанные конгломераты тельпосской свиты с древними рудоносными конгломератами, а

<sup>1</sup> Р.Г. Тимонина в своей диссертации (1978 г.) трактует пироксилитовые сланцы как продукты гипотетического процесса кислотно-выщелачивания в связи с региональным метаморфизмом. Нам эта идея кажется сомнительной. Литолого-геохимический облик тельпосской свиты гораздо лучше согласуется с представлениями о сингенетичных концентрациях  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .

также и с более молодыми – типа третичных конгломератов Нингё-Тоге в Японии. Однако изученность как базальных слоев  $O_1$ , так и вообще толщ  $O_1 - O_2$  остается еще совершенно недостаточной.

**Марганец.** Сланцево-карбонатная толща хыдейской и нижней части шугорской свит  $O_2$  резко отличается от всех остальных палеозойских толщ по среднему содержанию Mn. Действительно, фоновое содержание Mn в большинстве палеозойских карбонатных толщ не превышает 100, редко 150 г/т. Так, мощные толщи силура-карбона содержат вообще ничтожные концентрации Mn, не достигающие даже 50 г/т. Если в этих толщах колебания содержания Mn можно связывать с локальными фациальными факторами, то в огромной сланцево-карбонатной толще  $O_2$  удивительно именно то, что она вся обогащена Mn: фоновым здесь является содержание 400-500 г/т, а к аномалиям относятся уже содержания порядка 1000 г/т. При переходе к доказанным слоям  $O_3$  содержание Mn скачком снижается. Ясно, что обогащение такой мощной толщи может быть связано только с влиянием крупного, длительно действующего фактора. После работы А.Б. Ронова и А.И. Ермишкиной (1959) мы знаем, что таким фактором является климат. Гумидизация климата, начавшаяся в начале  $O_2$  или, может быть, еще и в позднем  $O_1$ , по-видимому, привела к сбрасыванию в мелководный морской бассейн огромного количества Mn, вынесенного из кор выветривания на суше.

Пока что мы не знаем ни одного рудопроявления Mn, связанного с карбонатно-сланцевой толщей  $O_2$ . Однако это не значит, что их здесь не может быть; они могут быть и по меньшей мере в двух вариантах.

а) при наложении на сланцево-карбонатные толщи  $O_2$  процессов гидротермального выщелачивания карбонатов, с выносом и переотложением Mn в окисной форме. Именно такой генетический тип мы уже знаем на Пай-Хое в отложениях  $D_3$  лемвинского типа (Юдович, Кетрис, 1981).

б) при наложении на эти толщи процессов континентального химического выветривания, приводящих к такому же результату: выносу и окислению Mn. Насколько известно, такие процессы наиболее интенсивно протекали на Урале в мезокайнозой – и особенно, по данным Б.И. Гуслицера, в неогене. Поэтому скопления Mn, связанного с корами выветривания, возможны там, где отложения  $O_2$  непосредственно перекрываются рыхлыми мезокайнозойскими отложениями.

## § 2. Отложения силура

Силурийские отложения Елецкой зоны, представленные в своей преобладающей части темными доломитами, а в рифовом типе разреза – светлыми известняками и доломитами, характе-

ризуются убогими содержаниями большинства элементов—примесей, за исключением хрома. Такая характеристика геохимического поля стоит как будто в противоречии с наличием в этих толщах месторождений полиметаллов.

Действительно, на Илыче давно известны единственные на Севере Урала месторождения Pb (Шантым-Прилук), Pb и Zn (Заколаэль), Cu и Zn (Сотчемьель). В 1952 г. по предложению Министерства геологии СССР геологи Коми филиала приступили к изучению этих месторождений (А. Чернов, 1955; Трушелев, 1960). По данным М.Г. Трушелева, оруденение связано с карбонатным цементом доломитовых брекчий, многофазное, локализовано только вблизи межпластовых надыгов, имеет невыдержанный характер, образуя пластовые и линзовидные тела вкрапленных и прожилковых руд. Недавно минералогии Института геологии вновь вернулись к изучению илычских месторождений в рамках проработки более широкой проблемы рудоносности всего севера Урала и Пай-Хоя. Несмотря на многолетние исследования, в генезисе этих месторождений остается очень много спорного, с чем связана и неясность прогнозной оценки этого типа руд. Например, полученные нами данные не показали существенных геохимических отличий оруденелых доломитовых брекчий от безрудных. Трудно принять и концепцию о связи руд с вмещающими породами; для этого необходимо надежно установить, что рудоносные толщи несут повышенные содержания Cu, Pb и Zn по сравнению с нерудоносными, — так, как это доказано для ряда стратиформных месторождений, например среднеазиатских. Пока что таких данных нет. Наши данные говорят скорее о том, что заражение полиметаллами характерно не для силурийских, а для подстилающих их ордовикских толщ. Поэтому нам представляется, что доломиты силура явились лишь благоприятной средой рудоотложения (литологический контроль оруденения), но не были источником рудного вещества.

В то же время ряд обнаруженных нами аномалий полиметаллов в разрезах верхнего Илыча позволяет связывать эту минерализацию с интрузиями диабазов, девонских или пермокарбонных (Кетрис, Юдович, Шулепова, 1972). Этот факт заслуживает внимания как указывающий на возможный источник рудного вещества. В общем не вызывает никакого сомнения, что илычские месторождения не могут быть единственными на севере Урала даже в силурийской толще. Ведь они найдены в береговых обнажениях, т.е., по сути дела, вскрыты случайными разрезами гидросети, не связанными с геологической структурой местности. Кроме того, важно, что имеются аномалии далеко за пределами Илычского рудного поля, причем характер ряда из них позволяет предполагать в некоторых точках зону окисления не выходящих на поверхность рудных залежей. Все это дает основание для оптимистического прогноза полиметал-

лических руд этого типа.<sup>2</sup> Проблема состоит в подборе конкретной методики поисков. Опытные работы, проведенные О. Б. Грановичем, как будто указывают на эффективность биогеохимического метода. К сожалению, приходится учитывать и экологическую сторону дела, ибо ильчские месторождения находятся в пределах Печоро-Ильчского государственного заповедника.

Отложения сидура в лемвинских фациях представлены совершенно иным типом разреза: это типичные „черносланцевые“ отложения, относимые на Полярном Урале к харотской, чигимской свите или к их аналогам, а на Пай-Хое — к оюской свите. Для этих толщ повсеместно отмечены одинаковые особенности геохимического поля: зараженность Р и В $\alpha$ , так что даже фоновые содержания этих компонентов превышают кларковый уровень в 2–3 раза. Именно с этим обстоятельством связаны многочисленные геохимические аномалии, уже обнаруженные в указанных толщах. Так, на юго-восточном Пай-Хое в глинисто-кремнистых отложениях оюской свиты известны пласты, может быть, даже выдержанные горизонты с повышенными содержаниями фосфора, обычно на уровне 5–7% Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Работами А. С. Микляева (1974 г.) было доказано широкое распространение этих фосфатоносных толщ в Карской (фациальный аналог Лемвинской) зоне Пай-Хоя. Судя по этим данным, содержания Р<sub>2</sub>O<sub>5</sub> невысокие, и это, конечно, ограничивает промышленные перспективы данного генетического типа концентраций фосфора. Однако вопрос может получить иное звучание, если иметь в виду возможность формирования по черносланцевому субстрату кор выветривания. В мезокайнозойе Пай-Хой испытал периоды продолжительного континентального выветривания и, может быть, в понижениях древнего рельефа могли сохраниться продукты ближнего переотложения древних кор выветривания. Именно эти образования, если они существуют, и представляют наибольший интерес для поисков не только фосфоритов, но и концентраций Zn, Mo, B, Se, V и других редких элементов. Ибо все эти элементы содержатся в породах субстрата (углеродистые глинисто-кремнистые сланцы), хотя и в вышекларковых, но рассеянных, нерудных концентрациях; при выветривании многие из них могут сильно концентрироваться.

---

<sup>2</sup>Об этом же, кстати, говорят и данные местных охотников, прекрасно знающих самые труднодоступные уголки региона; нам удалось выяснить, что они были известны и В. А. Варсанюфьевой, но точных координат одного, по-видимому, очень богатого месторождения, ей так и не назвали.

Полифациальная толща  $D_1 - D_2$  располагается в разрезе между двумя существенно карбонатными толщами: силурийской и верхнедевонской. Формирование осадков в  $D_1 - D_2$  происходило на фоне регрессии, достигшей максимума, по-видимому, к концу  $D_1$  и сменившейся в дальнейшем мощной эйфельской трансгрессией. Сильное воздействие процессов континентального химического выветривания и сравнительно недалекое расположение области сноса наложили свой отпечаток на геохимию девонских толщ как в терригенных, так и в карбонатных фациях.

В ряде пунктов средне-нижнедевонская толща может прямо рассматриваться как „формация коры выветривания“, в понимании В.П. Казаринова (1973). Она высокоперспективна на железо, алюминий и хром.

Действительно, к характерным особенностям толщи нужно отнести постоянное присутствие минералов Fe - железистых хлоритов и сидерита или окисных минералов. В разрезах Овин-Пармы давно известны бедные оолитовые железные руды, которые прямо указывают на размыв Fe-содержащих кор выветривания на небольшом расстоянии от области седиментации.

В верховьях М. Печоры известна также сложнопостроенная толща  $D_2$ , которую В.Н. Пучков (1973) сопоставил с тисваизским комплексом Лемвинской зоны. Характернейшей породой толщи являются темные „искристые“ сланцы, петрографический облик которых совершенно одинаков как в пределах Лемвинской зоны, так и на М. Печоре, т.е. в районах, разделенных расстоянием 200 км. Как впервые установил В.С. Цыганко (1976), эти сланцы являются глиноземистыми породами, а наши исследования уточнили их состав: они оказались в основном пиррофиллит-хлоритоидными (а не клиноцоизитовыми, как считал впервые их описавший К.Г. Войновский-Кригер). Стало ясным, что эти породы суть метаморфизованные продукты коры выветривания, имевшие первоначально гидрослюдисто-шамозитово-каолининовый состав (Бушуева и др., 1975). В то же время на Полярном Урале и на Пай-Хое, т.е. в сотнях километров к северу, в отложениях  $D_2$  описаны рудопроявления так называемых геосинклинальных бокситов, что делает весьма вероятной генетическую связь тех и других объектов. Если это удастся доказать, то огромное распространение глиноземистых „искристых“ сланцев, которые в палеозое, по-видимому, представляли собою единую полосу, позволит оптимистично расценить и перспективы „геосинклинальных бокситов“ карского типа.

Наконец, к этому же ряду фактов нужно отнести и обнаруженные нами хромопроявления в толще горевской свиты лемвинского типа на М. Печоре и притоке Илыча Шежимью (Юдович, Кетрис, Морохина и др., 1980), которые, как можно думать, образуют протяженные горизонты. Может быть, и отмечаемые

в горевской свите кремнисто-лептохлоритовые слабофосфатные стяжения также образуют горизонты, отвечающие эпохам усиленного размыва кор выветривания. Не исключена пространственная связь в разрезе хромоносных горизонтов и горизонтов, обогащенных этими стяжениями. Хромоносные интервалы разреза могут представить интерес и с точки зрения алмазоносности. Поэтому нам представляется, что девонские терригенные толщи представляют интерес и в этом отношении, но отнюдь не вообще, как это представляет себе Э.С. Щербаков (1977), а лишь в локальных частях разреза (горизонтах древних россыпей?), обогащенных хромом. Выявление последних представляется важной задачей.

В Лемвинской зоне отложения  $D_2$  представлены пагинской (на Полярном Урале) и падейской (на Пай-Хое) свитами. В низах они известняково-кремнисто-глинистые, в средней части существенно терригенные с преобладанием песчаников, в верхней части - терригенно-кремнистые. Характерной геохимической особенностью разреза является сильное накопление Ва в глинисто-сланцевых пачках и Mn - в существенно кремнистых, где он тяготеет к конкреционным кремнистым карбонатам. С этим геохимическим фоном, как теперь очевидно, связаны и рудные концентрации обоих элементов.

Действительно, на Полярном Урале известно Пальникское месторождение баритов, а на Пай-Хое - ряд баритопоявлений в падейской свите (Юшкин, 1977; Юдович, Юдина, Тимонин, Павлов, 1979). В последние годы воркутинские геологи доказали высокую перспективность девонской терригенной толщи Лемвинской зоны на бариты (Водолазский и др., 1979 г.), открыв там новые месторождения барита. В верхней части падейской свиты Пай-Хоя, где она становится уже сильно кремнистой, недавно обнаружены конкреционные карбонатные руды Mn (Юдович, Кетрис, 1981), содержащие в среднем 12-14%  $MnO$  и состоящие в основном из родохрозита, кремнистого вещества и пирита. По последним данным, полученным В.С. Роговым (1981 г.) пачка рудоносных углисто-глинисто-кремнистых сланцев мощностью 19 м содержит четыре конкреционных горизонта.

#### § 4. Отложения верхнего девона-турнейского яруса нижнего карбона

В Елецкой зоне для отложений этого стратиграфического интервала характерны: убогие содержания большинства элементов-примесей в мелководных аридных карбонатных толщах, особенно в доломитах; наличие заметных накоплений Mn в депрессионных кремнисто-глинистых карбонатных отложениях; частое присутствие аномалий по Ва и полиметаллам в п.о.

даже чистейших карбонатных пород. Хотя особенности геохимического поля, по-видимому, не дают основания для оптимистических прогнозов, необходимо отметить известную их корреляцию с мощными процессами вулканизма на Тимане, с которыми связаны излияния базальтов и проявления  $Cu - Ag$  минерализации. Кроме того, проявления полиметаллов вообще известны на огромных территориях всей Русской платформы (Федоренко, Менакер, 1969, 1971). Очень возможно, что воды девонского моря были обогащены рудными элементами из вулканических очагов как в теле платформы, в частности на Тимане (Кочетков, 1973, с. 331-332), так и в ее геосинклинальных обрамлениях. Поэтому лемвинские отложения, расположенные ближе к возможному эндогенному источнику рудного вещества, несут уже совершенно явные признаки рудоносности.

В частности, на Пай-Хое кремнисто-карбонатная толща  $D_3 - C_1 t$  содержит характерный горизонт кирпично-красных яшмидов и пестрых кремней, в которых даже средние содержания  $MnO$  удерживаются на уровне 2-5%. Именно к этой характерной пачке тяготеют в разрезе прослой кремнистых карбонатов, в которых содержание  $MnO$  резко повышено, достигая 29%. Таким образом, мы имеем здесь седиментационно-диагенетические руды, в которых содержание  $MnO$  повышено вследствие конкреционного процесса. Именно с этим новым, ранее здесь неизвестным генетическим типом, можно связывать перспективы Пай-Хоя на промышленные  $MnO$  руды (Юдович, Кетрис, 1981 г.).

## § 5. Терригенные отложения нижнего карбона

Данная толща во многом является фаціальным аналогом нижне-среднедевонской и подобно ей местами - главным образом в западных приплатформенных разрезах - представляет собою настоящую формацию коры выветривания по В.П. Казаринову (1973). Ее существенным отличием являются промышленная угленосность и наличие не только сингенетических, но и эпигенетических железных руд. В целом она отличается высоким кларком  $Fe$  и других элементов-гидролизатов:  $Ti$ ,  $Nb$ ,  $Sc$ ,  $Zr$  (Юдович, 1974). Кроме того, некоторые песчаные пласты этой толщи являются древними нефтяными месторождениями и в настоящее время представляют собою уникальные образования - битуминозные „точильные“ песчаники (Юдович, Черных, Пучков, 1972).

Угли. В 1932-1957 гг. на правом берегу Средней Печоры разрабатывалось открытое К.Г. Войновским-Кригером месторождение Еджыд-Кырта, которое было по экономическим соображениям законсервировано, далеко не исчерпав своих разведанных запасов. Южнее расположено Подчерем-Вуктыльское

месторождение, весьма слабо изученное, где известен один угольный пласт 0,70-1,0 м. Вдоль Троицко-Печорского тракта на протяжении 6 км выявлена Зеленецкая буроголовая площадь с пятью пластами зольных углей мощностью до 2,30 м, залегающими на глубине 166,6-192,7 м. На юге Тимана при проходке скважин на бокситы был обнаружен новый крупный Южно-Тиманский угленосный бассейн с прогнозными запасами углей около 3 млрд. т. Угли по качеству близки к марке Г, содержат 72% С и 3,8% S<sub>общ.</sub> Эти и другие факты, по мнению обобщивших их Ф.Ф. Бай-Балаева (1973), говорят об огромном региональном распространении карбоновых углей и, возможно крупных запасах их.

Наши работы показали, что нижнекарбоновые угли интересны и как редкометалльный объект по содержаниям Sc и акцессорного Be (Юдович, 1978а). Парагенезис угленосной формации с формацией коры выветривания, непосредственно замещавшей угленосную свиту по простираению к западу, и явился благоприятной предпосылкой для накопления в углях элементов-гидролизатов - золообразующих (Al), малых (Ti) и редких - (Sc, Nb, Be). Поэтому дальнейшее изучение геохимической специализации нижнекарбоновых углей представляется перспективным.

Железные руды. В терригенных отложениях C<sub>1</sub> давно известны месторождения бурых железняков и сидеритов. Нами выделяются два типа железных руд - кожимский и бердышский (Юдович и др., 1975). Первый представлен сингенетичными морскими сидеритами и развитыми по ним вторичными бурыми железняками, второй - эпигенетическими бурыми железняками, образующими цемент тектонической брекчии. Возможно, существует еще и третий - подчеремский генетический тип, т.е. сидериты, залегающие в угленосных отложениях, ибо, по А.В. Македонову, кожимские сидериты (фацция „иловой впадины“ на шельфе) и сидериты угленосной толщи (лагунно-болотные фацции) неодинаковы по своему химическому составу и другим признакам.

Литолого-геохимическое изучение бердышских руд и расположенного в 100 км севернее крупного Кобылкинского рудопроявления (Кобылка - левый приток Подчерема) показало их значительное сходство, если не идентичность (Юдович и др., 1975). На самом Подчереме также было описано мелкое рудопроявление, очень похожее на Бердышское (Юдович и др., 1971б). Кроме того, еще Б.И. Гуслицер (1959, с. 44) привел данные о находках валунов бурых железняков далеко к северу от Бердышского месторождения и четко указал на сходство возраста обломков в рудах, текстур и структур руд.

Все эти факты говорят об одном и том же: руды бердышского типа распространены не локально, а регионально. Но лишь в последние годы удалось выработать достаточно ясные

представления о генезисе этого типа руд, которые позволяют прогнозировать их. Как нам представляется, для образования руд этого типа необходимы три предпосылки: близкое расположение толщ с повышенным кларком Fe, в данном случае - толщи  $S_1$  с характерными для нее сидеритами; наличие зоны дробления между железоносными породами и соприкасающимися с ними карбонатными породами, ибо такая зона является областью разгрузки подземных вод, несущих железо; развитие наложенных карстовых процессов, ибо, как видно в бердышских рудах, именно в карстовых полостях возникают гнезда более богатой руды, чем в исходных оруденелых брекчиях.

С учетом сказанного особое значение приобретает выделяемая В.В. Юдиным (1978) крупная тектоническая линия - Главный западноуральский надвиг, а точнее - целая система надвигов, отделяющих Предуральский прогиб от передовых складок Урала. Эта кулисообразная система прослежена от Уньи до Печорской гряды на расстояние около 400 км! В большинстве случаев по Главному западноуральскому надвигу приведены в контакт отложения  $P_1$  и  $S_1$ , реже - других отделов карбона. В районе Усть-Бердыша плоскость сместителя надвига полого падает к востоку под углом около  $20^\circ$ , она несколько дислоцирована и маркируется зоной тектонической брекчии мощностью от первых метров до первых десятков метров. Очень важно, что тектонический контроль формирования бердышских руд касается и особо богатых карстовых руд, так как закарстование также тяготеет к тектоническим нарушениям (Гуслицер, Канивец, 1965, с. 28). Все приведенные соображения заставляют обратить на бердышский тип руд самое серьезное внимание, ибо отсутствие промышленных месторождений железных руд при наличии первоклассных каменных углей давно уже тормозит промышленное освоение нашей территории.

Битуминозные песчаники. В непосредственной близости от Еджид-Кыртинского угольного месторождения, на левом берегу Печоры в ряде пунктов песчаники нижнего карбона пропитаны или нефтью, как на Югидском месторождении, или асфальтом, как в огромном массиве „точильных“ песчаников Печорской гряды на водоразделе рр. Вои и Сопляса. Еще в 20-х годах А.А. Чернов установил, что точильные песчаники являются в действительности кварцевыми песчаниками и алевролитами, пропитанными битумом, который составляет 3-6% по весу от породы. Подробные данные об этих песчаниках, представляющих собою уникальный по своей сложности сырьевой объект, приведены нами ранее (Юдович, Чермных, Пучков, 1972).

## § 6. Карбонатные и черносланцевые отложения карбона и нижней перми

Важнейшей геохимической особенностью этих толщ является обогащение отдельных горизонтов F и аксессуарным U, а в лемвинских фациях — также Ba и Sr.

Фтор и флюорит. Наличие флюорита в отложениях карбона Печорского Урала отмечалось еще первыми исследователями этого края. Многочисленные наблюдения, проведенные нами во всех пересечениях палеозоя по уральским бортам Верхнепечорской и Большесынинской впадин Предуралья Краевого прогиба, в последнее время и на Пай-Хое, позволили сформулировать следующие эмпирические закономерности (Юдович и др., 1975).

1. В пределах Елецкой зоны флюорит встречен только в отложениях карбона и нижней перми; в лемвинском блоке палеозоя на Малой Печоре флюорит обнаружен и в отложениях девона. Возможно, что этот же стратиграфический уровень прослеживается и в Елецкой зоне; во всяком случае, богатые флюоритопоявления найдены Н. П. Юшкиным на Новой Земле и, возможно, есть на гряде Чернышева. Однако точно известно, что в мощных карбонатных толщах силура, верхнего девона и турне Елецкой зоны флюорита нет нигде: нам не удавалось обнаружить его при самых тщательных поисках. Конечно, при этом речь везде идет о макроскопическом флюорите; аксессуарный флюорит, как показывают анализы нерастворимых остатков, может быть найден где угодно.

2. Однако и в толще карбона флюорит четко локализован в разрезе: это определенные горизонты окского и серпуховского ярусов, средний карбон (в основном московский ярус) и один или два горизонта в верхнем карбоне (?) и ассельских слоях.

3. Несмотря на столь явную стратиграфическую приуроченность флюорита к определенным горизонтам, формы его выделения в подавляющем большинстве случаев указывают на его вторичную природу. Он встречается в прожилках вторичного кальцита или по крайней мере в участках перекристаллизации карбонатного материала. Значительно реже встречены концентрации F в своеобразных известково-доломито-кремнисто-флюоритовых породах, которые можно отнести к сингенетичным, так как они содержат очень мелкий флюорит, равномерно насыщающий породу и придающий ей густо-фиолетовый цвет. В штучных пробах таких пород содержание F достигает 20-30%, но мощность этих прослоев невелика (скалы Лёкиз на Ильче, разрез на правом берегу Уньи, в 3 км выше Бердыша). Но и в таких породах всегда имеется не меньше двух генераций флюорита, из которых вторая — более поздний и более крупный флюорит, размещенный в секущих кальцитовых прожилках.

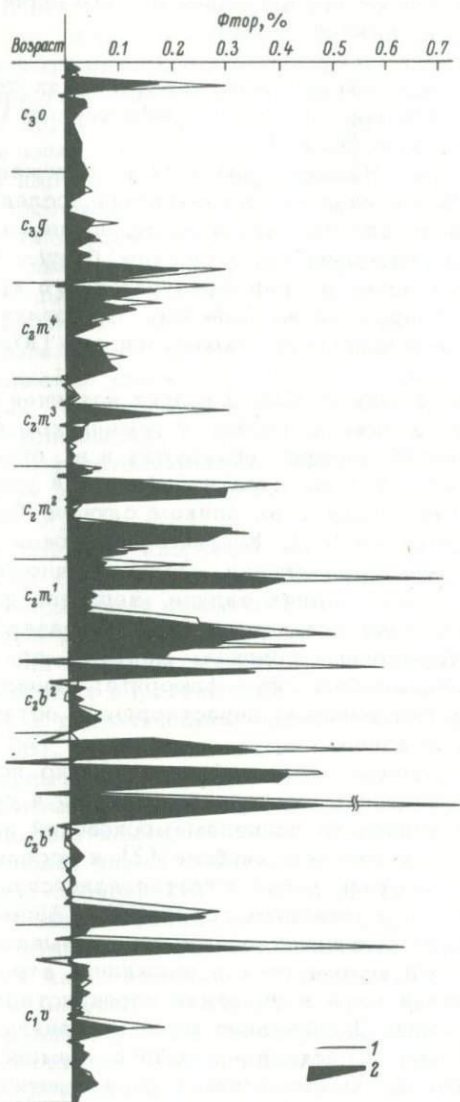


Рис. 31. Распределение F в разрезе карбона „Нижние ворота“ на Щугоре.

1 - первичные содержания, 2 - содержания, сглаженные скользящим окном.

4. Как правило, кальцитовые прожилки с флюоритом имеют совершенно четкую структурную локализацию — они трассируют зоны разрывных нарушений; где нет таких нарушений, нет и кальцита, а значит, и флюорита. Однако важно еще раз подчеркнуть несамостоятельность этого фактора, его зависимость от стратиграфического фактора, ибо необходимо только одно — чтобы нарушения пересекали именно фтороносную пачку. В других пачках имеется множество нарушений и связанного с ними жильного кальцита, но без флюорита. Интересно, что среди ряда генераций кальцитовых прожилков флюорит встречается только в самых ранних, тонких, обычно послыных. Совершенно аналогичные наблюдения сделаны и Я.Тураном и Л. Ванковой в Карпатах. По их мнению, F, поступавший в кальцит из средне-триасовых доломитов, мигрировал на небольшое расстояние из вмещающей породы и поэтому мог обогащать только тонкие прожилки (Turan, Vancova, 1971).

5. Регионально фтороносные пачки обладают повсеместно повышенной против фона гамма-активностью, а в ассоциации с флюоритом иногда попадают сульфиды Pb и Zn, причем в Буреданском рудопроявлении на Пай-Хое концентрации Pb достигают рудных значений.

6. Флюорит в кальцитовых прожилках в серпуховских и среднекарбонатовых отложениях появился позднее и доломитизации, и окремнения, ибо кальцит-флюоритовые прожилки секут и кремни, и доломиты.

Стратиграфическая локализация флюорита находится в полном соответствии со стратиграфической локализацией средних содержаний F. В табл. 22 приведены средние содержания F, выведенные на основании более 2000 анализов индивидуальных проб, по отложениям Елецкой зоны.

Как видим, самый мощный фтороносный горизонт — среднекарбонатовый — выделяется и самым высоким средним содержанием F, а редко несущие флюорит яснополянские слои содержат F значительно меньше, чем флюоритоносные окские.

Известно, что региональная фтороносность отложений московского яруса на Русской платформе привлекала внимание еще со времен Фишера фон Вальдгейма. Этой проблеме отдали дань такие выдающиеся геологи, как А.П. Карпинский, Я.В. Самойлов, Л.В. Пустовалов, Г.И. Теодорович, А.Б. Ронов, Нам представляется, что выдвинутая Я.В. Самойловым программа — массовое опробование карбонатных толщ на F — уже реализована. Полученные результаты заставляют признать, что, по-видимому, ближе всех к истине был А.П. Карпинский (1915), связывавший накопление F с магматической деятельностью. По-видимому, воды каменноугольного моря периодически обогащались F и некоторыми рудными элементами из вулканического источника в уральской геосинклинали.

Фтор в отложениях карбона (среднегеометрические содержания)

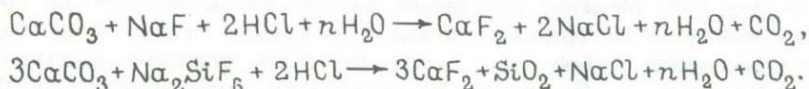
Геологический возраст	Число проб	F, г/т
Верхний карбон и ассельские слои	321	190
Средний карбон	391	1100
Серпуховский ярус	513	170
Ожский ярус	213	260
Яснополянский надгоризонт	159	150
Фаменско-турнейские слои	266	75

К такому выводу пришел и В.Н. Авдонин (1968), изучавший визейские флюоритопоявления на восточном склоне Урала; примерно такие же идеи развиваются в последние годы Н.П. Юшкиным и А.Ф. Кунцем (Юшкин и др., 1977).

Парагенезис F флюорита с жильным кальцитом требует переноса и F и Ca в одних и тех же растворах, что могло иметь место при насыщении этих растворов углекислотой. Эта углекислота могла иметь глубинное метаморфическое происхождение (карбонаты разлагаются в условиях амфиболитовой фации метаморфизма) и катагенетическое - при гидролизе карбонатов в горячих пластовых водах (Киссин, Пахомов, 1969).

Механизм мобилизации F вместе с Ca имеет простое термодинамическое объяснение. Дело в том, что реакция  $CaCO_3 + 2F^{-1} \rightarrow CaF_2 + CO_3^{-2}$  имеет значение  $\Delta G$  всего лишь -1.98 ккал. Это означает, что существование  $CaF_2$  в карбонатной системе очень неустойчиво и уже при некотором повышении концентрации ионов  $CO_3^{-2}$  реакция пойдет справа налево и флюорит станет растворяться. Поэтому мобилизация рассеянного в породах фтора, например сорбированного, может осуществляться горячими нейтральными или щелочными водами, а растворение дисперсного субмикроскопического флюорита - кислыми водами, и все в совокупности приводит к тому, что сосуществование  $CaCO_3$  и  $CaF_2$  легко реализуется в широком диапазоне условий. Поэтому уже небольшие изменения параметров среды (pH и концентрации ионов  $CO_3^{-2}$ ,  $F^{-1}$ ) могут приводить и к растворению и к переотложению кальцита и флюорита. Но все же чаще всего, как это отмечалось и В.В. Буровым (1962) в разрезе „Нижние ворота“ на р. Щугоре и нами и подтверждается экспериментами А.Ф. Кунца (1976), флюорит кристаллизуется позже основной массы кальцита, так как имеются признаки метасоматоза флюорита по кристаллическому кальциту.

В своих экспериментах А. Ф. Кунц промоделировал две схемы формирования флюорита в карбонатных породах — метасоматоз и простое выполнение полостей. Подчеркивая преобладание в составе газовой-жидких включений из природных флюоритов ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , он считает наиболее вероятными реакциями, формирующими метасоматические руды, две:



Формирование же руд выполнения контролируется просто концентрациями  $\text{F}^-$  и  $\text{Ca}^{++}$  в остаточном хлоридно-натриевом растворе. А. Ф. Кунц пришел на основании своих экспериментов к выводу, что оптимальные условия формирования метасоматических колонок при воздействии на карбонатные породы фторидных и кремнефторидных растворов — это температуры 100–250° при умеренной кислотности среды (рН 5–6). Температуры формирования Пай-Хойских флюоритов не превышали 150–190° (Кунц, 1976). Интересно также, что в эксперименте фторному метасоматозу лучше всего подвержены чистые известняки и притом наиболее тонкозернистые. И эти данные хорошо согласуются с натурными наблюдениями в том же разрезе „Нижние ворота“ на Шугоре (Юдович и др., 1975).

Уран. Фтороносные толщи обладают и повышенным содержанием аксессуарного U. По данным геологосъемочных работ на всей территории нашего региона, от Уньи до Полярного Урала, а также и на Пай-Хое, Вайгаче, Новой Земле, все карбонатные породы карбона, несущие макроскопический флюорит, характеризуются повышенными значениями гамма-поля. При фоновом уровне 5–6 мкр/час эти толщи показывают 10–15, а в отдельных антиклинальных структурах до 50 мкр/час, а иногда и больше. От известных генетических типов слабых сингенетических концентраций U данный тип отличается следующим.

1.носителем аксессуарного U является само карбонатное вещество, ибо породы, как правило, очень чистые, не содержащие ощутимых количеств ОВ или Р; содержания  $\text{C}_{\text{орг}}$ , как правило, не более 0.02–0.03, нередко и менее 0.01% (такие же содержания характерны и для  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Не является носителем U и сам флюорит, вообще отличающийся большой чистотой, в частности и по редким землям (Юшкин и др., 1977).

2. Породы несут ничтожные концентрации Th, носителем которого является только терригенная примесь (табл. 15).

3. В геохимическую ассоциацию кроме U и F иногда входят Pb, Zn, Ba и Sr.

Перечисленные признаки позволяют расценить вышеуказанные накопления аксессуарного U в карбонатных толщах карбона, частью, вероятно, и в ассельских слоях  $\text{P}_1$  как самостоятельный генетический тип.

При этом наличие стратиграфического контроля в концентрации  $U$  позволяет задаться вопросом: существует ли она на тех же стратиграфических уровнях, но в иных фациях, например терригенных или кремнистых? Нам представляется, что это вполне вероятно. Действительно, в черносланцевых отложениях Карской зоны Пай-Хоя давно уже известна пачка, мощность которой А.С. Микляев определяет равной 85 м. Возраст ее достаточно условно оценивается как  $C_2 - C_3$ . Не означает ли это, что мы здесь имеем дело с тем же самым горизонтом, который известен на Печорском Урале в чисто карбонатных фациях? Проверка этой гипотезы представляется очень актуальной, так как дала бы материал для суждения о том, существовали ли единые для всего Севера Урала металлогенические эпохи (по крайней мере в карбоне).

Стронций и барий. В отложениях Елецкой зоны уже в самом начале региональных исследований были обнаружены аномалии по  $Sr$  и  $Ba$ , связанные с горизонтами среднекарбонатовых известняковых брекчий. Эти породы, известные и в серпуховских отложениях, всегда привлекали большое внимание исследователей (Варсанюфьева, 1940; Варсанюфьева, Раузер-Черноусова, 1960; Елисеев, 1963, 1978; Елисеев, Мизин, 1974; Муравьев, 1968). Постепенно возобладало мнение, что брекчии имеют обвальное происхождение и возникли при обрушении склонов поднятий, рифов и даже береговых скал (клифа) от сейсмических толчков. Однако оставалось совершенно непонятным, каким образом выявленные аномалии по  $Sr$  и  $Ba$  могут быть связаны с самими брекчиями или с механизмом их седиментации.

Поначалу казалось, что горизонты брекчий осуществляют литологический контроль эпигенетических аномалий; например, минералы  $Sr$  и  $Ba$  могли ассоциировать с поздним кальцитом, иногда образующим цемент в брекчиях (Юдович и др., 1975). Позднее, когда появились представления о большой роли „закрытых систем“ диагенеза в геохимии  $Sr$ , не исключалось, что накопление  $Sr$  могло быть связано с катастрофически высокой скоростью седиментации брекчий – быстрым погребением арагонитсодержащих обломков под большим слоем осадка (Юдович, Майдль, Иванова, 1980). Но как уложить в эту схему  $Ba$ , а также  $Pb$ ,  $Zn$ , нередко сопутствующие аномалиям по  $Sr$ ? И наконец, изучение черносланцевых формаций карбона Пай-Хоя принесло открытие „пайхойского феномена“ – горизонта серпуховских известняков и доломитов, обогащенных  $Sr$  до уровня, невиданного в елецких фациях, – 0,1–0,3% (Юдович, 1978).

„Пай-Хойский феномен“ еще более усложнил всю картину. С одной стороны, этот интервал пайхойского разреза также содержит горизонты с брекчиями, как и на Печорском Урале, и это наводит на мысль о независимости обогащений  $Sr$  и  $Ba$  от любых факторов, кроме стратиграфического. Но с другой

стороны, пайхойский горизонт имеет исключительно своеобразную литологию — это удивительные, и в елецких фациях неизвестные, сахарно-белые мраморовидные, глазковые, тонко- и грубополосчатые, неправильно-пятнистые известняки и доломиты, не содержащие фауны и очень напоминающие хемогенные осадочные породы.

И только опробование карбона Лемвинской зоны Полярного Урала на р. Харуте в 1981 г. окончательно прояснило картину. Оказалось, что серпуховские карбонатные толщи, непохожие на пайхойские литологически, тоже сильно обогащены Sr (и реже Ba). Итак, мы имеем дело с сингенетичным обогащением (вероятно, вулканогенно-осадочным) стратиформного типа, как это описано выше для Ba(D<sub>2</sub>), Mn(D<sub>2</sub> - D<sub>3</sub><sup>1</sup>), F (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>).

На Пай-Хое уже описаны пластовые тела баритов в карбонатной толще C<sub>1</sub> (Юшкин, 1977), а в самое последнее время месторождение барита, по-видимому, аналогичного типа, открыто и на Полярном Урале (Водолазский и др., 1979). Как показал Н.П. Юшкин, цепочка целестиновых и баритовых рудопроявлений в отложениях карбона прослеживается вдоль всего Пай-Хой-Вайгач-Южновоземельского антиклинория. Указывая на гидротермальный характер минерализации (температура формирования карского барита оценивается им в 200-300°).

В свете этого развитая выше концепция стратиформного обогащения серпуховских слоев Sr и Ba очень важна. Из нее следует, что для прогнозирования руд Ba и Sr решающее значение имеет именно стратиграфический фактор.

## § 7. Терригенные отложения перми

Как следует из геохимического описания, пермские грауваки характеризуются высокими субкларками элементов группы железа, а также Ba. Все эти особенности тесно связаны с составом материнских пород — основных и средних эффузивов и разнообразных кремнистых сланцев лемвинского типа. Из аномальных элементов наиболее интересны медь и хром.

Зараженность уфимских отложений Cu была известна еще задолго до начала наших исследований (Чалышев, 1971), и наше опробование лишь подтвердило эти данные. В частности, по мнению ухтинских геологов, „имеются достаточно веские основания для продолжения исследований меденосности как на Тимане, так и в северной части Предуральяского прогиба“ (Климовский и др., 1976, с. 328).

Хромоносность уфимских отложений выявлена нами в разрезе „Сарьюдин“ на Илыче и связана скорее всего с переотложением продуктов коры выветривания. Частота опробования этого разреза была недостаточной для определения общего числа, мощности и продуктивности хромоносных горизонтов, поэтому этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении. Не исключено, что мы имеем здесь дело с тем же генетическим типом накоплений хрома, который известен в Пермском Приуралье (Пустовалов, Холодов, 1964), т. е. с накоплением силикатного хрома, а не хромшпинелидов.

Особенности пермского геохимического поля, связанные с поликомпонентным составом граувакк, находят свое отражение и в геохимической специфике углей. Особенно интересны по концентрациям элементов-примесей скопления углефицированной древесины, изученные нами на южной периферии Печорского угольного бассейна – в районе Средней Печоры (Юдович, Степанов, Юдина, 1972). Вопрос о том, могут ли эти скопления представить интерес в качестве редкометалльно-топливных, зависит в данном случае не от уровня содержаний редких элементов (который очень высок), а от запасов самой углефицированной древесины. Последние, однако, никогда не изучались и поэтому судить о промышленных перспективах этого типа редкометалльных концентраций пока крайне трудно.

#### § 8. Геохимические предпосылки прогноза нефтегазоносности

Основой современного прогноза нефтегазоносности по геохимическим данным является осадочно-миграционная теория нефтегенерации (Вассоевич, 1967), позднее существенно дополненная представлениями о Главных фазах нефте- и газообразования (Вассоевич и др., 1969; Неручев и др., 1973). Давно уже преодолены крайности первых вариантов гипотез „органического“ происхождения нефти, в которых какому-то одному фактору придавалось решающее значение, а другие игнорировались. Современная теория проделала путь от узких схем нефтематеринских битуминозных свит до развернутых историко-геологических построений типа ГФГ, в которых пытаются одновременно учесть большое количество факторов: содержание и состав ОВ, максимальную глубину погружения толщ, древний геотермический градиент, коэффициенты нефтеотдачи и нефтенакпления, качество коллекторов и покрышек и др. (Конторович, 1976).

Наши исследования, конечно, не претендовали на решение всего этого круга вопросов; однако они дали первые региональные оценки битуминозности осадочных толщ палеозоя западного склона Урала, основанные на большом числе анализов. На ос-

новании этих данных удалось выявить и ряд новых эмпирических закономерностей (Юдович, 1975а, 1975б, 1975в).

1. В палеозойском разрезе западного склона севера Урала имеются толщи с повышенной сингенетичной битуминозностью. Это карбонатные и терригенно-карбонатные отложения  $D_2$ , депрессионные терригенно-карбонатные отложения  $C_1-D_3$ , карбонатные отложения  $C_2$  и сероцветная нижняя моласса  $P_1$ . При прочих равных условиях именно эти толщи могли продуцировать максимальные количества нефти.

2. В палеозойском разрезе, главным образом в его верхних этажах (карбон-пермь), установлено значительное количество заключенных в породах углеводородных газов. Как правило, наивысшие концентрации газов сопровождают макроскопические битумопроявления, поэтому нефтяная природа таких газов не вызывает сомнений.

3. Практически по всему разрезу, от ордовика до перми включительно, установлены процессы миграции битумоидов. В глубоко погружавшихся толщах ордовика и силура они привели к интенсивной дебитуминизации пород; в отложениях девона, карбона и перми содержание миграционных битумоидов находится в явной зависимости от коллекторских свойств пород. Первичная миграция нефтегазовых флюидов в карбонатных породах проходила скорее всего по трещинам, в насыщенных углекислым и углеводородными газами горячих водных растворах.

4. Все данные говорят о том, что процессы нефте- и газообразования в изученных толщах должны были иметь огромные масштабы. Причиной этого были значительные количества первичного ОВ в осадках, большие мощности осадочных толщ и большие глубины их погружения. Так, для отложений  $O-S$  можно допускать погружение до 6-5 км,  $D-C$  - до 3-5 км,  $P$  - до 2-3 км. Как известно, при таких погружениях отложения должны были проходить Главные фазы нефте- и газообразования - ГФН и ГФГ.

В заключение уместно добавить, что прогноз нефтегазоносности Западноуральской зоны, сделанный в работе коллектива авторов и основанный на комплексе геохимических, литологических и структурных показателей (Елисеев и др., 1975), уже подтвердился при бурении на ряде площадей.

Как известно на основании обширных исследований, проводившихся на протяжении многих лет А. Б. Роновым и его сотрудниками, состав осадочной оболочки Земли претерпевал необратимую эволюцию в ходе геологического времени. В частности, для глинистых пород (или их метаморфических аналогов) на древних платформах выявлены от архея до мезозоя тенденции направленного изменения содержаний натрия, калия и железа. Эти изменения являются интегральным выражением действия целого ряда планетарных факторов, в частности прогрессирующего уменьшения роли основных эффузивов в источниках сноса, повторным прохождением осадков через циклы гипергенеза-седиментации, что сопровождалось очищением их от  $Na$  и  $K$ , максимальным развитием процессов гранитизации земной коры в среднем протерозое и др. Для карбонатных пород (а также и терригенных) было открыто закономерное увеличение со временем отношения  $Ca / Mg$  вследствие такого же изменения в областях питания бассейнов осадочным материалом. В осадочной оболочке происходит со временем нарастание содержаний  $C_{орг}$  и  $S$  (в том числе и сульфатной). Несмотря на рост содержаний  $C_{орг}$  в породах, обнаружилось увеличение в ходе времени отношения  $Fe_2O_3 / FeO$ , что трактуется как свидетельство нарастания на поверхности Земли интенсивности окислительных процессов вследствие увеличения содержаний свободного кислорода в атмосфере.

В связи с этими, хорошо известными закономерностями не лишена интереса попытка выявить эволюционные тенденции и на наших региональных материалах. Разумеется, от этого нельзя ожидать многого, ибо изученный нами интервал охватывает всего лишь около 300 млн. лет - менее 10% геологической истории Земли. Тем не менее некоторые показатели химического состава все же показывают любопытные тенденции направленного изменения. Рассмотрим их, используя везде medianные значения - наиболее устойчивые к отдельным экстремальным значениям.

Отношение  $CaO / MgO$  в карбонатных породах (рис. 32).  
Вверх по разрезу намечается тенденция роста этого отношения. Так, в группе доломитов в интервале  $O - S$  отно-

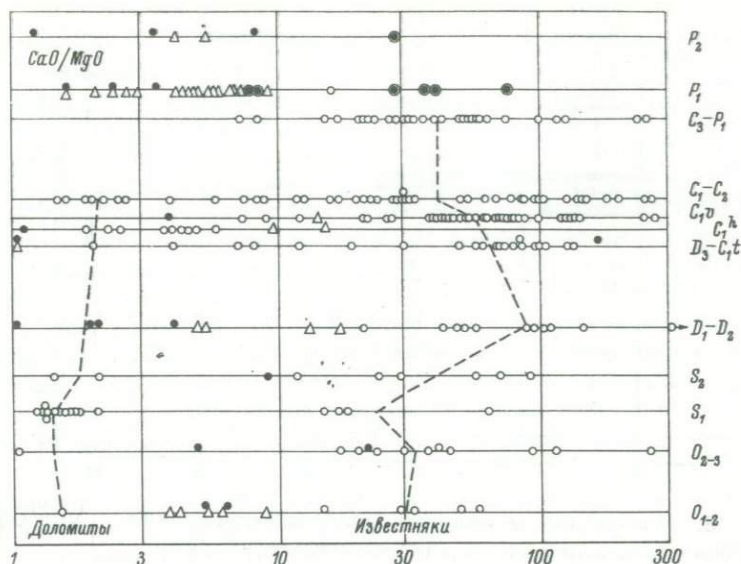


Рис. 32. Изменение меданных значений отношения  $\text{CaO}/\text{MgO}$  в карбонатных породах (светлые кружки) по палеозойскому разрезу.

Каждая точка - сборная проба. Остальные условные обозначения см. рис. 34.

шение составляет 1.4-1.8, а в интервале  $D_3 - C_1t$  - 1.8-2.2. Аналогично в группе известняков максимальная магнизиальность достигается в нижнем силуре (2.3-2.4), а минимальная - в гумидных отложениях  $D_1 - D_2$  (около 9). Но, несмотря на эти значительные колебания, в целом отношение  $\text{CaO}/\text{MgO}$  растет: 2.4-3.3 в интервале  $O - S$ , а в интервале  $D - P$  везде не ниже 4.0. Итак, хотя „волны“ гумидизации приводят к падению магнизиальности карбонатных пород, сложная общую картину, в целом открытая А.П. Виноградовым, А.Б. Роновым и В.М. Ратынским закономерность находит подтверждение и на нашем интервале геологической истории.

Отношение  $\text{Mn}$  (в г/т) к  $\text{CaO}$  (в %) в карбонатных породах (рис. 33). Это отношение можно интерпретировать как „карбонатный марганец“. Его абсолютный максимум - в низах изученного разреза (26.0), в интервале  $O_{2-3} - D$  оно снижается, попадая в интервал 9.0-2.5, а выше по разрезу нигде не превышает значений  $1.0 \pm 0.5$ . Только в отложениях  $C_3 - P_1$  намечается новый рост карбонатного  $\text{Mn}$ , связанный либо с некоторой биогенной его концентрацией мшанками

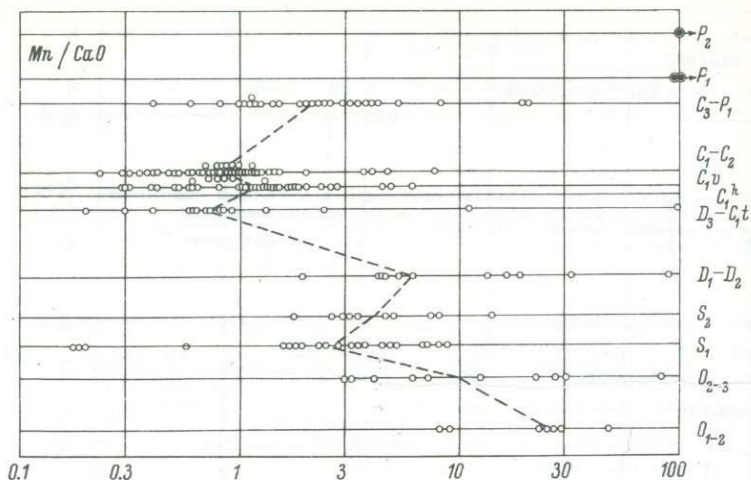


Рис. 33. Изменение медианных значений отношения  $Mn/CaO$  в карбонатных породах по палеозойскому разрезу.

Каждая точка - сборная проба.

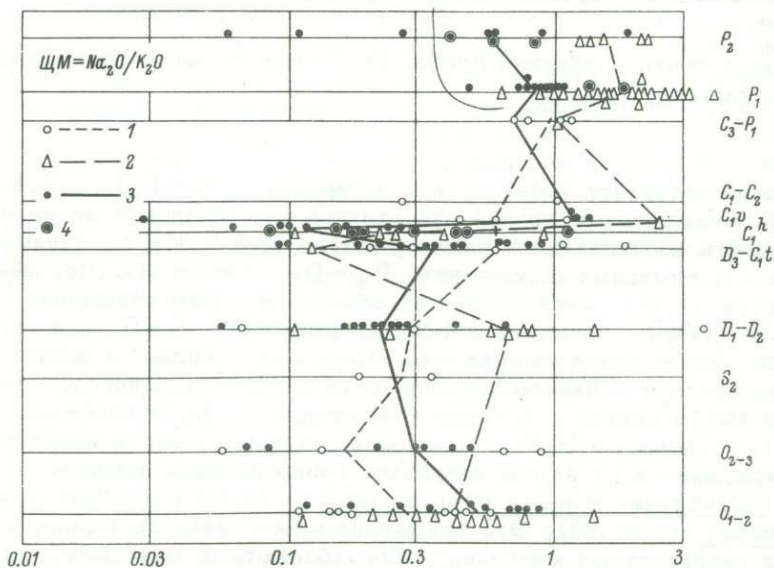


Рис. 34. Изменение медианных значений щелочного модуля  $ЩМ (Na_2O : K_2O)$  по палеозойскому разрезу. Сборные и частные пробы

Породы: 1 - карбонатные, 2 - песчаные, 3 - глинистые и кремнистые, 4 - конкреционные.

и гидрактиноидами, либо с началом эрозии толщ, богатых Mn. Однако и эти, сравнительно высокие значения отношения (2.1) все же заметно ниже, чем в интервале  $0 - D_2$ .

Щелочной модуль ШМ в карбонатных породах (рис. 34). Наблюдается ясный рост его вверх по палеозойскому разрезу - от 0.15-0.30 в отложениях  $0 - D_3$ , к 0.60 в отложениях С и до 0.90 в  $P_1$ . Трудно определенно сказать, с чем можно связать такое возрастание относительной натровости карбонатов. Может быть, это следует приписать прогрессивному уменьшению их глинистости за счет усиления динамики среды седиментации? При таком процессе терригенная примесь будет обедняться К (за счет отмучивания глинистого вещества) и относительно обогащаться Na (обломочные плагиоклазы). Для терригенных пород говорить о тенденции изменения ШМ рискованно вследствие очень больших колебаний этого параметра. В общем, резко пониженными значениями (0.1-0.2) отличаются явно гидролизатные глины, в которых преобладает калиевая гидрослюда. Максимальные значения ШМ достигаются в граувакках (вплоть до значения 1.7 в нижнепермских граувакках).

Натриевый модуль НМ в карбонатных породах (рис. 35). Этот параметр нарастает вверх по разрезу, хотя эта тенденция осложнена резкими колебаниями. Минимальное значение - в отложениях  $0_{1-2}$  (медиана 0.023, а по отдельным средним промам даже ниже 0.010), затем происходит рост до 0.140 с промежуточным максимумом в отложениях  $D_3 - C_1$ . При этом колебания НМ в карбонатных породах плохо согласуются с таковыми в терригенных. Истолковать эту тенденцию непросто, ибо величина НМ в карбонатных породах может зависеть и от характера терригенного материала, и от динамики среды седиментации, и даже от возможной примеси пирокластического материала. Последний фактор мы обычно игнорируем, но он может себя проявить в очень чистых карбонатах с минимальной терригенной примесью, где добавка даже ничтожного количества пирокластики может существенно повлиять на состав нерастворимого остатка.

Этими параметрами исчерпываются примеры однонаправленной эволюции химического состава пород по разрезу палеозоя. Все остальные показатели (и петрохимические параметры, и содержания отдельных элементов) ведут себя значительно сложнее. Рассмотрим, например, медианные значения закисного модуля ЗМ ( $FeO / Fe_2O_3$ ) (рис. 36). Они заключены в основном в интервале 1.0-3.0. Более высокие средние значения ЗМ не встречаются, а более низкие характеризуют наиболее окисленные осадки, связанные с корами выветривания: глинистые и песчаные породы  $D_1 - D_2$  и  $C_1$ . В последних значения ЗМ опускаются до 0.50. При этом в терригенных породах значения ЗМ обычно согласованы (более окисленным глинам отвечают и более окисленные пески), колебания же ЗМ карбонатных

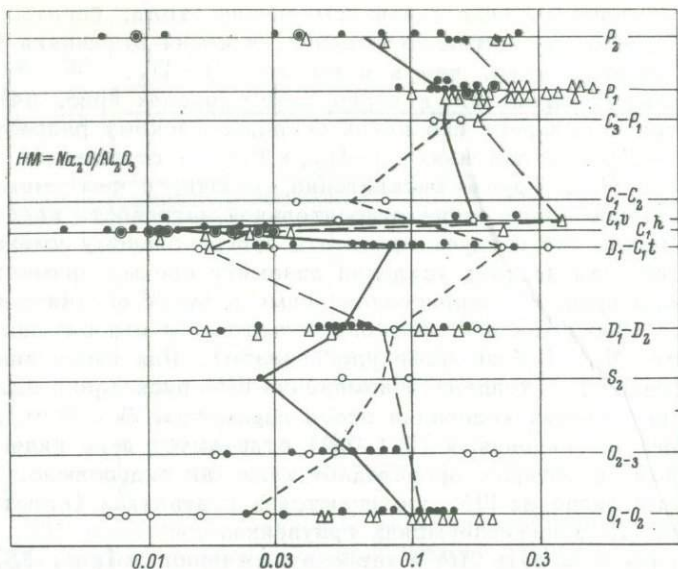


Рис. 35. Изменение медианных значений натриевого модуля  $HM$  ( $Na_2O : Al_2O_3$ ) по палеозойскому разрезу.

Условные обозначения см. рис. 34.

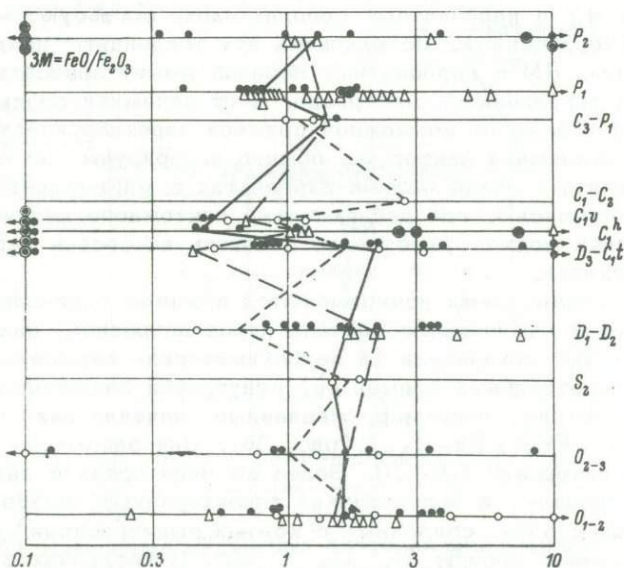


Рис. 36. Изменение медианных значений закисного модуля  $ЗМ$  ( $FeO : Fe_2O_3$ ) по палеозойскому разрезу.

Условные обозначения см. рис. 34.

пород с ними не связаны. Так же непостоянно и соотношение  $ZM$  между терригенными породами: оно выше то в песках, то в глинах. Лишь для явно гидролизатных осадков глины заметно более окислены, чем пески (например, в  $C_1$  имеем 0.4 и 1.1 для глин и песков соответственно). При этом трудно понять, почему нижнепермские глины более окислены (0.7), чем верхнепермские (1.7), ибо, казалось бы, что следует ожидать обратного (в  $P_2$  процессы химического выветривания проявились гораздо сильнее). Скорее всего, здесь в игру входит фактор диагенеза, ибо многие наши пробы по  $P_2$  представляют угленосную толщу с характерными для нее мощными конкреционными процессами. В таких отложениях, особенно обогащенных  $C_{орг}$ , первично низкие значения модуля  $ZM$  могли в диагенезе сильно повыситься.

Этот пример показывает возможную зависимость от уровня организации геохимической системы: то, что было верным в масштабе многих сотен миллионов лет (прогрессирующее убывание  $ZM$ , несмотря на нарастание  $C_{орг}$ , согласно А.Б. Ронову), не выдерживается в масштабе первых десятков миллионов лет (от нижней перми к верхней).

Однако мы имеем примеры еще более „коварных“ графиков для отдельных компонентов или их нормированных значений, демонстрирующих явную „эволюцию“; тем не менее рассмотренные вопросы по существу заставляют отклонить такую интерпретацию.

Отношение  $F/CaO$  в карбонатных породах (рис. 37).  
Учитывая, что значительная часть  $F$  в карбонатных породах связана с карбонатной фазой (см. гл. 3, § 8), мы, казалось бы, имеем право трактовать отношение  $F/CaO$  как „карбонатный фтор“ (точнее – кальцитовый) и обозреть изменение медианных значений этого отношения по разрезу. Оказывается, они четко убывают вверх – от 3–8 в отложениях  $Q-D_2$  до 1–4 в отложениях  $D_3-P_1$ , причем даже резкий всплеск в  $C_1-C_2$  (флюоритоносные горизонты) не уничтожает этой тенденции. Однако, если мы вспомним, что при наличии глинистого вещества нормирование  $F$  по  $CaO$  даст сильное завышение „кальцитового фтора“, то это сразу объяснит высокие значения параметра в  $Q-D_2$ , где весьма ощутим в выборках вклад проб с повышенным выходом глинистого н.о., в особенности – лемвинских. Таким образом, „эволюция во времени“ оказывается здесь чистым артефактом. Но в чем же ошибка наших построений? В том, что применительно к  $F$  известняки чистые и известняки глинистые уже не могут рассматриваться в рамках единого понятия „карбонатные породы“. Поэтому интерпретация параметра  $F/CaO$  в качестве „карбонатного фтора“ для чистых известняков правильна, а для глинистых – неправильна!

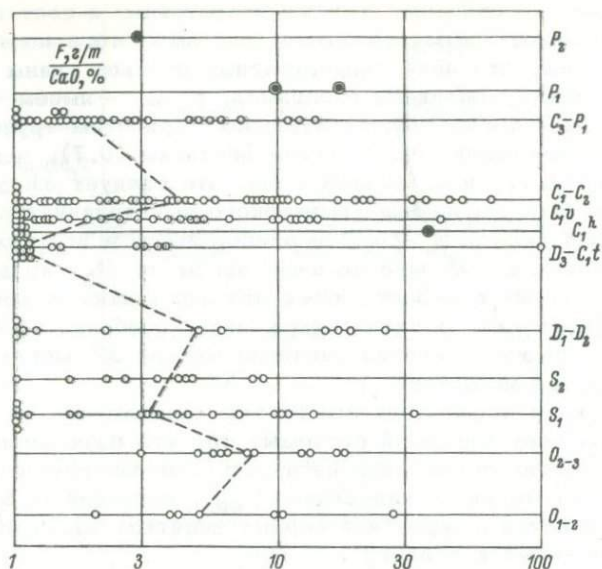


Рис. 37. Изменение медианных значений отношения  $F/CaO$  в карбонатных породах по палеозойскому разрезу. Каждая точка - сборная проба.

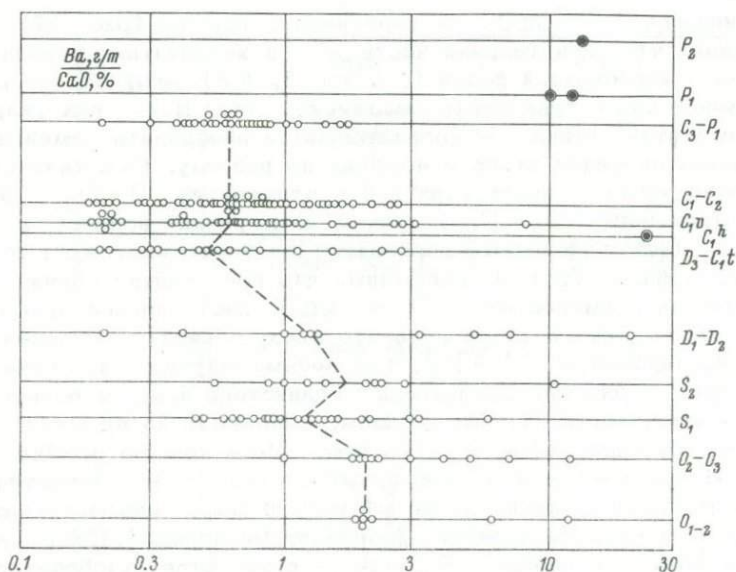


Рис. 38. Изменение медианных значений отношения  $Ba/CaO$  в карбонатных породах по палеозойскому разрезу. Каждая точка - сборная проба.

Отношение  $Ca/SrO$  в карбонатных породах (рис. 38).

Картина полностью аналогична: параметр убывает от 2.00 в низах палеозойского разреза до 0.50-0.60 в  $D_3 - P_1$ . Причина такая же, как и для фтора: в чистых известняках можно пренебречь некарбонатным барием, но в глинистых этого сделать нельзя. Здесь дело осложняется еще другим фактором - вкладом в выборки лемвинских проб, резко обогащенных барием. Но лемвинские отложения представлены у нас главным образом в интервале  $0 - D_2$ ; выше по разрезу их число так мало, что не может заметно повлиять на медианные содержания. Получается, что мы просто не имеем права объединять на одном графике чистые карбонаты с глинистыми, елецкие с лемвинскими.

Итак, выясняется, что рассмотрение эволюционных вопросов независимо от нашего желания вновь приводит нас к проблеме интерпретации геохимической информации, которой мы уже касались в § 4 гл. 1. По существу речь идет о методологических вопросах.

Действительно, интерпретируя какую-то кривую на хроностратиграфическом разрезе в терминах „зависимость от геологического времени“, мы неявно (всегда!) принимаем, что изучаемый объект изменяется только количественно, но не качественно. Это допущение никогда не оговаривается, ибо кажется очевидным. Изучая, например, содержание железа в глинах платформ, мы неявно (и с полным основанием) принимаем, что объект нашего рассмотрения - „глины“ в ходе геологического времени не перестад быть самим собой, т.е. дисперсными продуктами гипергенеза и седиментации, состоящими из четырех основных глинистых минералов с той или иной примесью обломочного материала. Однако эта однозначная ситуация становится двусмысленной, когда в игру входит некий мощный (но исследователю неизвестный) фактор, который трансформирует сам объект изучения. Кроме использованных выше (достаточно искусственных, ибо „неизвестный фактор“ нам был хорошо известен) примеров можно привести и более известный. При изучении эволюции во времени осадочных толщ Русской платформы (Виноградов, Ронов, 1956) было установлено, что кривая отношения  $Ca/Sr$  в карбонатных породах, несмотря на резкие колебания, все же явно снижалась от древних к молодым (мезокайнозойским) отложениям. Эволюционная трактовка этой кривой привела к допущению о постепенном увеличении содержания  $Sr$  (по сравнению с  $Ca$ ) в водах Океана. В действительности же эта картина обусловлена в первую очередь аномально высокими содержаниями  $Sr$  в мезокайнозойском интервале разреза (с особенно мощным пиком в третичных отложениях). А это в свою очередь гораздо естественнее объясняется высокой глинистостью этих отложений, обеспечившей сохранение значительных количеств  $Sr$  в „закрытых системах диагенеза“ (Юдович, Майдль,

Иванова, 1980, с. 102). Значит, гомогенная, казалось бы, система „карбонатные породы Русской платформы“ оказалась резко негомогенной, ибо чисто карбонатные толщи и терригенно-карбонатные толщи переслаивания – в аспекте геохимии стронция – суть разные геохимические игры, качественно разные объекты. Поэтому становится ясным: для того, чтобы судить о том, была ли в действительности эволюция отношения  $Sr/Ca$  карбонатных пород по времени, мы обязаны отдельно рассматривать чисто карбонатные и карбонатно-терригенные разрезы. В качестве общего (и очевидного) заключения можно сформулировать „закон достоверности геохимических интерпретаций“: чем более многоступенчата интерпретация, т. е. чем больше требуется для нее промежуточных построений, тем менее она достоверна. Ясно, что интерпретация геохимических данных в терминах „эволюция во времени“ принадлежит к числу самых трудных и потому – самых сомнительных, ибо за каждой точкой на графике здесь скрыта сумма действия множества факторов, которые исследователь вынужден исключить из рассмотрения, условно заменив всю их совокупность точкой на оси геологического времени.

## Глава 8. РЕГИОНАЛЬНАЯ ГЕОХИМИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОСТАНОВКИ НОВЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

---

При интерпретации регионально-геохимических данных, в частности данных по карбонатным породам, мы опираемся обычно на известные закономерности геохимии осадочных пород. Примером такой интерпретации может служить истолкование распределения  $Mn$  в терминах климата (Ронов, Ермишкина, 1959) или объяснение величины титанового модуля в терминах динамики среды седиментации (Мигдисов, 1963). Однако новый региональный материал нередко вынуждает и к определенному переосмыслению общих закономерностей, и к выдвиганию новых проблем. Рассмотрим в этой связи некоторые проблемы геохимии карбонатных пород, которые имеют значение, явно выходящее за пределы нашего региона.

### § 1. Сходство карбонатных пород с углями и его методическое следствие

Карбонатные породы состоят из генетически разнородных компонентов, и в них обычно преобладают биогенные карбонатные минералы, к которым примешаны в большинстве своем абиогенные – терригенные и аутигенные минералы. Последние в основном переходят в нерастворимый остаток, выделенный при действии на породу слабой кислоты, растворяющей карбонаты. Аналогичную картину мы имеем и для совсем других образований – ископаемых углей. В них также преобладает биогенная „органическая“ часть ( $O, C, H, N, S_{org}$ ), к которой подмешаны терригенные и аутигенные минеральные компоненты, в основном абиогенные. Последние почти целиком переходят в золу, получаемую при осторожном сжигании органического вещества. Если бы разлагать карбонатные породы не в кислотах, а путем обжига, то мы имели бы почти полную аналогию с углем, ибо в этом случае р.э., связанные с карбонатной матрицей, не уходили бы в кислотную вытяжку, а оставались бы в „золе“.

В нашей монографии (Юдович и др., 1976) проведено сопоставление карбонатных пород и углей по этим и другим признакам,

общим числом 14, с указанием, какими методами они могут изучаться:

1) по генезису; 2-6) по наличию минеральных компонентов: седиментационных терригенных, биогенных, хемогенных, диагенетических биохемогенных, эпигенетических инфильтрационных; 7) по сохранности первичных биогенных компонентов; 8) по наличию типоморфных химических элементов, в том числе элементов-примесей; 9-10) по характерному распределению типоморфных элементов в породе и во фракциях породы; 11) по характерному свойству типоморфных элементов; 12) по времени и механизму основных процессов накопления типоморфных элементов; 13) по влиянию динамических процессов седиментации на состав пород; 14) по влиянию процессов катагенеза на содержание и формы нахождения элементов-примесей.

Это сравнение выявило удивительное сходство, почти полную аналогию между двумя, казалось бы, столь непохожими геохимическими системами - карбонатными породами и углями; это сходство распространяется на 13 признаков из 14! Лишь по одному признаку - динамическому влиянию седиментогенеза - выявилось существенное различие. Для большинства углей динамика среды седиментации не сыграла существенной роли в формировании их геохимического облика; для карбонатных же пород, представляющих собою настоящие морские осадки, как мы видели на примере титана и хрома, такое влияние могло быть очень значительным.

Такое сходство двух типов биолитов имеет важное методическое следствие. Дело в том, что в геохимии углей уже хорошо разработаны косвенные методы, позволяющие судить о формах нахождения в них р.э.; эти методы доведены до уровня формальной математической теории (Юдович, 1978а, с. 99-106). Это позволяет при изучении карбонатных пород использовать уже готовые методические приемы из геохимии углей. Так, при изучении форм нахождения  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $F$ ,  $W$  в наших карбонатных породах используется одновременное рассмотрение двух графиков в координатах „выход н.о.-р.э. в породе“, „выход н.о.-р.э. в н.о. (пересчет или прямое определение)“. Этот прием полностью заимствован нами из геохимии угля.<sup>1</sup> Особенно эффективно заимствование „угольных“ методических приемов для описания распределения р.э. сложной формой нахождения. Например, можно представить себе элемент (допустим,  $Mo$ ), который одновременно распределен по нескольким фазам карбонатной породы: а) сорбирован на карбонатном веществе; б) сорбирован на глинистом веществе; в) входит в состав орга-

<sup>1</sup> Другими словами, речь идет об изучении двух зависимостей: а)  $y = f(x)$ , б)  $y/x = \varphi(x)$ .

нического вещества; г) входит в состав диагенетического пирита. Распределение такого элемента в породе в небольших ее объемах, соответствующих объемам геохимических проб, будет зависеть от сложного взаимодействия двух факторов: 1) соотношения в породе соответствующих носителей элемента; 2) концентрации элемента в этих носителях. Но точно так же рассуждения помогают описать, например, распределение германия в угле (Юдович, 1978а).

## § 2. О составе нерастворимых остатков карбонатных пород

В руководствах по литологии принимается, что н.о. карбонатных пород имеет существенно глинистый состав, что отражено и в классификациях смешанных пород, где некарбонатная часть на треугольнике состава называется „глина“ (Теодорович, 1958). Такое представление вписывается в идеальную картину „химической дифференциации“ в духе Л.В. Пустовалова от берега в глубь бассейна: грубообломочные осадки → мелкообломочные осадки → глинистые илы → карбонатные илы.

Представление о глинистом составе нерастворимого остатка в известняках настолько укоренилось в литературе, что его даже не находят нужным обосновывать. Так, проф. К.Х. Ведеполь (Wedepohl, 1970) без доказательства принимает, что среднее содержание н.о. в изученных им известняках ФРГ, равное 13%, нацело представлено глинистым веществом. В действительности, существенно глинистый состав н.о. — это исключение, а не правило; в достаточно чистых известняках двух самых распространенных типов — детритовых и обломочных — в составе н.о. обычно доминирует кварц. Этот кварц не всегда можно увидеть в шлифе; иногда он настолько мелок, что попадает во фракцию нерастворимого остатка, меньшую 0.01 мм.

Рентгеновские анализы нерастворимых остатков, как правило, показывают кварц (всегда), гидрослюду (очень часто), полевые шпаты (часто), хлорит, полевые шпаты (реже). В единичных случаях удавалось зафиксировать в н.о. каолинит. С учетом ограниченной чувствительности анализа при малом содержании минерала в смеси можно принять, что глинистые минералы представлены в основном гидрослюдой и хлоритом и попытаться оценить их количества путем нормативного пересчета состава пород или их н.о. При наличии определения  $K_2O$  количество гидрослюды можно вычислить, приняв среднее содержание  $K_2O = 8\%$  (пересчетный коэффициент 12.5). Однако вследствие вхождения части  $K$  в  $K$ -полевой шпат, количество которого можно в среднем принять равным 1/6 от количества гидрослюды, пересчетный коэффициент следует уменьшить до 10. Если же определения  $K_2O$  нет (таковы приближенные

„силикатные“ анализы нерастворимых остатков), то гидрослюду можно вычислить после хлорита по остатку глинозема (пересчитанный коэффициент 3), хлорит — по  $MgO$  (пересчитанный коэффициент 2,85). Если, например, в анализе нерастворимого остатка даны  $MgO = 3\%$ ,  $Al_2O_3 = 13\%$ , то вначале находим хлорит ( $3 \cdot 2,85 = 8\%$ ), затем вычитаем из  $Al_2O_3$  0,2 полученной величины, принимая содержание его в среднем хлорите 20% ( $13 - 0,2 \cdot 8 = 11,3$ ), после чего находим гидрослюду ( $11,3 \cdot 3 = 33,9$ ). Очевидно, что все эти расчеты очень грубы, поэтому нет смысла выражать результаты их точнее, чем до целых процентов. Тем не менее данные, сведенные в табл. 23, позволяют заметить ряд закономерностей.

1. В составе н.о. гидрослюда всегда доминирует над хлоритом. Максимальные содержания его не превышают 12-14%, чаще всего содержания лежат ниже 5%; максимальные содержания гидрослюды — 48%, но в большинстве случаев лежат ниже 30%.

2. Частотное распределение глинистой примеси в н.о. (сумма гидрослюды и хлорита) выразится следующим образом:

Содержание глинистой примеси, %	Частота, %
0-10 . . . . .	26
10-20 . . . . .	22
20-30 . . . . .	23
30-40 . . . . .	16
40-50 . . . . .	10
>50 . . . . .	3

Таким образом, лишь в 3% случаев (в четырех пробах из 87 проанализированных) содержание нормативной глинистой примеси превысило 50%.

3. Если величину глинистости н.о. сопоставить с выходом н.о., то обнаружится сложная волнообразная кривая с максимумами глинистости в интервалах 0-2, 8-10 и 12-14% н.о. Замечательно, что большинство „мергелей“, т.е. смешанных пород с выходом н.о. более 30%, имеют малоглинистый (10-15%) состав н.о., сильно разбавленный обломочным или биогенным кварцем. Очевидно, что всякое относительное обогащение н.о. глинистым материалом в сравнении с обломочным кварцем свидетельствует о тиховодной седиментации. Но тиховодные фации могут существовать и близко и далеко от суши — источника терригенного материала. Поэтому повышенная глинистость н.о. в одних случаях (низкий выход н.о.) указывает на сравнительную удаленность области седиментации от берега, а в других (повышенный выход н.о.) — на прибрежную фацию.

Х. Флюгель (Flügel, 1968) также подчеркивает, что представления о нерастворимом остатке как о глинистом веществе устарели. На самом деле в его составе могут быть: а) орга-

нические остатки (зубы, конодонты, спикулы, радиолярии, хитиновая передерма граптолитов, пиритизированные и окремненные остатки фауны); б) аутигенные минералы (кварц, полевой шпат, пирит, цеолиты, глауконит и др.); в) обломочные компоненты, принесенные водою или ветром (иллит, хлорит, каолинит, кварц, полевые шпаты, тяжелые минералы и др.). Он приводит примеры обратной зависимости между выходом нерастворимого остатка и содержанием в нем грубого материала вследствие усиленных движений воды, связанных с началом трансгрессии, и удаления из осадка тонкого материала.

Все сказанное представляется вполне естественным и в свете полученных нами данных по геохимии титана, алюминия и хрома в карбонатных породах. Обилие кварца, бедность глинистым материалом объясняются именно неспокойной гидродинамической обстановкой формирования карбонатных осадков. Возникает вопрос: где осаждалась та глинистая взвесь, которая уносилась из неспокойной зоны накопления мелководных карбонатных осадков? Применительно к нашей территории это стало ясным в результате работ А. И. Елисеева (1963, 1978). Им было установлено, что вдоль почти всего современного западного склона севера Урала в  $D_3 - P_1$  возникала узкая полоса депрессий. Как западнее, так и восточнее (к Уралу) этой полосы располагались зоны мелководья. Эти древние депрессии тектонического происхождения ныне диагностируются по характерным отложениям: ритмичным, глинисто-карбонатным, всегда с той или иной примесью кремнистого материала. Такие отложения А. И. Елисеев выделил в особый «вангырский тип» разреза карбона. Согласно его представлениям, полоса депрессий, субпараллельная краю шельфа, служила ловушкой для глинистых частиц, взмученных на мелководье. Попадая в зону, где глубины были значительно большими волнового базиса, глинистый материал осаждался, формируя прослой мергелей и аргиллитов среди депрессионных известняков. По-видимому, прослой более глинистые отвечали периодам углубления депрессии, более карбонатные — относительно обмелению ее.

Эти положения могут быть подкреплены наблюдениями над современными карбонатными осадками, в частности в Карибском бассейне. Так, Р. Тилл (Till, 1970), изучавший осадки лагуны Бимини (к северо-западу от Великой Багамской Банки, в 111 км восточнее Флориды), установил, что их состав в решающей степени определяется только одним фактором — гидродинамическим. Действие прочих факторов оказалось несущественным. В северной части лагуны — самой мелководной и тихоходной — осадки содержат больше всего тонкой карбонатной фракции и глинистой примеси; в восточной глубоководной части лагуны, где имеется наиболее сильное течение, в осадках мало тонкой фракции. Аналогичные наблюдения сделаны Б. Бойером (Boyer, 1972) западнее, на рифовой платформе, обрамляющей

Приближенная оценка содержания (в %) глинистых минералов  
в нерастворимых остатках карбонатных пород

Проба	Порода, возраст	Н.о., %	Гидро- слюда	Хлорит
Нижний-средний ордовик				
И-1	Мергели известковистые	40.2	37	10
И-1А	Сланцы "	75.0	31	5
И-15	Мергели "	41.0	22	2
Л 23/6	Известняки хромоносные	5.5	34	7
Л 23/2+5+8	" "	5.5	32	13
У-1Л	Известняки глинистые	12.0	33	8
У-1М	Псаммо-мергели	64.2	-	3
Средний-верхний ордовик				
И-2	Известняки глинистые	20.1	29	5
И-3	" "	12.0	44	8
И-4	" слабоглинистые	7.5	34	8
ВП-1Д	Кремнеизвестняки	59.9	7	1
Нижний силур				
И-5	Доломиты темные	1.9	22	5
И-55	" слабокремнистые	7.4	29	7
И-6	Известняки рифогенные	1.2	36	5
Верхний силур				
ВП-2	Известняки глинистые	25.5	42	5
И-7	" "	25.3	43	4
И-75	Мергели известковистые	44.1	48	11
И-8	Известняки глинистые	13.7	36	7
И-9А	Сланцы известковистые	74.5	52	6
И-9Б	Известняки обломочные	4.9	35	7
Нижний-средний девон				
П-2	Известняки глинистые	15.1	24	7
И-11А	Известняки	4.6	48	4
И-11Б	"	4.7	23	6
И-11В	" глинистые	14.4	19	6
ВП-24	" рифогенные	11.2	-	6
ВП-4А	" слабоглинистые	6.4	32	3
Верхний девон-турне				
П-8	Известняки слабокремнистые	6.5	8	1
У-6А	Известняки	4.5	9	1
Досерпуховские отложения нижнего карбона				
П-2	Известняки слабоглинистые	7.8	37	3
П-3	Известняки	2.3	22	3
П-4	"	3.0	45	5

Т а б л и ц а 23 (продолжение)

Проба	Порода, возраст	Н.о., %	Гидро- слюда	Хлорит
Досерпуховские отложения нижнего карбона				
П-4(4)	Известняки	3.5	41	4
И-13А	"	5.2	16	1
И-14Е	"	4.5	21	2
ВП-8А	Известняки кремнистые	24.7	8	1
ВП-26	" "	26.8	7	1
ВП-6К	Известняки	2.3	26	2
ВП-7А	" слабоделомитовые	1.9	26	2
ВП-8А	Доломиты известковые	5.3	25	3
Серпуховский ярус-средний карбон				
НВ-17	Известняки слабокремнистые	6.8	10	1
НВ-25	" слабоделомитовые	1.3	16	3
НВ-24	Известняки	1.0	8	12
НВ-16	Известняки слабоглинистые	8.1	22	4
НВ-10	" алевритистые	23.1	5	1
НВ-22	" слабоалевритистые	5.5	4	1
НВ-5	Мергели алевритовые	32.5	9	2
НВ-9	Известняки алевритистые	12.9	15	3
НВ-21	Известняки слабоалевритистые	6.2	3	1
НВ-8	" "	8.2	19	2
НВ-20	Известняки	2.2	11	2
НВ-2	Алевромергели	51.0	10	1
НВ-4	Алевромергели известковистые	25.6	11	2
НВ-7	Известняки алевритистые	25.7	12	2
НВ-13	" слабоглинистые	6.1	22	10
П-5	Известняки	1.6	24	4
П-5А	"	1.8	34	3
П-6	"	1.4	22	3
И-13В	Известняки доломитовые	0.7	27	3
И-14Б	Известняки	1.8	15	1
И-15Д	"	3.5	18	2
И-15Е	Известняки слабоделомитовые	7.7	8	1
И-14В	" "	2.7	28	3
И-15Б	Брекчии известняковые	2.8	31	3
И-16Б	Известняки слабоалевритовые	5.1	9	2
У-9ВВ	Известняки слабоделомитовые	1.7	24	4
У-9ГГ	Доломиты известковые	2.6	8	1
У-10А	Известняки слабоделомитовые	4.6	11	1
У-9А	Доломиты слабокремнистые	7.2	7	1
Верхний карбон-нижняя пермь				
НВ-1	Алевромергели известковистые	35.8	4	5
НВ-3	" "	33.0	7	1
НВ-12	Известняки слабоалевритистые	10.3	10	1
НВ-18	" слабоделомитовые	4.9	10	1
П-19	Мергели известковистые	41.0	19	4
П-11(1)	Известняки слабоалевритистые	7.2	4	1

Проба	Порода, возраст	Н. о., %	Гидро- слюда	Хлорит
Верхний карбон-нижняя пермь				
П-12	Известняки	4.4	7	2
П-13(1)	Известняки слабоалевритистые	8.9	6	1
П-15	" слабоглинистые	5.2	6	1
И-17А	" слабодоломитовые	6.0	24	3
И-16А	Известняки	1.8	13	2
И-17Б	"	2.4	15	2
И-17ББ	"	4.4	18	3
И-17В	Известняки слабоглинистые	9.9	32	14
ВП-10А	Известняки	0.8	34	4
ВП-10Б	"	1.0	30	4
ВП-10В	"	1.1	25	3
ВП-11А	"	3.4	13	2
ВП-11Б	Известняки слабодоломитовые	1.4	33	4

п-ов Флориду. Она представляет собою плоскую подводную площадку шириной 8-14 км, средней глубиной 6 м и ограничена со стороны суши цепочкой плейстоценовых рифов - о-вами Флорида-Кис, а со стороны океана - уступом современных живых рифов. Примерно половина этой платформы, прилегающая к о-вам Флорида-Кис, занята зарослями морской травы и представляет собою зарифовую фацию. Оказалось, что осадки зарифовой и рифовой фаций весьма сильно отличаются по гранулометрии и составу. В первых содержится илистой фракции (меньше 1/16 мм) достигает 50%, во второй падает до нуля; здесь развиты чистые детритовые пески. Такая картина объясняется различием гидродинамического режима этих фракций: интенсивным - в рифовой, резко ослабленным - в зарифовой. В этом же регионе К. Стокманом и сотр. (Stockman e. a., 1967) было предпринято фундаментальное исследование с целью выявить закономерности распределения в осадках илистой карбонатной фракции. Они установили, что независимо от генезиса этого тонкого материала ил осаждается не там, где он продуцируется. Действительно, продуцируется ил в зоне волнений, особенно интенсивных у кромки рифовой платформы, а осаждается в затишных местах Флоридского залива - либо на мелководье в зарифовой фации, либо, наоборот, - в глубоководной предрифовой фации. Эти выводы частью приложимы и к глинистому (а не только карбонатному) илу.

По-видимому, для нашего региона в палеозое (краевая

часть шельфа Русской платформы) более типичным было осаждение тонкого карбонатного и глинистого материала именно в глубоководных - депрессионных зонах.

### § 3. О формах нахождения элементов-примесей в карбонатных породах

Помимо очевидной научной ценности выяснение форм нахождения примесных или редких элементов (р.э.) в карбонатных породах имеет важнейшее прикладное значение. От того, в какой форме в этих породах содержатся  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cl}$  и другие примеси, в решающей степени зависит вредность стекольного, цементного, кабельного и других производств, имеющих дело с переработкой карбонатных пород. С другой стороны, сельскохозяйственное использование огромных масс карбонатных пород для целей известкования кислых почв требует знания не только содержания р.э., о чем писал еще Я.В. Самойлов (1923б), но и форм их нахождения. Именно последнее определяет доступность "микроэлементов" для культурных растений (Klement, Krutsky, 1971).

Сведения о формах нахождения р.э. в карбонатных породах довольно скудны. В известных сводках по геохимии карбонатных пород (Вольф и др., 1971; Graf, 1962) содержится очень немного данных о формах нахождения в них р.э. В своем проблемном докладе на симпозиуме по карбонатным породам (Копенгаген, 1960) Э. Ингерсон (Ingerson, 1962) особо подчеркнул недостаточность знаний о формах нахождения р.э. Однако нельзя сказать, что с тех пор положение существенно изменилось.

Всего четыре химических элемента можно отнести к главным породообразующим компонентам карбонатных пород: кальций, магний, углерод и кислород. Прочие являются обычно "элементами-примесями", если договориться под этим понимать элемент, содержание которого в породе менее 1%. В грубой схеме р.э. карбонатных пород можно свести в 4 группы, связанные соответственно: 1) с аутигенной карбонатной матрицей породы; 2) с терригенным веществом (главным образом силикатным и в подчиненном количестве - окисным); 3) с аутигенным некарбонатным веществом (сульфиды, фосфаты, окислы, реже силикаты); 4) с органическим веществом, которое в карбонатных породах в основном аутигенное (и в составе которого повышена роль липидной фракции).

Известно, что в структуре низкотемпературного карбоната  $\text{CaCO}_3$  изоморфные замещения весьма ограничены. В кальцитах это  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , реже  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ , в арагонитах  $\text{Sr}^{+2}$  и  $\text{Pb}^{+2}$ , а также  $\text{Ba}^{+2}$  (Шербина, 1972, с. 282). Доломиты и сидериты могут содержать  $\text{Mn}^{+2}$  и значительно реже другие ионы. Анионные замещения  $\text{PO}_4^{3-}$ ,

$ВO_3^{-3}$  также весьма незначительны. Эти обстоятельства, а также нередко убогие содержания элементов-примесей в очень чистых (например, рифовых) карбонатах пороцили представление о том, что за вычетом  $Mn^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ , иногда  $Fe^{+2}$  носителем р.э. в карбонатных породах является их некарбонатная часть. Эта точка зрения отражена в известной работе Д. Графа (Graf, 1962) и во многих других работах.

Однако в последние годы стало выясняться, что эта картина далека от реальности. Прежде всего обращает на себя внимание, что в карбонатных породах кларки некоторых, явно неизоморфных с кальцием элементов-примесей, ненормально высоки. Например, аномально высок кларк золота. По данным ряда авторов, и в особенности по анализам мономинеральных проб кальцита и доломита, приведенных в работе М.Н. Никитина и А.П. Ясырева (1974), кларк  $Au$  в карбонатных породах можно оценить в 3 мг/т. Если предположить, что носителем  $Au$  является некарбонатная часть, и принять ее содержание равным даже 20%, то тогда она должна нести 15 мг/т  $Au$  - в 3-4 раза больше кларка  $Au$  для осадочных пород, что и доказывает нахождение значительной части  $Au$  в карбонатной фазе, вероятно, в сорбированном виде.

Точно так же аномально высок кларк урана. Приводимый в литературе кларк  $U$  для карбонатных пород, составляющий около 2 г/т, выдерживается для многих из наших карбонатных толщ, хотя в целом ряде разрезов содержания  $U$  более низкие. Тем не менее это значение кларка можно считать вполне благонадежным, ибо оно подтверждается данными по многим другим регионам. Такое содержание  $U$  не может быть обеспечено терригенной частью карбонатных пород. Если принять содержание нерастворимого остатка даже 20% и допустить его состав нацело глинистым (что, как мы знаем, заведомо не так, в особенности для наших толщ, где в составе н.о. преобладает кварц), то и тогда вклад терригенного носителя составил бы 0,6-0,7 г/т  $U$ , что не даст и половины валового содержания. Конечно, в ряде частных случаев в карбонатных породах могут присутствовать специфические концентраторы  $U$  - фосфаты или органическое вещество; ясно, однако, что для основной массы карбонатных пород с невысокими (кларковыми) содержаниями  $P$ ,  $C_{org}$  и глинистого вещества главным носителем  $U$  является само карбонатное вещество. Для современных осадков океанов, по данным Г.Н. Батурина (1975), при средних содержаниях в морской воде  $U$   $2-3 \cdot 10^{-3}$  г/т и  $Ca$  392-424 г/т и при их отношении около  $8 \cdot 10^{-6}$  в арагонитовых кораллах отношение  $U/Ca$  составляет в среднем  $5,9 \cdot 10^{-6}$ . Таким образом, в среднем они не сколько дискриминируют уран. Тем не менее, и захваченное содержание урана (2-4 г/т) недвусмысленно указывает, что он в основном гидрогенный, а не терригенный. В связи с этим

Г.Н. Батурич замечает (с. 61): „Карбонат кальция, преимущественно биогенный ... является разбавителем концентраций тяжелых металлов ... В целом это справедливо и по отношению к урану, однако наличие определенного количества урана в биогенном арагоните ..., а иногда и в кальците ... заставляет с осторожностью относиться к пересчету концентраций урана на бескарбонатное вещество осадков“.

Наконец, пример подробно изучавшегося нами фтора показывает, как сложна может быть реальная форма нахождения элементов в карбонатной породе и, следовательно, как опасны могут быть „простые“ интерпретации. Так, тяготение F к глинистому веществу может привести к простому, но неверному выводу, что и в карбонатных породах носителем F является глинистое вещество, о содержании которого мы судим по выходу и составу н.о. Ошибочность такого заключения доказывается тремя способами: а) пересчетом валового фтора на нерастворимый остаток; б) изучением связи в координатах „F, пересчитанный на н.о.-выход н.о.“; в) анализами н.о., выделенными из пород.

Пусть мы имеем чистый известняк с содержанием F 100 г/т и выходом н.о. 1%. Допустим, что состав н.о. — чисто глинистый. Если н.о. заключает в себе весь F породы, то в нем должно содержаться 10000 г/т — 1% фтора! Однако таких „глин“ не существует, ибо кларк F в глинах (по-видимому, даже завышенный) равен только 760 г/т. Если же учесть, что в наших породах содержание глинистой компоненты в н.о., как правило, не превышает 30%, то диспропорция станет еще значительнее. Аналогичная картина получается при простом сравнении кларков глинистых и карбонатных пород: 760 и 330 г/т соответственно. Приняв среднее содержание н.о. в средней карбонатной породе за 20% и даже приписав ему чисто глинистый состав, найдем, что он мог дать только 150 г/т F в валовое содержание. Итак, глинистое вещество не может быть единственным носителем F даже в столь глинистых карбонатах, а в чистых породах его роль вообще должна быть несущественной. Изучая рис. 39, мы видим, что несмотря на то, что по всем данным фтор как будто коррелирует в породах с выходом н.о., фтор, пересчитанный на н.о., очень сильно отрицательно коррелирует с выходом н.о. Последнее показывает, что пересчет на н.о. чисто условен — получаемое обогащение н.о. есть просто результат концентрирования фтора из карбонатного носителя. Это приведет к следующим выводам: а) карбонатные осадки первоначально содержали гидрогенный фтор в составе карбонатной фазы; расчет показывает, что если  $K_{Ca}^F$  был равен единице, то в биогенном карбонате могло содержаться первоначально около 1300 г/т фтора; б) в диагенезе большая часть этого фтора должна была сбрасываться из карбонатной фазы в иловый раствор; в) количество удерж-

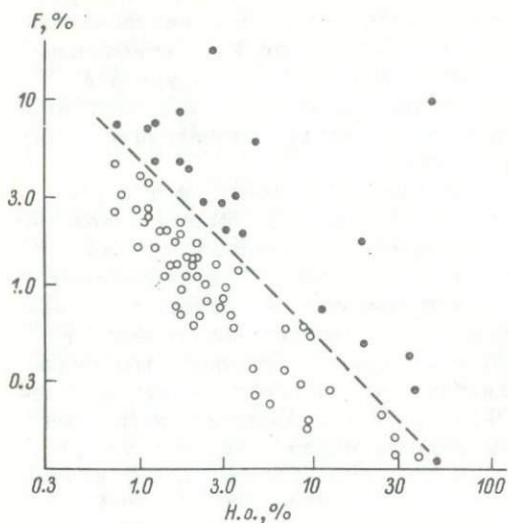


Рис. 39. Содержания F, пересчитанного на н.о., в зависимости от выхода н.о. Сборные пробы Ильичского и Мало-печорского пересечений.

Светлые кружки - пробы с содержанием F в породе до 0,06%, темные - более 0,06%. Как для фоновых, так и для аномальных содержаний получается явно искусственная (чрезмерно сильная) отрицательная корреляция, указывающая на неправомочность пересчета.

жанного породой фтора контролировалось количеством глинистой примеси. Последняя, не всегда будучи реальным носителем фтора, по-видимому, определяла метаморфизацию состава иловых вод - обогащение их Са (Шишкина и др., 1969), что должно было приводить к фиксации фтора в породе в виде акцессорного флюорита.

Можно предположить, что присутствие в карбонатных породах сорбированных форм гидрогенных элементов должно обнаружиться при фазовых анализах, которые проводятся обычно путем последовательных селективных выщелачиваний различными растворителями. Другой экспериментальный способ заключается в химическом соосаждении различных элементов-примесей с осадком СаСО<sub>3</sub>. Наконец, косвенную оценку форм нахождения в ряде случаев удастся получить с помощью уравнений регрессии данного элемента на некоторый признак, который можно однозначно интерпретировать в фазовых терминах. Например, Mn обычно можно принимать нацело карбонатным, и поэтому регрессия любого элемента на Mn может толковаться как регрессия этого элемента на содержание карбонатной фазы.

Выполненный нами (Юдович, Кетрис, Иванова, 1976) обзор аналитических и экспериментальных данных (Коробов, 1960; Завьялов, 1966; Ибламинов, 1971; Попова, 1961; Кетрис и др., 1972а; Листова, 1961, 1973; Листова, Рябина, 1972; А.А. Куденко, А.Г. Куденко, 1971; Каминская и др., 1970; Покидин и др., 1972; Ларионов, Шварцман, 1967; Литвин, 1964; Hirst, Nicholls, 1958; Thompson, 1972; Weaver, 1968; Amiel e. a., 1973; Gvirtzman e.a., 1973; Hüchel,

1974; Frietz, 1971; Katz e.a., 1972; Veizer, Demovic, 1969) значительно расширил представления о возможных примесях в карбонатной фазе. Оказалось, что кроме обычных для карбонатных пород Sr и Mn с карбонатной фазой может быть (в той или иной форме) связан еще целый ряд элементов либо в ощутимых количествах, либо же почти исключительно: а) благородные металлы - Ag, Au; б) радиоактивные элементы - U, Ra, Th (!); в) рудные элементы - Cu, Pb, Sn, Mo, Zn, Cd; г) элементы группы железа - Co, Ni, V (!); д) щелочные и щелочноземельные элементы: K, Na, Ba; е) галогены - F, Cl, Br; ж) элементы-гидролизаты - Be, Sc, TR.

Имеются также единичные указания на возможность присутствия Li, замещающего Mg, и B - в виде борат-иона, замещающего карбонат-ион (некоторые аридные доломиты?).

Для некоторых из перечисленных р.э. (U, Pb, Ba) считают возможным изоморфное вхождение в структуру карбоната, для других (Cu, Th (!), Ra) - сорбционную форму; о прочих почти ничего неизвестно, хотя из опытов по соосаждению рудных р.э. с карбонатом Ca (Попова, 1961) можно допускать сорбционные формы и для Pb, Zn, Cd. Некоторые р.э. (Ba, Ni, Mo, F), которые первоначально, по-видимому, как-то были связаны с карбонатной фазой, могут находиться в карбонатных породах в собственных акцессорных минеральных формах, для которых иногда можно предполагать микроскопическую размерность. Наличие собственных аутигенных акцессорных минералов доказано на нашем материале для кларкового F (флюорит), Ba (барит), Sr (целестин), а Р.Г. Ибламиновым и др. (1969) - для повышенных концентраций никеля. На примере фтора можно считать весьма вероятным механизм диагенетического перераспределения элемента из карбонатной матрицы в глинистое вещество, через промежуточную стадию - растворение в иловых водах.

Таким образом, полученные данные заставляют признать, что помимо изоморфных большую, а может быть, и преобладающую роль играют другие, ближе не изученные формы р.э. в карбонатных породах. Основную роль в захвате примесей играет, по-видимому, соосаждение с  $CaCO_3$ , а также сорбция - либо на самом карбонате, либо на содержащейся в нем терригенной примеси.

Эти соображения оправдывают определенный пересмотр геохимии карбонатов, прежде всего - в терминах фазового распределения р.э. (форм их нахождения). Этим вопросом специально занимался К.Х. Ведеполь в работе „Геохимические данные об осадочных карбонатах и карбонатных породах в качестве фациальных и петрографических показателей“ (Wedepohl, 1970). Он нормировал кларки карбонатов по кларкам глин следующим образом:

$$A/B = \frac{A \text{ (кларк в карбонатных породах)}}{B \text{ (кларк в „сланцах“) } \cdot 0,13},$$

где фактор 0,13 отвечает, как он полагает, среднему содержанию глинистой примеси в карбонатных породах. Полученные значения A/B группировались далее следующим образом: 1) менее 0,5 - Cl, Br, (Nb), Bi; 2) 0,5-2 - обширная группа - 56 элементов, для которых в среднем принимается A/B=1; 3) более 2 - Ca, Mg, Sr, Mn, (Au), U, (J), S, F, P, (Pb), W, C<sub>орг</sub>, Fe.

Далее К.Х. Ведеполь сосредоточивает внимание на группе 3, т.е. на элементах, явно специфических для карбонатных пород. Такой методический прием безусловно позволяет найти самые яркие, хорошо проявленные эмпирические закономерности. Однако он оставляет в тени фазовое распределение преобладающей группы элементов, попадающих в интервал A/B 0,5-2, который рассматривается как зона возможной неопределенности: „Вследствие не всегда репрезентативного характера проб и возможных ошибок аналитических методов, около соотношения, равного единице, можно допустить область разброса от 0,5 до 2” (Wedepohl, 1970, S. 693). Однако, что означает соотношение A/B, равное, например, в точности единице? Оно означает, что карбонатная фаза вносит 50% в валовое содержание! Для таких элементов, как Li, Be, B, Al, Sc, Ti, такое утверждение далеко не очевидно и получение дополнительной аргументации представило бы большой интерес.

Мы попытались продвинуться по пути, намеченному Ведеполем. Очевидно, что простое соотношение кларков A/B - слишком грубый инструмент для выявления „карбонатфильных” элементов. Более удобно такое соотношение, в котором кларки нормированы по кальцию:

$$K_{Ca} = \frac{C/Ca_C}{M/Ca_M},$$

где C - кларк какого-либо элемента в карбонатной породе, M - кларк этого же элемента в водах Океана, а Ca<sub>C</sub> и Ca<sub>M</sub> - соответствующие содержания кальция, равные 31,5 и 0,04%.

Ясно, что значение  $K_{Ca} = 1$  отвечает такому случаю, когда соотношение между концентрациями данного элемента и кальция, существующее в океанской воде, сохраняется в карбонатной породе,  $K_{Ca} < 1$  - случаю дискриминации данного элемента в карбонатной породе (сравнительно с кальцием), а  $K_{Ca} > 1$  - случаю аккумуляции его в карбонатной породе по отношению к Ca. Таким образом, это соотношение есть коэффициент распределения данного элемента между океанской водой и карбонатной породой. Вычисленные описанным способом коэффициенты распределения, исправ-

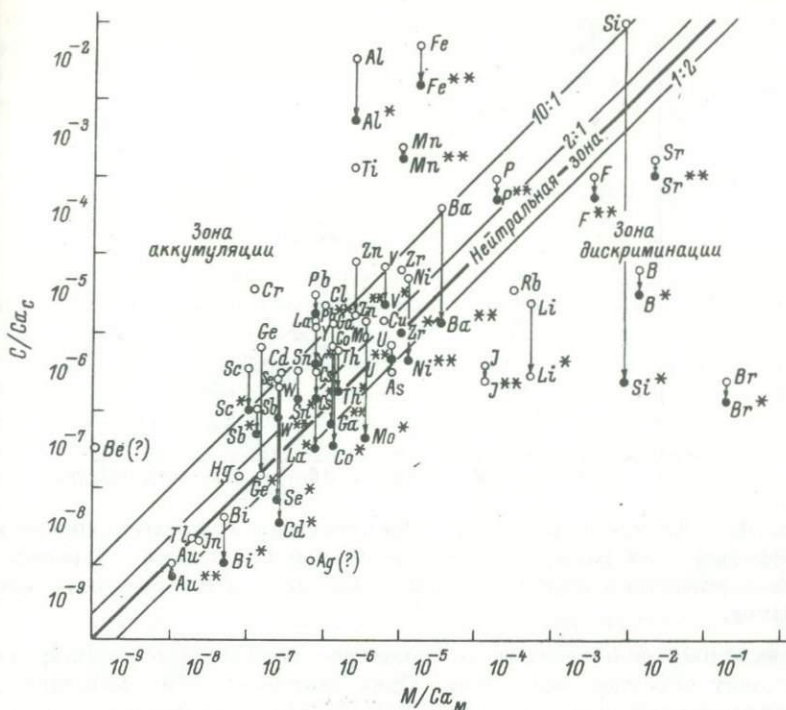


Рис. 40. Распределение элементов в координатах „ $M/C\alpha_M - C/C\alpha_C$ ”.

$M$  и  $C$  – кларки элемента в морской воде и в карбонатных породах,  $C\alpha_M$  и  $C\alpha_C$  – соответствующие кларки  $C\alpha$ . Одна или две звездочки возле символа элемента отвечают соответственно поправке на присутствие 10 и 20% глинистой примеси.

ленные на присутствие в карбонатных породах 10–20% некарбонатного вещества, позволили выделить 4 группы элементов (Юдович, 1980а):

- а) явно дискриминируемые ( $K_{C\alpha}$  во много раз меньше единицы):  $S, Cl, Br, J, B, Na, Mg, K, Li, Rb, Si$ ;
- б) умеренно дискриминируемые ( $K_{C\alpha} < 0.5$ ):  $F, Sr, Mo, Co, La, Sc, Cd, Bi$ ;
- в) недискриминируемые ( $K_{C\alpha} = 0.5-2$ ):  $Ti, In, Hg, Cu (?), Au, Ge, Ga (?), Ce, Th, U, Zr, Ba (?)$ .

Состояние изученности пока не позволяет дифференцировать эту группу с уточнением положения отдельных элементов;

- г) явно аккумулируемые ( $K_{C\alpha} > 2$ ):  $Fe, Al, Mn, F, Sb, W, Sn, Y, Pb, Zn, V$ . Существование последних двух групп позволяет лучше понять легкость мобилизации из

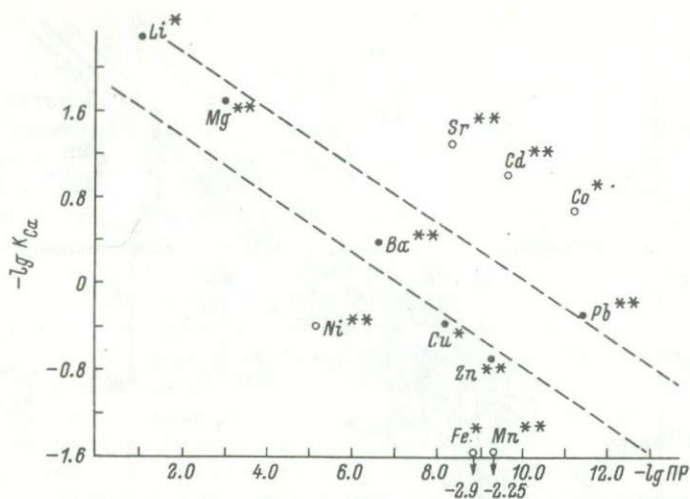


Рис. 41. Зависимость между эффективными концентрационными коэффициентами распределения элементов в системе „морская вода-карбонатная порода” и произведениями растворимости карбонатов.

Черным выделены элементы, примерно попадающие в эмпирическую зону обратной регрессии. Одна звездочка - коэффициенты, неисправленные или с поправкой 0,1, две звездочки - с поправкой 0,2.

карбонатных пород в растворы ряда рудных элементов в связи с процессами ката- и метагенеза.

Для некоторых дискриминируемых элементов можно утверждать, что наблюдаемое для них распределение - не первично и что, следовательно, их первоначальные  $K_{Ca}$  были выше. Это точно известно для Sr, но может допускаться и для В, F и, по-видимому, еще некоторых элементов.

Лишь для явно дискриминируемых элементов видна связь с талассофильностью  $T^2$  (они самые талассофильные); для других элементов такой связи не заметно.  $K_{Ca}$  для ряда металлов (Mg, Ni, Ba, Cu, Zn, Pb) характеризуются линейной обратной зависимостью от PP их карбонатов (рис. 41), что согласуется с экспериментальными данными Т.Г. Поповой (1961). Не укладываются в эту зависимость Fe, Al, Mn, у которых  $K_{Ca}$  аномально высоки. Для этих элементов предполагаются следующие возможные причины экстремально высоких значений  $K_{Ca}$ : а) добавки в карбонатную фазу из силикатной

$$2 T = \frac{\text{Кларк элемента в земной коре}}{\text{Кларк элемента в морской воде}}$$

и окисной в диагенезе ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ); б) присутствие тонкодисперсных окисных фаз в карбонатной матрице ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ); в) возможное присутствие в карбонатных породах алюмогидрокальцитов ( $Al$ ).

#### § 4. О биогенном накоплении элементов-примесей карбонатных пород

Приведенные выше данные о величинах  $K_{Ca}$  между морской водой и карбонатным веществом интерпретировались в терминах неорганического осаждения  $CaCO_3$ . Казалось бы, при этом мы упускаем из виду биогенный характер большей части  $CaCO_3$  в карбонатных породах. Действительно, может ли учет биогенного фактора серьезно поколебать эти интерпретации? Для оценки собственно биогенных эффектов в геохимии карбонатных пород необходимо различать два принципиально разных случая.

1. Элемент, содержащийся в морской воде, не оказывает влияния на биологические процессы карбонатовыделяющего организма.

2. Элемент обладает существенным биологическим действием, например токсичным, или, наоборот, входит в состав ферментов, укрепляет прочность раковины и т. д.

В первом случае, каков бы ни был истинный механизм секреции карбоната (он до сих пор достоверно не установлен), вполне применимы закономерности химического осаждения  $CaCO_3$ . Как показали эксперименты Т. Г. Поповой (1961), условием соосаждения катионов с осадком  $CaCO_3$  является растворимость их карбонатов. Карбонаты,  $PR$  которых значительно ниже, чем у  $CaCO_3$ , соосаждаются с ним полностью даже из сильно разбавленных растворов (0.025 мг/л). Те же катионы, карбонаты которых более растворимы, например никель, не садятся с  $CaCO_3$  даже при концентрациях 2 мг/л. Важен и вывод Т. Г. Поповой о влиянии количества осадка  $CaCO_3$  - массивные осадки увлекают с собой и большее количество р. э. из раствора.

Необходимо добавить, что суть дела уже давно и с большой четкостью была сформулирована Н. М. Страховым (1962). Касаясь механизма биогенного осаждения  $SiO_2$ , он писал (с. 279): „При чисто биогенном осаждении  $SiO_2$ ... физико-химические отличия ее от  $CaCO_3$ , казалось бы, не представляют интереса. Но это не так. Давно уже общепризнано, что биологическое извлечение любого компонента из раствора осуществляется тем легче, чем ближе к точке насыщения он находится. Поэтому биологическое извлечение компонентов пространственно в общих чертах все же контролируется их физико-химическими особенностями. Иначе говоря, э а к у л и с а м и

чисто биологических процессов при более глубоком прощупывании начинает чувствоваться их физико-химическая основа".

Во втором случае следует ожидать либо дискриминации (если элемент вреден организму), либо аккумуляции (если он полезен), так что  $K_{Ca}$  должен значительно отличаться от единицы в большую или меньшую сторону.

Общим выводом из большого количества работ, посвященных элементам-примесям в раковинах современных беспозвоночных, является, пожалуй, такой: возможности биогенного влияния переоценивались. Это было достаточно убедительно показано на примере магния. Большой интерес к Mg в кальцитовых раковинах возник после того, как К. Чейв (Chave, 1954) показал, что содержание магния в карбонатных скелетах как будто является функцией температуры: более тепловодные раковины были и более магниезальными. Однако обширные исследования этой зависимости, среди которых выделяются работы Дж. Вебера, показали, что такой простой закономерности нет. Дж. Вебер (Weber, 1973) пришел к заключению, что единственным реальным фактором, влияющим на содержание Mg в карбонатных скелетах современных морских иглокожих, является скорость кальцификации, т.е. скорость роста раковины. При быстрой кальцификации организм как бы не успевает ни дискриминировать данный элемент (если он ему не нужен или вреден), ни аккумулялировать его (если он ему полезен), и поэтому отношение р.э./Са в раковине сохраняется примерно таким же, как и в морской воде, т.е.  $K_{Ca}$  близок к единице. Однако, как он подчеркивает, скорость кальцификации — фактор интегральный и зависит отнюдь не от одной только температуры. На нее сильно влияют, в частности, и освещенность, и количество питательных веществ и другие факторы. Поэтому всякие простые интерпретации в терминах фациальных или филетических весьма рискованны.

Итак, как и для углей (аналогия простирается и в эту область!), влиянием первичного биогенного фактора концентрирования р.э. для карбонатных пород в большинстве случаев можно пренебречь. Но так же, как и для углей, могут встречаться ситуации, когда влияние биогенного фактора нельзя безоговорочно отклонить. С такой ситуацией, мы, по-видимому, сталкиваемся при изучении геохимии бария. Известно, что гипотеза биогенного накопления Ва в осадочных породах развивалась в 1910–1920-х годах Я.В. Самойловым (1911, 1923а). Он считал, что такие факты, как региональное распространение баритовых конкреций в отложениях верхней юры Европейской России, можно удовлетворительно объяснить только с позиций биогенеза Ва. Исходным для построений Я.В. Самойлова было открытое как раз в те годы концентри-

рование  $\text{Ba}$  в форме сульфата некоторыми фораминиферами сем. Xenophyophorae. С подобным механизмом, может быть, связаны и резкие накопления  $\text{Ba}$  в глубоководных океанических илах, а также и в осадочных породах глубоководной природы – таких, как лемвинские в нашем регионе или как ванадиеносные кембрийские в Казахстане и Киргизии, и вообще в целом ряде других описанных в литературе черносланцевых формаций с характерными для них высокими концентрациями  $\text{Ba}$ . Однако помимо таких пород, во-первых, терригенных или кремнистых (реже мергелистых) и, во-вторых, очень богатых барием, есть и другие – в Елецкой зоне, чисто карбонатные, с невысокими содержаниями  $\text{Ba}$ , практически никогда не превышающими 50 г/т, а чаще в пределах 10–30 г/т. Необычность этих пород в том, что нерастворимые остатки в них содержат барит, который может нацело обеспечить весь валовой  $\text{Ba}$  породы. Типичным примером является толща нижнего карбона разреза „Пещера“ на Унье, в которой по всему визейско-серпуховскому разрезу породы характеризуются аномально высокими содержаниями  $\text{Ba}$  в н.о., а значит, и присутствием барита в н.о. При этом общие низкие концентрации  $\text{Ba}$ , отсутствие в частных пробах каких-либо аномалий по  $\text{Ba}$  показывают, что наблюдаемую картину нужно трактовать как сингенетическую. Аналогичные факты отмечались нами и при описании отложений  $\text{D}_3$  Яа Подчереме, в которых содержания  $\text{Ba}$  составляют 30–50 г/т, выход н.о. – 0.3–0.7% (!), а концентрация  $\text{Ba}$  в н.о. достигает 5000–9000 г/т.

Вполне может быть, что в рассмотренных случаях мы имеем дело с биогенным концентрированием сульфата  $\text{Ba}$  – фораминиферами или, быть может, водорослями (?). Этот вопрос можно было бы прояснить только на базе количественных палеонтологических данных, когда содержание  $\text{Ba}$  в отдельных пробах было бы сопоставлено с содержанием тех или иных остатков фауны.

Заметим, что, касаясь содержания  $\text{Ba}$  в исследованных им девонских ископаемых (брахиоподах, кораллах, строматопорах), Ч. Уивер (Weaver, 1968) отмечает, что все они бедны барием, но примечательное исключение составляют амфипоры, содержащие 200 г/т  $\text{Ba}$ . Не в этом ли и состоит разгадка обогащения барием нерастворимых остатков наших девонских амфипоровых известняков на Подчереме и Унье? Если амфипоры, подобно некоторым фораминиферам, обладали способностью откладывать в своих тканях барит, то это и привело бы к наблюдаемой картине. Для этого в чистом известняке с выходом н.о. порядка 1% достаточно находиться всего нескольким микроскопическим зернам барита.

В геохимии литогенеза можно выделить два типа задач: „прямую“ и „обратную“. Прямые задачи примерно отвечают принципам, сформулированным Н.М. Страховым (1968); их можно определить как выявление геохимических закономерностей на фациальной основе. Последняя выступает как наперед заданная – либо непосредственным наблюдением в современных бассейнах седиментации, либо путем реконструкции в бассейнах древних. В обоих вариантах она выявляется иными, негеохимическими методами. Обратная задача состоит в том, чтобы реконструировать фациальную обстановку именно геохимическими методами (обычно в комплексе с традиционными литологическими и палеонтологическими).

### § 1. Постановка задачи. Основная литература

Под геохимической диагностикой фаций мы будем понимать такую процедуру (ретроспективный прогноз), когда по химическим показателям осадочной породы  $X$ , замеренным в настоящий момент  $T$ , делается реконструкция условий седиментации  $Y$  в далеко отстоящий момент  $T_0$ . Совокупность условий седиментации назовем, вслед за Г.А. Ивановым, фациальной обстановкой, а ее существенные части – фациями. Фации целесообразно выделять по принципу сильной корреляции с некоторыми факторами литогенеза. Обычно по одному-двум показателям  $X_i$  невозможно реконструировать всю фациальную обстановку  $Y$ , а можно лишь пытаться диагностировать отдельные фации  $Y_j$ . Итак, в формальной постановке, ход исследования следующий:  $nX_i \rightarrow kY_j$ , причем в общем случае  $n \neq k, i \neq j$ .

Как в большинстве геологических процедур, у нас отсутствует количественный критерий оценки качества решения задачи. Нельзя получить хорошей оценки того, насколько правильно выполнен диагноз, ибо древних фаций давно не существует. Привлекаются следующие нестрогие критерии оценки: а) логичность, внешняя правдоподобность; б) совпадение полученных результатов с полученными другими, независимыми методами; в) обнаружение в природе новых (ранее неизвестных) фактов, которые должны быть следствием из проведенной реконструкции. Например, если по содержаниям бора в

Рис. 42. Факторная схема фаций.

Эта (или подобная ей) схема создает теоретическую основу геохимической диагностики фаций. Видно, что часть фаций относительно независима друг от друга, тогда как лито-, био- и гидрофации находятся в тесной корреляции и с относительно независимыми фациями, и друг с другом (Юдович, 1976а, с. 11).



глинисто-карбонатной толще сделан вывод, что толща представляет собою начальную часть эвапоритовой колонки, то на основе этого можно предсказать, что карбонаты должны быть обогащены стронцием. Если анализ на стронций подтвердит это, то диагноз в какой-то мере проверен, хотя и нельзя сказать - насколько.

Проблеме геохимической диагностики фаций посвящено уже несколько монографий: К. Крейчи-Графа (Krejci-Graf, 1966), В. Эрнста (Ernst, 1970), частично - Р. Бернера (Berner, 1971). Позднее теоретический аспект проблемы (без систематического рассмотрения самих индикаторов, за исключением бора) был рассмотрен нами в работе „Введение в геохимическую диагностику фаций“ (Юдович, 1976а).

## § 2. Факторная схема фаций

Изучаемый нами признак - содержание какого-то химического компонента - всегда есть результат совокупного действия не одного, а нескольких факторов. Решающее значение для успеха диагностики имеет степень влияния каждого из возможных факторов на результирующий признак. Нами сделана попытка построить факторную схему фаций (рис. 42). В фациальной обстановке различаются климатические, ландшафтные (топографические), динамические, литологические, гидрохимические и биологические фации, связанные между собою корреляциями разной силы. В этой схеме одни фации (существовавшие сравнительно короткое время) выступают преимущественно как зависимые, другие - как независимые (факторы) (рис. 43). Теоретическая основа для диагностики фаций - сила и характер корреляционных связей между данной фацией и конкретным признаком (свойством) породы. Важным моментом является введение представления об индикато-

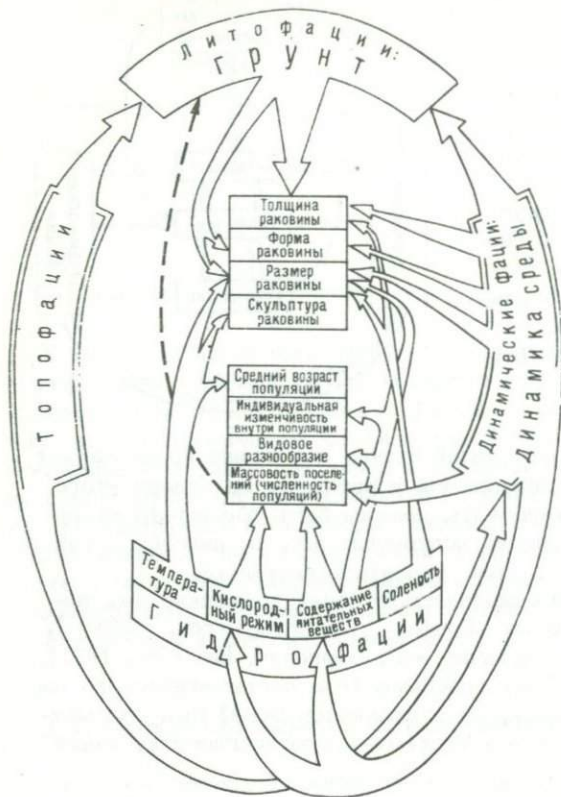


Рис. 43. Иллюстрация сильнейшей зависимости биофаций от всех остальных фаций. Обработаны данные о современных мидиевых популяциях в морях разного типа, приведенные Н.В. Ивановой, 1973 г. (Юдович, 1976а, с. 17).

р а х фаций (не каждый признак может выступать в этом качестве). Индикаторы разделяются нами на прямые и косвенные, а также – на достаточные, недостаточные и избыточные. Геохимические индикаторы – чаще всего косвенные и недостаточные, т.е. должны использоваться в комплексе с другими. Однако в ряде ситуаций они являются избыточными, так что не всякое „комплексное“ исследование оптимально для диагностики.

Климатические фации. Для их диагностики могут использоваться: магнезиальность карбонатных толщ; содержание в них  $Mn$  и  $Sr$ ; распределение  $TR$  в гранулометрическом ряду; содержание  $U$  и  $Tn$  в терригенных породах и ряд других отношений окислов, свидетельствующих об интенсивности химического выветривания, а также методы, использующие сразу много химических показателей: метод Н.М. Страхова и он же в модификации Ю.К. Буркова. Хорошим индикатором считают изотопные отношения кислорода в карбонатах и фосфатах, но они имеют прямое отношение к гидрофациям и лишь косвенное – к климатическим фациям. Большинство корреляционных связей климатических фаций с другими фациями (а значит, и с

конкретными признаками) слабы, поэтому большинство геохимических индикаторов здесь недостаточно и желательно дополнительное привлечение других индикаторов.

Топофации. Большинство геохимических индикаторов – косвенные, однако все больше накапливается данных об успешной диагностике глубоководных морских отложений с помощью геохимических показателей.

Динамофации. Все геохимические индикаторы обычно косвенны и недостаточны, иногда они пригодны для диагностики аккумулятивных динамо-топофаций морского дна и речных потоков.

Литофации. Задача их диагностики становится не тривиальной для метаморфических пара-пород. Здесь геохимическим индикаторам принадлежит решающая роль.

Биофации. Геохимическим индикатором пока принадлежит очень скромная роль в их диагностике, хотя подобная задача ставилась еще Я.В. Самойловым (1929).

Гидрофации. Именно для их диагностики применение геохимических индикаторов обещает больше всего. До последнего времени были известны только косвенные индикаторы, но прогресс в методике позволил начать диагностику гидрофаций с помощью прямых индикаторов – состава поровых растворов, отжатых из осадков и пород под большим давлением (работы О.В. Шишкиной и П.А. Крюкова).

Геохимическая диагностика фаций требует учета структурного уровня объекта исследования. Целесообразно различать три или четыре таких уровня: формации, осадочные бассейны; районы (разрезы) в пределах формации; примерно одновозрастные пакеты (пачки и отдельные пласты) в разрезах; литотипы в пределах пластов. Игнорирование объективно существующей иерархии уровней ведет к неудачам фашиальной диагностики. На данном фиксированном уровне можно обойтись без понятий более высокого уровня, но нельзя обойтись без понятий более низкого уровня (Ярошевский, 1971). Переходы на более высокий уровень могут сопровождаться эмерджентностью признаков (или факторов).

### § 3. Краткий обзор геохимических индикаторов

Ниже кратко перечислены наиболее известные геохимические индикаторы. Их группировка может быть сделана по разным принципам: по целевому назначению – какую фацию диагностируют; по субстрату – в каких породах определяются; по методам диагностики и т.д.

А. Использование одного-двух показателей химического состава осадочной породы или палеонтологических остатков в ней. Целесообразно разделить индикаторы по вещественному субстрату, на котором они измеряются.

1. Терригенные породы. Бор в глинистых породах и в глинистых фракциях. Подроб-

ный аналитический обзор вопроса, сделанный нами в монографии (Юдович, 1976а), показал, что В может служить прямым индикатором гидрофаций (солености) и топо-батиметрических фаций (скорость седиментации как функция глубокowodности отложений). Поскольку геохимия бора в осадках существенно многофакторна, успех диагностики сильно зависит от того, насколько удалось учесть (или зафиксировать) влияние других факторов (в первую очередь — климатического). Наилучшие результаты по бору получены при изучении фаций единого седиментационного бассейна одной климатической зоны. Как ни странно, хорошие результаты дает использование валовых содержаний В в глинистых породах, тогда как попытки нормирования их по содержаниям К, по выходу глинистой фракции или по расчетному содержанию гидрослюды обычно не улучшают диагноза. Имеются примеры успешного применения В для фациальной диагностики углей и угленосных отложений (Юдович, 1978а, с. 203–204).

Стронций в терригенных породах. Данные гл. 3 позволили выявить два типа распределения Sr в гумидных и аридных терригенных толщах: в гумидных толщах обломочные породы богаче Sr, чем глинистые, а Sr в них сосредоточен в карбонатном цементе; в аридных пестроцветных толщах обломочные породы беднее по Sr, чем глинистые. Эти различия, по-видимому, были порождены различными формами миграции Sr в гумидных и аридных ландшафтах и, следовательно, могут иметь диагностическое значение.

Отношение Sr:Ba в терригенных породах. Применялось С.М. Катченковым (1959), З.А. Яночкиной (1967), А. Валиевым, Х.Усмановым (1971) и другими исследователями как показатель ландшафтных и гидрофаций („более континентальные“ или „более морские“ условия) и как показатель климатических фаций (считается, что аридизация сопровождается увеличением отношения Sr/Ba). Имеются разноречивые сведения об использовании этого индикатора, в частности он оказался неэффективным при изучении мезозойских и пермских отложений Сибири (Конторович и др., 1972 г.; Каширцев, 1972 г.).

Ва как индикатор топо- и гидрофаций. Большое значение индикаторной роли Ва придается в работах Ю.К. Буркова (1973, с. 135, 143–147). Автор исходит из того, что в континентальных условиях Ва легко переходит в раствор и поэтому характеризуется высокой подвижностью. В морских условиях Ва якобы образует труднорастворимый сульфат и поэтому должен обогащать взвесь. На этом основании постулируется возможность фациальной диагностики путем изучения положения Ва в „ряду подвижности“. Так, для континентальных отложений Ba находится в голове ряда и коррелирует со стронцием, а в морских, по статистическим данным, их корреляция нарушается. Эти соображения заслуживают внимания, хотя в них и не учтена возможность наличия сульфатных вод на континенте, что характерно для аридных ландшафтов, а также явный не-

достаток Ва для его осаждения в современных прибрежных зонах морей.

Накопленные данные показали высокую эффективность Ва как топо-батиметрического индикатора. В частности, глубоководные отложения Лемвинской зоны оказались резко обогащены Ва по сравнению с одно-возрастными отложениями шельфовой Елецкой зоны (см. гл. 3, § 4).

TR как индикаторы ландшафтно-гидрохимических и климатических фаций. Как установлено А.Б. Роновым и сотр. (1972), в ряду фаций «континентальные → прибрежно-морские → пелагические» содержания TR в глинах, песчаниках и карбонатах закономерно изменяются, причем характер этих изменений несколько различен для формаций гумидных и аридных. Это в принципе дает возможность использовать распределение TR для фациальной диагностики.

Tl и Mo как индикаторы топо- и гидрофаций. Исходя из свойств  $Tl^+$  (устойчивость в кислой среде в широком диапазоне Eh, окисление и гидролиз при высоких значениях Eh, отвечающих формированию окислов Mn), В.А. Завьялов (1966) предлагает использовать Tl в качестве индикатора; считается, что в повышенных концентрациях он может находиться только в породах, сформированных при высоких положительных значениях Eh. Такие условия, по его мнению, реализовались на подводных возвышенностях. Дополнительно привлекается Mo, ведущий себя во многом сходно, но реагирующий на присутствие в среде  $H_2S$ . Методика В.А. Завьялова сомнительна, ибо при ничтожных концентрациях Tl в морской воде (менее  $1 \cdot 10^{-9}\%$ ) нельзя ожидать осаждения гидроокиси Tl  $(OH)_3$  даже при очень высоких Eh. Кроме того, не учтена и известная халькофильность Tl, вследствие чего он может накапливаться в сульфидах, так что для обогащения Tl высокий редокс-потенциал совсем не обязателен.

Ga и Au как индикаторы топофаций. Рекомендовано также В.А. Завьяловым (1966), который при изучении доманиковых фаций франских отложений Ю. Притиманья обнаружил, что нарастание Ga сопровождается убыванием Au и наоборот. Из этого он вывел, что они поступали в бассейн на разных носителях: Au поступало на тонкой взвеси, богатой OB и обедненной Al (а значит, и Ga), а Ga — на более грубой. Тонкая взвесь осаждалась дальше от берега, что использовано для фациальных реконструкций. Например, обогащение разреза Ga в саргаевское время трактуется как указание на мелководно-морские условия седиментации, а последующее убывание Ga параллельно с некоторым накоплением Au — как указание на начало медленных прогибаний морского дна и отступления береговой линии. В этих интерпретациях берется в рассмотрение единственный фактор — глубина бассейна и совершенно не учитывается такой важный фактор, как состав глинистого материала, заносимого в бассейн, в котором содержания Ga, например, сильно различаются (ср., например, каолинит и монтмориллонит!).

Торий — урановое отношение. Отношение  $\text{Th}/\text{U}$  может иметь весьма широкие фациальные интерпретации, как было показано в программной статье Дж. Адамса и Ч. Уивера (Adams, Weaver, 1958). Вся гамма природных соотношений  $\text{Th}/\text{U}$  укладывается между тремя крайними типами: а) морская вода с крайне низким (0,0002) отношением, отражающим ничтожные содержания  $\text{Th}$ ; б) гидролизатные осадки и глины окислительных обстановок с высоким отношением и высоким содержанием  $\text{Th}$ ; в) резистатные (остаточные) материалы с высоким отношением, но и с высокими содержаниями  $\text{U}$ . Отношение  $\text{Th}/\text{U}$  с успехом применялось для диагностики топо-климатических и гидрофаций. Например, морские разновидности „черных сланцев“ богаче  $\text{U}$ , а пресноводные беднее при сопоставимых содержаниях  $\text{Th}$ . Получены данные (Готтих, Муравьева, 1974), что на профиле морского дна имеются два максимума содержания  $\text{U}$ : первый отвечает прибрежно-морским мелководным фациям, второй — глубоководным; первый обусловлен обломочными  $\text{U}$ -содержащими аксессуориями, второй — сорбированными формами  $\text{U}$  (на глине, фосфате,  $\text{OB}$  и других сорбентах).

$\text{As}$  как батиметрический индикатор. Данные, полученные для черноморских осадков (Пилипчук, Севастьянов, 1968), показывают, что  $\text{As}$  концентрируется в пелагических глинистых илах (более 18 г/т на осадок и более 25 г/т при пересчете на бескарбонатное вещество).

$\text{F}$  как батиметрический индикатор. Имеются пока не очень ясные данные о нарастании содержания  $\text{F}$  (Шишкина и др., 1972) от шельфовых осадков к пелагическим, что может осложняться присутствием в шельфовых осадках фторсодержащих фосфатов и глауконита.

2. Карбонатные породы.  $\text{Mn}$  как климатический и ландшафтно-батиметрический индикатор. Как показано А.Б. Роновым и А.И. Ермишкиной (1959), для карбонатных формаций гумидного климата характерно гораздо более высокое содержание  $\text{Mn}$ , чем для аридных карбонатных толщ. Эти выводы полностью подтвердились при изучении палеозойской карбонатной толщи севера Урала (Юдович, Пучков, 1980).

$\text{Sr}$  как индикатор климатических и других фаций. Исследованиями палеозоя Печорского Урала (Юдович, Майдль, Иванова, 1980) было доказано, что  $\text{Sr}$  может служить индикатором: климатических фаций и своеобразных топо-биофаций — рифов. Эти факторы могут накладываться друг на друга, что совершенно необходимо иметь в виду.

$\text{Mg}$  в скелетах как индикатор гидрофаций (палеотемператур воды). В работах Т.С. Берлин и А.В. Хабакова (1974) рекомендуется использование магнезиальности карбонатных скелетов беспозвоночных (в частности, ростров белемнитов) для реконструкции палеотемператур, причем результаты, полученные ими для юрских и меловых морей, кажутся вполне прав-

доподобными. Наибольшее затруднение в применении „Mg-термометра“ — получение независимых оценок солености, ибо содержания Mg в карбонатных скелетах зависят сильно и от солености.

Cl как индикатор гидрофаций. Определение хлора для диагностики солености было успешно предпринято Дж. Вебером (Weber, 1964) на породах и раковинах, а позднее — Т.С. Берлин и А.В. Хабаковым (1974) на карбонатных раковинах современных пелеципод. Выяснилось, что содержание Cl в неизменных породах и раковинах хорошо отражает соленость — или известную (для современных форм), или реконструированную по достаточно надежным косвенным данным (для ископаемых пород и раковин).

Y как батиметрический индикатор. Имеются указания, что в мезозойских пелагических скрытокристаллических известняках Высоких Татр накапливается иттрий (Veizer, Demovič, 1969), что как будто согласуется с указаниями (Kukal, 1964) о присутствии его в кальцитовых скелетах пелагических фораминифер.

P как батиметрический индикатор. Для сантонских отложений нижнего мела в Израиле установлено (Flexer, Starinsky, 1970), что содержания фосфора положительно коррелируют с показателем П/Б (отношение числа планктонных фораминифер к числу бентосных), т.е. с предполагаемой глубиной формирования осадка. Эта зависимость нам представляется закономерной. Глубоководные отложения, характеризующиеся замедленным темпом седиментации вследствие слабого поступления терригенного материала, сильно зависят в своем составе от биогенной компоненты, главным образом от материала планктона.

Титановый модуль как индикатор динамических фаций. Как было показано в гл.3, титановый модуль  $TiO_2/Al_2O_3$ , который, как известно (Мигдисов, 1960, 1963), отличается большим постоянством, так что является своего рода геохимической константой для отложений определенного типа, — существенно изменяется в зависимости от динамической фации. Наибольшие величины модуля фиксировались в породах, формировавшихся при сильных движениях воды — детритовых и оолитовых известняках, в частности рифогенных в песчаниках, а наименьшие — в отложениях тиховодных фаций: пелитоморфных известняках, а также глинистых породах из флишощицных толщ (рис. 44).

3. Состав сульфидной фракции пород. Если в породе имеются диагенетические сульфиды железа, то в их составе заключена определенная информация о гидро- и биофациях. Поздние сульфиды такой информации не несут и служат источником нежелательного „шума“. Вопрос о систематических отличиях составов сульфидов из морских и пресноводных отложений был поставлен в известной статье М. Кейта и Э. Дегенса (1961), располагавших, однако, недостаточным материалом. Более обширные данные позже получила З.И. Ситникова (1972), нашедшая заметную разницу между пиритами из морских и континентальных отложений как по набору, так и

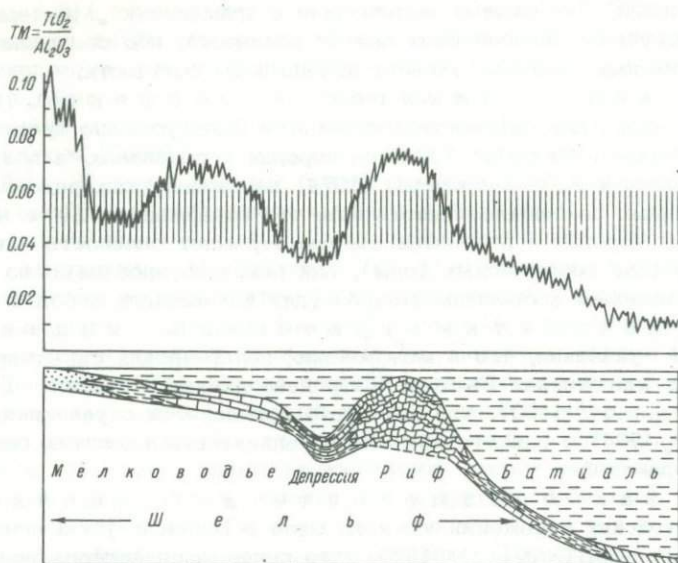


Рис. 44. Распределение титанового модуля ТМ на фациальном профиле уральского ограничения Русской платформы в палеозое.

Условные обозначения см. рис. 12. Заштрихована зона кларковых значений ТМ для глинистых пород.

по содержанию элементов-примесей. Мы считаем, что использование пиритов для целей фациальной диагностики возможно при обязательном „нормировании“ их состава по составу вмещающих пород. Диагенетические пириты неизбежно отражают в своем составе геохимический фон вмещающего осадка, а не только гидрофацию, и поэтому этот фактор может мешать диагностике.

4. Состав органической фракции пород. Развитие исследований позволяет оптимистически оценивать перспективы использования ОВ в качестве геохимического фациального индикатора. Вероятно, наиболее информативными окажутся такие специфические соединения в составе ОВ, как аминокислоты, металло-порфирины, пирроловые вещества. Уже имеются примеры (Swanson e.a., 1972) четкой зависимости группового состава рассеянного ОВ от топофаций шельфа и приливной равнины. Хорошо известное различие по элементам-примесям между „гумусовым“ и „сапропелевым“ ОВ (Юдович, 1978, с. 204–206) позволяет в некоторых случаях получить дополнительные данные о фациальной природе и пород, заключающих ОВ.

Недавно Н.Б. Вассоевич и И.Е. Лейфман (1979) рассмотрели вопрос о среднем составе ОВ в осадочных породах. При этом вычислялся коэффициент  $F_1 = (H-20)/C$ , где использованы атомные количества элементов, причем „20“ означает сумму всех гетероато-

мов ( $O+N+S$ ), атомный вес которых условно приравнен атомному весу кислорода. Оказалось, что несмотря на перекрытия, коэффициент  $F_1$  довольно отчетливо реагирует на изменение условий седиментации (см. ниже):

Отложения и характер ОВ

$F_1$

Озерные; автохтонное .....	1.37-1.05
Открытого моря; то же .....	1.14-0.88
Морские; наземного происхождения .....	0.54-0.16
Континентальные; то же .....	0.45-0.25

Таким образом, чем больше в составе ОВ планктоногенных компонентов, богатых водородом, тем выше и значение  $F_1$ . Эта статистическая зависимость может быть „обращена“ для целей диагностики фаций.

5. Состав конкреций. Накоплены обширные материалы об индикаторном значении химического состава конкреций. Хотя конкреции формируются в диагенезе, их состав предопределялся гидрофациями, а также, на более высоких уровнях системы, — климатическими фациями. Эти зависимости впервые были выявлены А.В. Македоновым (1965) на примере ритмичной полифациальной угленосной толщи Печорского бассейна. Оказалось, что по разрезу угленосной толщи закономерно сменяются химико-минералогические типы конкреций и эта смена находится в несомненной связи с изменением гидрофаций и литофаций. Эти идеи получили в последние годы основательную разработку в дальнейших работах А.В. Македонова и П.В. Зарицкого (1977). Возможности конкреционного метода далеко еще не реализованы даже в лучше изученных угленосных формациях. Метод имеет большое будущее и может быть уверенно рекомендован. По-видимому, и здесь при изучении валового химического состава конкреций (а не кислотных вытяжек из них) понадобится нормирование их состава по составу вмещающих пород, что в особенности важно для нечистых конкреций с большой примесью субстрата (карбонатных — с высоким выходом нерастворимого остатка, кремнистых — с большой карбонатной примесью и т.д.).

6. Состав углей. Имеются попытки использовать особенности геохимии углей для диагностики ландшафтных, климатических и гидрофаций. И.П. Ломашов пытался определять „ряды подвижности“ по составу золы углей. Поскольку (см. далее метод Н.М. Страхова) ряды подвижности элементов отражают климатические фации, этот метод мог бы дать некоторую информацию о последних. Но для определения ряда подвижности И.П. Ломашов вычислял отношение концентраций элементов-примесей в золах углей к концентрации их во вмещающих породах. Предполагается, что чем элемент был подвижнее в седиментогенезе, тем сильнее он обогатил уголь по сравнению с вмещающей породой. Эта методика полностью некорректна: степень обогащения золы угля отражает прежде всего средство

элемента с органическим веществом и лишь затем что-то иное. Не удивительно поэтому, что И.П. Ломашов, а также О.Р. Кулиненко получили фантастические „ряды подвижности“, в голове которых стоят такие элементы, как Ве и другие гидролизаты, а в конце – такие отличные мигранты, как Mn, Sr, Ba и др. (Юдович, 1978а, с. 85–88).

В принципе можно попытаться определять гидрофации углеобразующего торфяника (а именно – величину pH) по величине зольности, при которой достигается максимальное содержание различных элементов в угле. Было высказано весьма вероятное предположение, что зольность, соответствующая максимуму каждого р.э., отвечает определенному pH древних торфяников – оптимальному для сорбции данного р.э. Но из практики анализа известно, что максимум хемосорбции отвечает обычно такому pH, который близок к pH начала осаждения гидроокиси данного р.э. Поскольку последние величины теоретически известны, то, зная величину „критической“ зольности для каждого р.э., можно в принципе построить для углей каждого конкретного месторождения свой „pH-метр“.

Выдвигались предложения, исходя из аналогии с современными торфяниками, трактовать сложно-пятнистый узор распределения концентраций р.э. на площади угольного пласта в терминах обилия водно-минерального питания залежи, т.е. в терминах динамических фаций. Л.Я. Кизильштейн (1973) считает возможным по содержанию некоторых элементов-индикаторов различать верховые и низинные палеоторфяники. Мы также считаем такую диагностику возможной по соотношению золотообразующих окислов CaO, MgO, FeO и модуля  $Al_2O_3/SiO_2$  (Юдович, 1978а, с. 29).

Имеются очень интересные данные о четкой специализации состава примесей в углях мезозойских межгорных впадин, в зависимости от состава пород – в обрамлениях этих впадин (Ткачев, 1967), что дает возможность некоторых реконструкций топофаций. Наконец, недавно получены данные об индикаторной роли глинозема, титана и других элементов-гидролизатов в углях для диагностики ландшафтно-климатических условий углеобразования. В данном случае можно довольно уверенно говорить о парагенезисе угленосной формации с формацией коры выветривания.

7. Использование изотопных соотношений. Такое использование основано на существовании изотопных эффектов (т.е. эффектов разделения тяжелых и легких изотопов), сопровождающих некоторые процессы. Изотопные эффекты служат прекрасными индикаторами гидрофаций: температуры и солёности, но, к сожалению, такое отношение, как  $^{16}O : ^{18}O$  зависит одновременно от обоих факторов, что требует обязательного учета солёности при палеотемпературных построениях (что не всегда возможно сделать). Кроме того, открытым остается вопрос о постоянстве изотопного состава Океана в течение геологического времени; существуют обоснованные опасения, что он изменялся, но характер этого изменения достоверно не установлен. Наилучший обзор вопросов использования изотопных данных содержится в книге Э. Де-

генса (1967). Добавим лишь одно соображение в отношении изотопов серы. Закономерности, найденные в отношении изотопного состава серы в осадочных сульфидах, позволяют поставить вопрос об использовании изотопии серы для диагностики глубоководных отложений. Действительно, для этих отложений, скорость накопления которых была мала, можно ожидать идеального выполнения условий, благоприятствующих изотопному фракционированию: медленный процесс при постоянном избытке сульфата (Виноградов, Гриненко, 1964). Поэтому можно предположить, что глубоководные сульфиды будут отличаться аномально легкой серой.

**8. Использование комплекса элементов-примесей.** Частично мы касались этих методов, говоря об углях. В таких методиках используют целый набор химических элементов. Особенность методов — некая специальная обработка данных; она и составляет суть каждого метода.

**Метод Н.М. Страхова.** Метод весьма популярен и не нуждается в подробном изложении. Цель метода — определить форму миграции элемента, т.е. соотношение крупнокластических, тонкодисперсных частиц и растворов в перемещении элементов от момента их мобилизации на водосборах до седиментации. В свою очередь форма миграции тесно связана с климатическими и ландшафтно-тектоническими условиями. Выявляют формы миграции путем сопоставления средних содержаний элементов в упорядоченном литологическом ряду (который считается ландшафтно-фациальным рядом): гравелиты (конгломераты)—песчаники-алевролиты-глины-мергели-карбонаты (или кремнистые породы). Кривые распределения в этих рядах типизируются („упорядоченный“, „пестрый“ и др.), и каждый тип несет определенную генетическую нагрузку. Так, если содержание элемента в ряду от песчаников до глин нарастает, то это значит, что в его миграции значительную роль играли тонкие взвеси и растворы, а не грубые частицы (Страхов, 1968).

**Метод Н.М. Страхова в модификации Ю.К. Буркова.** Этот автор исходит из того, что элементы со сходной формой миграции, стоящие близко в „рядах подвижности“, должны обладать положительной корреляцией друг с другом. Поэтому корреляционный анализ используется для решения обратной задачи — количественной оценки положения элемента в ряду подвижности. Особенность методики Ю.К. Буркова в том, что не требуется предварительной группировки пород в литотипы — процедуры, огрубляющей связи, ибо она ведет к предварительному усреднению данных. Ю.К. Бурков (1968, с. 24–25) получил ценные данные об эволюции корреляционных связей между элементами в процессе усиления химического выветривания материнских пород, позволившие ему выявить „эталонные ассоциации“ элементов. Методика Ю.К. Буркова может использоваться для диагностики гидрофаций — разграничения морских и континентальных терригенных толщ.

Диагностика ландшафтных фаций по характеру ассоциации. Внутри одного бассейна седиментации, в частности такого крупного, как внутриконтинентальное море, можно ожидать характерного изменения ассоциированности элементов от периферии бассейна к центру: число ассоциаций элементов должно убывать при общей тенденции ослабления корреляционных связей между ними (результат тот же, что и при усилении химического выветривания, по Ю.К. Буркову). Причиной этого должно быть смешивание материала из разных источников сноса в центральных областях бассейна и усиление роли отдельных источников — на его периферии. Эти соображения как будто подтверждаются данными Г.Ю. Бутузовой (1971) по черноморским осадкам и по Восточному региону Внутренней угленосной провинции США (Zubovic e.a., 1964).

Диагностика гидрофаций по составу поглощенных катионов. Глинистые минералы осадочных пород способны поглощать катионы из раствора. Наибольшей емкостью поглощения отличаются монтмориллониты и вермикулиты, наименьшей — каолинит и хлориты, промежуточное положение занимают гидрослюды. Предполагают, что поглощение катионов происходит либо благодаря наличию разорванных связей на границе молекулярных слоев, либо вследствие изоморфных замещений в структуре глинистых минералов ( $Si$  на  $Al$ ,  $Al$  на  $Mg$ ), порождающих избыточный отрицательный заряд, который может быть компенсирован обменными катионами. Глинистые частицы, осажденные в пресной воде, имеют в поглощенном комплексе те же ионы, которые преобладают в воде:  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ , иногда  $H^+$ . Попадая в морскую воду, богатую  $K$  и  $Na$ , глинистые частицы обменивают поглощенные  $H^+$  и  $Ca^{++}$  на  $Na^+$  и  $K^+$ . Чем выше соленость воды, тем сильнее должно быть это изменение. На этом и основано применение поглощенных катионов для палеогидрохимических реконструкций. Основная проблема в этой методике — сохранение состава поглощенных катионов со времени седиментогенеза. Если бы этот состав сохранялся, то поглощенный комплекс служил бы прекрасным индикатором гидрофаций. Но уже хорошо известно, что в современных морских и пресноводных осадках с интенсивно протекавшим диагенезом (богатых органическим веществом) состав поровых вод, а следовательно и находящегося с ними в равновесии поглощенного комплекса, коренным образом меняется. Так, в черноморских илах, отложившихся в водах опресненного морского бассейна, состав поровых вод в диагенезе доходит до хлоридно-натриево-кальциевого и соответственно сильно трансформируется первичный состав поглощенных катионов (Шишкина, 1972). Заслуживает внимания идея И.С. Грамберга „обратить на пользу“ это обстоятельство, казалось бы, полностью дискредитирующее метод. И.С. Грамберг (1968) считает возможным по составу поглощенного комплекса получить информацию если не о гидрофациях (как полагали Н.С. Спиро, И.С. Грамберг в своих предыдущих работах), то хотя бы о направлении диа-

генетических процессов метаморфизации иловых вод. Для этого им разработана теоретическая схема. Ее корректность можно будет проверить лишь при одновременном анализе как поглощенных катионов, так и отжатых из породы горных растворов (см. ниже). Если соотношения между составами горных растворов и поглощенным комплексом будут такими, как предсказываются схемой, то она верна, и для диагностических целей достаточно использовать поглощенный комплекс, но если соответствия не окажется, схему придется отбросить. Известно резко отрицательное отношение Н.М. Страхова (1957, 1971) к этому методу. Однако изучение довольно значительной литературы показывает, что для молодых отложений результаты применения методики обычно очень хорошо согласуются с другими методами и „здравым смыслом“, а для древних результаты получаются хуже. Так, не увенчалась успехом попытка применения поглощенных оснований на материалах полифациальной угленосной толщи Печорского бассейна; фации, диагностируемые другими методами, плохо индивидуализировались этим методом (Македонов, 1965).

Растворимый  $\text{Cl}$  в породах в качестве индикатора гидрофаций. Имеются веские основания для допущения о том, что большая часть  $\text{Cl}$  в осадочных породах находится в поровом растворе, а содержание  $\text{Cl}$  в этом растворе мало изменяется в диагенезе, в отличие от других анионов и катионов. Поскольку между пресными и морскими водами существует огромная разница по хлорности ( $3,8 \cdot 10^{-4}$  и 1,9% соответственно), то напрашивается использование  $\text{Cl}$  как индикатора гидрофаций. Необходимым условием при этом является нормирование по содержанию жидкой фазы (по естественной влажности или в грубом приближении — по пористости), ибо абсолютное содержание  $\text{Cl}$  в породе сильно зависит от содержания носителя — порового флюида (Крюков, 1971, с. 75). Другое (очевидное) условие — изоляция порового флюида в породе от более поздних воздействий подземных и метеорных вод. Хорошие результаты также сообщались в литературе относительно использования не абсолютных содержаний хлора, а содержаний, нормированных по хлору: коэффициента  $\text{Na}/\text{Cl}$ ,  $\text{Br}/\text{Cl}$ . Судя по опубликованным данным Л.А. Гуляевой, П.А. Крюкова и др., валовые содержания  $\text{Cl}$  (и других галогенов) в породах могут служить индикатором гидрофаций на уровне целых осадочных толщ, регионов, но, по-видимому, не на уровне отдельных пачек и пластов, где они слишком изменчивы под влиянием неизвестных факторов. П.А. Крюков (1971, с. 114), подвергший суровой критике почти все употреблявшиеся геохимиками палеофациальные гидрохимические показатели, возможности употребления  $\text{Cl}$  расценил вполне оптимистично.

Состав горных растворов как индикатор гидрофаций. Последнее десятилетие принесло решающие доказательства перспективности наиболее современного метода изучения растворов, заключенных в поровом пространстве осадочных пород — путем их выжимания под большим давлени-

ем. Эти важнейшие исследования обобщены в монографии П.А. Крюкова (1971). Представляется, что эта методика имеет большое будущее. При всех оговорках и ограничениях, неизбежных при использовании любого метода, более или менее очевидны возможности метода в двух геологических ситуациях: а) в терригенно-карбонатных толщах; б) в терригенных толщах, где прослой алевритово-песчаного состава достаточно надежно экранированы глинистыми покрывками. В этих ситуациях можно надеяться обнаружить растворы, сохранившие основные черты состава со времени диагенеза.

#### § 4. Три примера фациальной диагностики

Приводимые ниже примеры касаются изучавшихся нами отложений Печорского Урала. Заметим, что специально задача фациальной диагностики нами не ставилась, а результаты получились в качестве „побочного продукта“ при изучении геохимии Sr, Mn, Ba.

Диагностика фаций по карбонатному стронцию. Роль Sr как индикатора быстрой седиментации была обнаружена (Юдович, 1976 г) на примере реликтовых аномалий его в карбонатных породах. Аномальные содержания стронция, в 2–10 раз превышающие его кларк, обязаны присутствию в породах аксессуарных реликтовых концентратов стронция: арагонита, магнезиального кальцита или наследующих им Sr-кальцита, стронцианита и целестина. Сохранение таких метастабильных минералов, как арагонит или высокомагнезиальный кальцит, оказалось возможным в специфических условиях диагенеза в закрытой системе, протекавшего при быстрой изоляции слоя карбонатного осадка от наддонной воды глинистой или мергелистой покрывкой. Этим и объясняется, что все реликтовые аномалии найдены исключительно в разрезах терригенно-карбонатного типа – с частым переслаиванием карбонатного и глинистого литотипов. Но поскольку закрытая система диагенеза была предопределена режимом седиментации, то реликтовые аномалии Sr приобретают определенное индикаторное значение (рис. 45). Действительно, для того чтобы в данном карбонатном пласте скорость диагенетического превращения арагонит → кальцит (со сбрасыванием в наддонную воду Sr и снижением его содержаний от 0,5–0,8% в арагоните до 0,03–0,05% в обычном низкомагнезиальном кальците) была существенно заторможена, необходимо быстрое перекрытие его глинистой покрывкой.

При прочих равных условиях минимальные содержания Sr в карбонатных породах, иногда в 3–4 раза меньшие кларка, характеризуют рифогенные образования. Причина в том, что они были очень пористы и нередко выводились выше уровня моря, где подвергались воздействию метеорных вод с потерей практически всего стронция, первоначально содержавшегося в арагоните или магнезиальном кальците. Поэтому очень низкие содержания Sr в известняках или до-

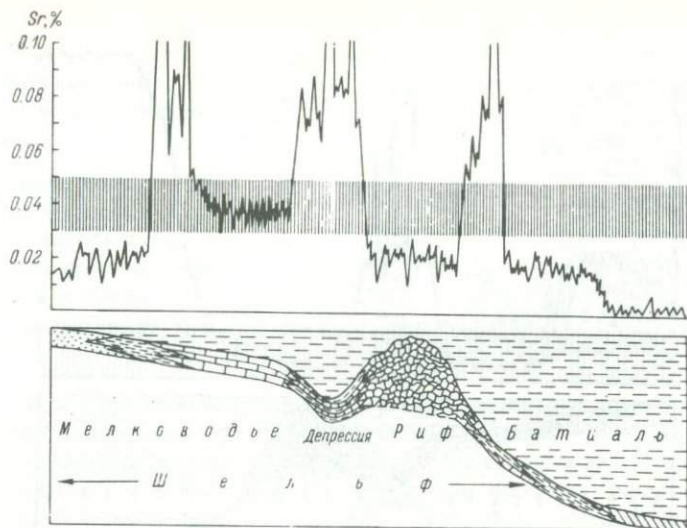


Рис. 45. Распределение Sr на фациальном профиле уральского ограничения Русской платформы в палеозое.

Условные обозначения см. рис. 12. Заштрихована зона кларковых содержаний Sr в карбонатных породах. Баттальный пик существовал только в  $C_1S-C_2$ ; природа его нефациальная (см. с. 203).

ломитах служат веским доводом в пользу рифогенной природы последних (Юдович, Майдль, Иванова, 1980).

Диагностика депрессионных карбонатных толщ по Mn. При фоновых содержаниях Mn, характерных для наших аридных и семиаридных карбонатных формаций и составляющих менее 100, а часто и менее 10 г/т, депрессионные отложения выделяются повышенными содержаниями (рис. 46). Так, нижнетурнейские породы разреза „Кузьяма“ на р. Подчереме содержат в среднем 500–650 г/т Mn с аномалиями до 3000 г/т, а фаменско-турнейские слои разреза р. Кожима – в среднем 5000 г/т с аномалиями до 22 000 г/т (Юдович, Майдль, Андреев и др., 1979).

Палеонтологические (практическое отсутствие бентосной фауны, преобладание планктонных фораминифер, кремневых губок, радиолярий) и литологические признаки (сильное окремнение, пониженная доля органогенно-детритовых и повышенная – шламовых и микрозернистых известняков, наличие богатых органическим веществом прослоев мергелей, повышенная битуминозность, обилие пирита) депрессионных отложений указывают на накопление их в застойных водах. Н.В. Калашников (1967) даже допускает развитие в депрессиях (турнейские отложения р. Подчерема) сероводородного заражения осадков. В то же время данные о современной морской седиментации

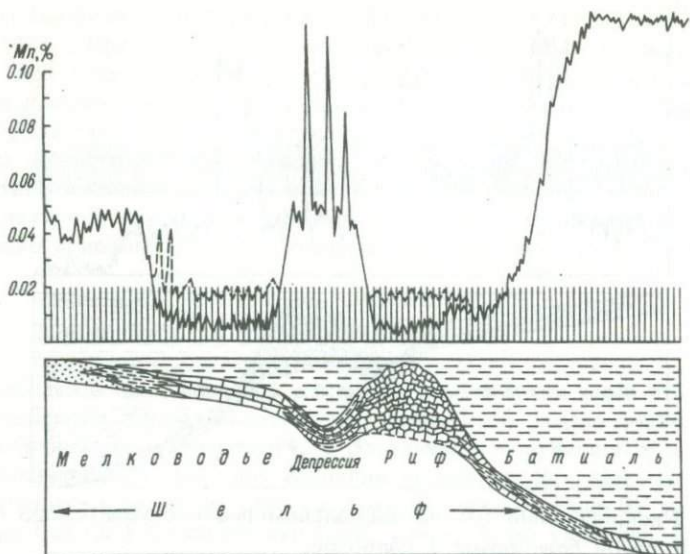


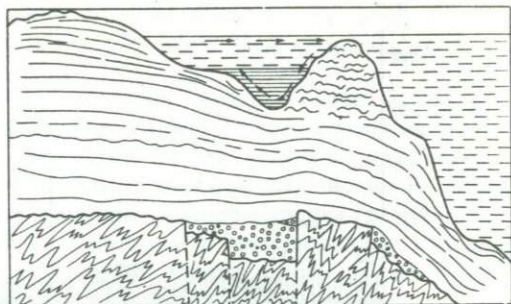
Рис. 46. Распределение  $Mn$  на фациальном профиле уральского ограничения Русской платформы ( $D_1 - C_2$ ).

Условные обозначения см. рис. 45. Показано различие кларковых содержаний  $Mn$  в гумидных (прерывистая линия) и аридных (сплошная линия) карбонатных отложениях.

показывают, что в застойных водах происходит сильное накопление  $Mn$ . Так, в котловинах Балтийского моря, характеризующихся застойным режимом вследствие заполнения их более соленой водой Северного моря, воды резко обеднены кислородом ( $1-3 \text{ см}^3/\text{л}$  против нормального содержания около  $7 \text{ см}^3/\text{л}$ ) и обогащены  $Mn$  до  $0.37 \text{ мг/л}$  против  $0.03-0.04 \text{ мг/л}$  в поверхностных нормально аэрируемых слоях. В этих впадинах иногда развивается даже сероводородное заражение воды. Поверхностные воды Черного моря содержат около  $0.020 \text{ мг/л}$   $Mn$ , а в более глубоких слоях, охваченных сероводородным заражением, — до  $0.500 \text{ мг/л}$ , т.е. больше в 25 раз. В результате сероводородного заражения воды Черного моря за 5-8 тыс. лет накопили около 100 млн. т растворенного  $Mn^{2+}$  (Страхов и др., 1968, с. 68-84).

Важно подчеркнуть, что содержание  $Mn$  в данном случае отнюдь не является избыточным индикатором, так как могло бы показаться, что и одни литологические признаки депрессионных отложений диагностичны сами по себе. Дело в том, что не всякие депрессионные отложения богаты  $Mn$ . Например, карбонатные толщи Камско-Кинельской системы прогибов, очень литологически схожие с нашими, не несут повышенных содержаний  $Mn$  (Гуляева, Иткина, 1975). Таким образом, можно утверждать, что обо-

Рис. 47. Возможная схема обогащения Mn депрессионных осадков шельфа.



Застойные воды, обогащенные Mn, поднимаются в зону фотосинтеза, где Mn поглощается организмами и после их отмирания попадает в осадок.

гащение Mn характеризует депрессионные фации определенного геохимического типа (со стагнированными водами - рис. 47).

Диагностика фаций по диаграмме „марганец-барий“. На рис. 48 показано распределение Ba на фациальном профиле, аналогично тому, как это было сделано для Mn (рис. 46). Исходя из этих данных, основанных на определениях Mn и Ba в 770 частных пробах и в 313 сборных (составленных из 5000 частных), нами был предложен (Юдович, Пучков, 1980) генетический график в координатах „log Mn - log Ba“, на котором можно выделить 10 полей (рис. 49).

Поле 1 занимают чистые известняки аридных формаций. В них очень мало Mn и Ba, так как мало терригенной примеси - носителя Ba. Поле 2 занимают гумидные известняки, более богатые Mn и несколько обогащенные Ba вследствие своей (обычно) большей глинистости. Поле 3 отвечает седиментационно-диагенетическим доломитам (преобладающий тип для нашего региона); они несколько богаче Mn, чем ассоциирующие с ними известняки, что имеет кристаллохимическое объяснение (Шербина и др., 1971). Поле 4 занимают известняки (иногда доломитизированные) елецких депрессионных фаций, содержащие обычно кремнистую, глинистую или алевритовую примесь. Они обогащены Mn; не исключено, что степень этого обогащения коррелирует с глубиной депрессий. Поля 5 и 6 отвечают песчано-алевритовым и глинистым породам елецких формаций, в которых и Mn и Ba находятся обычно в пределах кларков для соответствующих пород. Содержание Mn, как правило, жестко коррелирует с карбонатностью и достигает максимума не в глинах, а в песчаниках с обилием карбонатного цемента, но в глинистых породах почти всегда больше Ba. Поле 7 отвечает карбонатным конкрециям, обычно обогащенным Mn. Поля 8 и 9 характеризуют глубоководные лемвинские формации - терригенные и кремнистые (поле 8), и карбонатные (поле 9). По высоким содержаниям Mn они сопоставимы только с депрессионными карбонатными породами елецких фаций, но по содержаниям Ba не имеют аналогов среди шельфовых пород. Особенно высоки концентрации Ba в кремнисто-глинистых сланцах, но и в карбонатах содержание 1000 г/т Ba не составляет редкости. Условно показан-

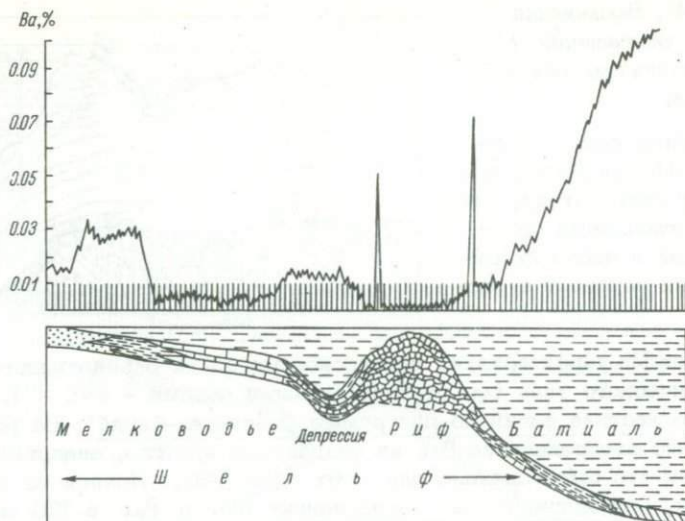


Рис. 48. Схема распределения  $Va$  на фациальном профиле уральско-го ограничения Русской платформы в палеозое.

Условные обозначения см. рис. 45. Видно устойчивое и сильное обогащение  $Va$  глубоководных баттальных отложений. Околорифовые пики существовали только в  $C_1S - C_2$ ; природа их нефациальная (см. с. 203).

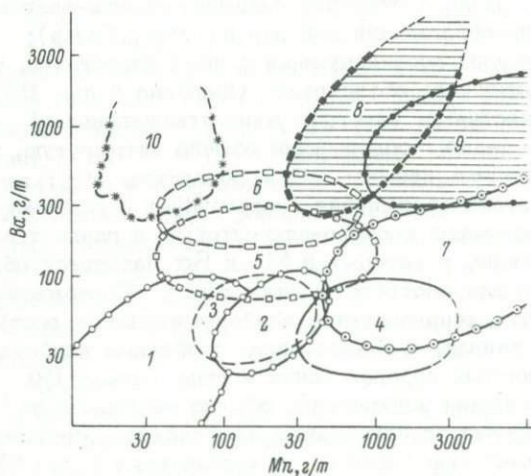


Рис. 49. Генетическая диаграмма в координатах „Логарифм содержания  $Mn$ —логарифм содержания  $Va$ “.

Заштрихованы поля составов глубоководных отложений. Номера полей см. в тексте.

ное поле 10 отвечает нефациальным аномалиям по  $Va$  в карбонатных породах елецких и лемвинских формаций. Эти аномалии не сопровождаются концентрацией  $Mn$ .

Даже в таком виде поля на диаграмме перекрываются не так уж сильно, но если ограничиться более однородными группами пород, например карбонатными (поля 1-4, 9), то высокое „разрешение“ диаграммы становится очевидным: вероятность неверного диагноза мала. Таким образом, с помощью генетического графика  $Mn-Va$  могут быть различены шельфовые и глубоководные породы, а среди шельфовых и более мелкие фациальные типы.

Изложенные в этой работе результаты позволяют рассматривать региональную геохимию осадочных толщ, как перспективное направление. Оно вызвано к жизни потребностями геологической практики и развилось на стыке мелкомасштабной (кларковой) и прикладной геохимии. От первой она берет методы получения достоверных данных, характеризующих средний химический состав осадочных толщ, от второй — метод массового опробования, понятия геохимического фона и геохимической аномалии. Для предварительного анализа геохимического поля используются массовые экспрессные полуколичественные методы; они позволяют выделить нормальную и аномальную компоненты поля. Лишь после этого на основе нормальной совокупности решаются вопросы составления сборных проб, при котором учитываются стратиграфический, региональный, формационный и фациальный признаки отложений. Полученные таким путем сборные пробы, число которых уже на порядок меньше, чем первоначальное число проб, изучаются с применением всех доступных количественных методов анализа вещества. В итоге получают оценки субкларков, т.е. регионального геохимического фона изучаемых отложений.

Аномальные пробы изучаются отдельно; они тщательно учитываются с помощью специальных картотек или кадастров и обязательно анализируются количественными методами с особым упором на выявление минеральных форм нахождения элементов. Конечной целью изучения геохимических аномалий является их генетическая интерпретация. Сочетая таким образом характеристику нормального (сборные пробы) и аномального геохимических полей, удается составить геохимическое описание осадочной толщи. Основной единицей его является литостратиграфическая объемом от горизонта до целого яруса в зависимости от детальности стратиграфической разбивки. Геохимическое описание должно стать столь же необходимым инструментом геолога, как и традиционные стратиграфическое, палеонтологическое и литологическое описания.

Опыт работ на Печорском Урале, в регионе, который дает возможность провести широкое сравнительное изучение разновозрастных, разноформационных и разнофациальных отложений, показал высокую эффективность регионально-геохимических исследований.

Полученные данные, питая новым материалом геохимию литогенеза, в ряде случаев позволили сделать обобщения, выходящие далеко за рамки изученного региона. Основные результаты выполненных исследований сводятся к следующему.

1. Палеозойские отложения значительной территории севера Урала (полоса меридиональным протяжением около 500 км) впервые получили достаточно надежную геохимическую характеристику. Установлены средние составы основных типов пород в 11 стратиграфических подразделениях палеозоя. Для каждого подразделения дана характеристика нормального и аномального геохимических полей — основа для геохимического прогноза полезных ископаемых.

На основе геохимического описания удалось выработать новые представления о перспективах поисков руд Fe, Mn, Al, Ba, Sr, Cr, F, и др. Некоторые из них базируются на впервые обнаруженных рудопоявлениях (оолитовые руды железа, карбонатные руды марганца, рудопоявления хрома), другие — на интерпретации и обобщении многочисленных химико-аналитических данных (Ba, Sr, F, U, Al, Th, Au).

2. На основании изучения битуминозности палеозойских отложений выявлены три карбонатные и одна терригенная толщи с наилучшими нефтематеринскими параметрами: среднедевонская, турнейско-фаменская депрессионная, среднекарбоновая, нижнепермская. Данные, характеризующие процесс первичной миграции нефтегазовых флюидов (и в особенности — исключительно высокие концентрации углеводородных газов в жильных кальцитах), позволяют предположить, что миграция осуществлялась в горячих растворах, насыщенных углекислотой.

3. На основе обобщения литературных данных с привлечением регионального материала показано, что большая группа элементов-примесей (помимо наиболее типичных Mn и Sr) в карбонатных породах находится именно в их карбонатной фазе. Важно, что в число этих элементов с преобладающими неструктурными формами входят и рудные (Cu, Pb, Zn, Mo и др.), что хорошо объясняет легкость мобилизации таких элементов из карбонатных толщ под воздействием горячих растворов.

4. Для 12 информативных элементов-примесей были выявлены основные эмпирические закономерности распределения их в палеозойских отложениях изученного региона. Все изученные геохимические системы оказались многофакторными, причем вклад конкретного фактора удастся установить лишь в результате кропотливого исследования. На большом материале был оценен вклад четырех главных факторов: стратиграфического (фактор геологического возраста), формационного, фациального, климатического. Этот вклад оказался совершенно различным для разных элементов.

Стратиграфический фактор проявляется в том, что аномальные геохимические поля прослеживаются на определенном стратиграфическом уровне и, в общем, меньше зависят от любых других признаков отложений, чем от возраста. Примером является распределе-

ние F; это „сквозное” обогащение, прослеживаемое в пределах как Елецкой, так и Лемвинской зон в отложениях карбона. Также и обогащения Mn отложений  $D_3-C_1^t$  в Лемвинской зоне следятся и в Елецкую, где они, правда, отмечены только в депрессионных фациях. Все же депрессионные фации этого возраста заметно богаче Mn, чем, например, в  $D_1$  или  $C_2$ .

Стратиграфическому фактору подчинены и накопления Ba и Sr в серпуховских слоях. В Лемвинской зоне это целый горизонт, на порядок обогащенный Ba и Sr против кларкового уровня; хотя в Елецкой зоне выдержанного горизонта нет; но на том же стратиграфическом уровне постоянно отмечаются геохимические аномалии по Ba и Sr в карбонатных брекчиях  $C_{1s}-C_2^b$ . В общем, стратиграфический фактор созвучен представлениям о „металлогенических эпохах” — отрезках геологического времени, когда поступление определенного элемента в бассейн седиментации резко усиливалось. Источником элементов могли быть как экзогенный (специфический состав петрофонда в областях питания бассейна терригенным материалом), так и эндогенный. Последний вероятен для Mn и Fe в отложениях Лемвинской зоны, а также для F и U; источники же Ba и Sr пока весьма проблематичны.

Климатический фактор выразился в накоплении элементов-гидролизатов в терригенных и отчасти в карбонатных толщах — в тех из них, которые формировались в условиях гумидного или семигумидного климата ( $O_2, D_{1-2}, C_1^h$ ). Этим же фактором контролировалось и распределение Mn в карбонатных породах („закономерность Ронова”): гумидные карбонатные толщи при прочих равных условиях богаче Mn, чем аридные, причем существенно отличаются и формы нахождения Mn. В первых доминирует карбонатный  $Mn^{2+}$ ; во вторых — окисный марганец в составе терригенной взвеси.

Формационный фактор выразился в том, что глубоководные лемвинские формации в целом отличаются от шельфовых елецких, несмотря на осложняющее влияние других факторов. Это отличие сильнее всего проявлено в распределении двух элементов-индикаторов: Mn и Ba. Весьма примечательно, что накопления Mn и Ba характеризуют и современные глубоководные осадки океанов. Выявленные отличия связаны с замедленным темпом седиментации глубоководных отложений, что вызывает увеличение в их составе доли аутигенной (в особенности — биогенной) части, а также и с большей близостью их к источникам эндогенного материала. Предложенная генетическая диаграмма в координатах „Mn-Ba” позволяет диагностировать глубоководные отложения лемвинского типа и в других регионах.

Фациальный фактор проявляется в существенной разнице концентраций элементов в зависимости от обстановки седиментации — фаций. Динамическими фациями контролировалось распределение в карбонатных породах Sr и Ti — тяготение их к наиболее мелководным

петритовым и обломочным, карбонатным породам, которые формировались в условиях энергичных движений водной среды. В таких фациях происходило естественное шлихование карбонатных осадков с накоплением в них аксессуарных хромшпинелидов. Сильную зависимость от динамических и топофаций шельфа обнаруживает распределение Mn; он концентрируется в депрессионных фациях, где накапливались терригенно-кремнисто-карбонатные осадки. По-видимому, тихоходные депрессии служили ловушками для взвеси, несущей Mn; эта взвесь могла быть и терригенной (поступавшей со стороны платформенного континента), и талассогенной (поступавшей со стороны геосинклинального моря). В депрессиях могла периодически возникать стагнация вод с накоплением в воде (а затем и в осадках) Mn. Эти процессы, вероятно, однотипны с теми, что ныне наблюдаются во впадинах Балтийского моря. Сильную зависимость от топо-биофаций имеет распределение Sr: его пониженные содержания в карбонатных породах, как правило, приурочены к рифовым фациям. Эту эмпирическую закономерность можно использовать для геохимической диагностики рифовых фаций, что представляет большую важность для нефтяной геологии.

Кроме перечисленных основных факторов, иногда отмечается влияние регионального (географического) фактора, связанное с отличиями палеозойской палеогеографической обстановки. Так, разрезы южных частей региона обогащены хромом по сравнению с северными; это можно связывать с большей близостью платформенного континента — источника хрома.

На примере стронция было обнаружено существование еще одного фактора, который не сводится ни к одному из вышеперечисленных. Он обусловил положительные аномалии Sr в разных местах фациального профиля, в толщах разного возраста, разной климатической обстановки, разной формационной принадлежности. Такие аномалии отмечены везде, где в разрезе имеются терригенно-карбонатные толщи переслаивания с относительно небольшой мощностью карбонатных прослоев. Происхождение этих аномалий связано со специфическим характером диагенеза карбонатных осадков, запечатанных глинистыми покрывками и сохранивших вследствие этого часть первичного Sr (Юдович, Майдль, Иванова, 1980).

5. Перечисленные факторы с разных сторон характеризуют обстановку седиментации и диагенеза и, таким образом, сингенетичны самим отложениям. Влияние процессов эпигенеза, наложенных на палеозойские толщи на стадиях катагенеза и последующего гипергенеза, было изучено значительно хуже. Оно более всего сказалось на распределении OB и особенно его углеводородных компонентов, а также тех из элементов-примесей, которые могли легко мобилизоваться (вместе с Ca, Mg, Si) горячими минерализованными водами (F, U, отчасти Sr и Ba). Однако весьма существенно, что и явно эпигенетические концентрации имеют отчетливый стратиформный характер — они приурочены в разрезе к тем же горизонтам, которые послужили источником мобилизованных компонентов. При-

мером является распределение в разрезе явно эпигенетического флюорита – в тех же самых горизонтах разреза карбона, которые обогащены F; приуроченность гидротермальных марганцевых руд на Пай-Хое к горизонтам кремнисто-карбонатных пород, резко обогащенных Mn; тяготение эпигенетических концентраций Fe „бердышского типа“ к сидеритонесной терригенной толще C<sub>1</sub> и др.

6. Перечисленные результаты определяют и практическое значение среднемасштабных регионально-геохимических исследований. Во-первых, они позволяют выявить те литостратиграфические единицы, которые наиболее интересны для поисков полезных ископаемых, связанных с осадочными толщами, и создают основу для правильной интерпретации поисковой информации. Во-вторых, они позволяют и непосредственно находить рудопроявления полезных ископаемых в процессе опробования. В-третьих, они позволяют более обоснованно делать палеофациальные реконструкции, что очень важно для научного прогнозирования полезных ископаемых в осадочных толщах и, в частности, для прогноза нефтегазоносности. Так, очень важна геохимическая диагностика рифовых и депрессионных толщ, так как первые являются резервуарными, а вторые – нефтематеринскими. Поэтому можно рекомендовать проведение подобных исследований в комплексе работ, предусмотренных среднемасштабной геологической съемкой.

А в д о н и н В.Н. Флюорит в карбонатных известняках восточного склона Урала. - Минер. сб., 8. Ин-т геол. и геохимии УФ АН СССР, 1968, с. 71-75.

Багдасарова М.В. К минералогии терригенных отложений нижнего карбона Приполярного Урала. - В кн.: Фашии и условия формирования нефтегазопроизводящих свит. М., "Наука", 1966, с. 64-92.

Бай-Балаев Ф.Ф. Углепроявления в Тимано-Печорской провинции. - В кн.: Труды 7-й геологической конференции Коми АССР. Т. 2. Сыктывкар, 1973, с. 265-269.

Батурин Г.Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат, 1975. 152 с.

Бгаатов В.И., Лизалек Н.А., Мадарас А.И., Смирнова Л.Г. Изучение пород субстрата как источника глинозема в корях выветривания. (Методическое руководство). Новосибирск, 1973. 87 с.

Беляев Ю.И., Ковешникова Т.А. Информационная способность методов анализа вещества и число проб, необходимое для полного исследования объектов. - В кн.: Спектральный анализ в геологии. М., 1971, с. 59-64.

Берлин Т.С., Хабиков А.В. Результаты определений палеотемператур кальций-магниевым методом по карбонатным органическим остаткам и вмещающим породам. - Геохимия, 1974, № 4, с. 594-601.

Берман Е.Л. Количественное спектральное определение порообразующих элементов в горных породах. - В кн.: Материалы 8-го совещания работников лабораторий геологических организаций. Вып. 4, М., ВИМС, 1961, с. 163-170.

Беспалов И.М. Происхождение палеозойских медистых песчаников Украины и основы их прогнозной оценки. - Автореф. докт. дис., Днепропетровск, 1975. 42 с.

Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. М., "Недра", 1976. 248 с.

Беус А.А., Григорян С.В. Геохимические методы поисков и разведки месторождений твердых полезных ископаемых. М., "Недра", 1975. 280 с.

Борисенко Е.Н., Борисенко Л.Ф. О некоторых особенностях распределения скандия в верхнепермских красноцветах Приуралья. - В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., 1966, с. 287-293.

Ботнева Т.А., Ильина А.А. Оптические методы исследования нефтей и органического вещества пород. - Труды Всес. геол.-разв. нефт. ин-та, 1970, вып. 97, 304 с.

Бурков Ю.К. Линейные парагенезисы малых элементов в осадочных толщах как индикаторы условий седиментогенеза. - В кн.: Физические и химические процессы и фации. М., "Наука", 1968, с. 22-26.

Бурков Ю.К. Малые элементы глинистых пород. - В кн.: Фациальные типы глинистых пород (и их первичные литологические особенности). Л., "Недра", 1973, с. 133-147.

Буров Б.В. Флюорит из каменноугольных отложений нижнего течения р. Щугор. (Приполярный Урал). - Уч. зап. Казанск. ун-та, 1962, т. 122, кн. 6, с. 27-29.

Бутузова Г.Ю. К минералогии осадков Черного моря. - Литол. и полезн. ископ., 1971, № 4, с. 46-54.

Бушueva Е.Б., Цыганко В.С., Юдович Я.Э. Пирофиллит и хлоритoid в девонских сланцах Печорского Урала. - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1975, вып. 21, с. 59-65.

Валиев А.А., Усманов Х. Изучение солёности меловых водоемов Устьюрта. - Узб. геол. ж., 1971, т. 15, № 4, с. 13-15.

Варсанoфьева В.А. Предварительный отчет о работах 1927 г. в западной части юго-восточной четверти 124 листа. М.-Л., Гос. научнотехн. геол.-разв. изд., 1933, 48 с. (Тр. Всесоюз. геол. объедин. НКТП СССР, вып. 289).

Варсанoфьева В.А. Геологическое строение территории Печорско-Ыльчского государственного заповедника. - В кн.: Труды Печорско-Ыльчского государственного заповедника. Вып. 1. М., 1940, с. 5-214.

Варсанoфьева В.А., Раузер-Черноусова Д.М. К характеристике среднекаменноугольных отложений р. Ильч. - В кн.: Сборник трудов по геологии и палеонтологии. Сыктывкар, 1960, с. 94-126.

Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние). - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 11, с. 135-156.

Вассоевич Н.Б. К истории термина "битумоиды". - Изв. вузов, Геол. и разведка, 1977, № 9, с. 3-6.

Вассоевич Н.Б., Козлов А.Л., Лопатин Н.В. Образование газов на разных этапах литогенеза. - Вестн. Моск. ун-та. Сер. геология, 1979, № 1, с. 35-43.

Вассоевич Н.Б., Корнилова Н.Н., Чернышев В.В. О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли. - Вестн. Моск. ун-та. Сер. геология, 1973, № 1, с. 8-23.

Вассоевич Н.Б., Корчагина Ю.И., Лопатин Н.В., Чернышев В.В. Главная фаза нефтеобразования. - Вестн. Моск. ун-та. Сер. геология, 1969, № 6, с. 3-27.

Вассоевич Н.Б., Лейфман И.Е. Об оценке роли водорода, определяющей нефтематеринский потенциал органического вещества. - В кн.: Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. М., "Наука", 1979, с. 34-46.

Вернадский В.И. О сероводороде в известняках и доломитах. - Изв. АН, 1917, № 11, с. 1379-1388.

Верховская Л.А. Интерпретация выборочных коэффициентов корреляции, вычисленных для неоднородных геохимических совокупностей. - Экспресс-информация ВИЭМС, № 2. Сер. Математические методы исследования в геологии. М., 1973 а, с. 3-20.

Верховская Л.А. Использование коэффициента вариации для определения присутствия аномальных содержаний в геохимических совокуп-

ностях. - Экспресс-информация ВИЭМС, № 2. Сер. Математические методы исследования в геологии. М., 1973б, с. 21-32.

Виноградов А.П., Гриненко В.А. Причина значительной дисперсии изотопного состава осадочных сульфидов. - В кн.: Химия земной коры. Т. 2. М., "Наука", 1964, с. 581-588.

Виноградов А.П., Ронов А.Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонических движений. - Геохимия, 1956, № 6, с. 3-24.

Виноградов А.П., Ронов А.Б., Ратынский В.М. Эволюция химического состава карбонатных пород. - В кн.: Совещание по осадочным породам. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 104-123.

Вольф К.Х., Чилингар Дж. В., Билес Ф.У. Элементарный состав карбонатных органических остатков, минералов и осадков. - В кн.: Карбонатные породы. Т. 2. М., "Мир", 1971, с. 9-111.

Воронов А.Н. Применение энтропии для определения достаточности информации в геохимии. - Геохимия, 1968, № 11, с. 1404-1407.

Гаррелс Р., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород. М., "Мир", 1974. 270 с.

Гольдберг Ю.И., Власов Н.К. Об условиях применимости полукваликативного спектрального анализа в геохимических исследованиях. - Журн. прикл. спектр., 1974, т. 21, № 5, с. 910-913.

Готтих Р.П., Муравьева Л.В. Закономерности распределения урана на площади древних бассейнов седиментации. - В кн.: Ядерная геология. М., "Наука", 1974, с. 158-170.

Граммберг И.С. Основные направления диагенетического преобразования поровых вод и поглощенного комплекса морских глинистых отложений. - В кн.: Физико-химические процессы и фации. М., "Наука", 1968, с. 109-115.

Гранович О.Б. Меденосность осадочных толщ раннеордовикского возраста, развитых на западном склоне Полярного Урала и Пай-Хоя. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сб. 7. Сыктывкар, 1972, с. 301-306.

Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Микроэлементы в карбонатных породах верхнего девона - турне системы Камско-Кинельских прогибов. - В кн.: Геохимия карбонатных отложений системы Камско-Кинельских прогибов. М., 1975, с. 16-26.

Гуслицер Б.И. О возможном наличии месторождения бурого железа к северу от д. Усть-Бердыш. - Народное хоз-во Коми АССР. Бюлл. техн.-экон. информ., 1959, № 12(24), с. 43-45.

Гуслицер Б.И., Канивец В.И. Пещеры Печорского Урала. М.-Л., "Наука", 1965, 133 с.

Дегенс Э.Г. Геохимия осадочных образований. М., "Мир", 1967. 299 с.

Дембовский Б.Я. Медистые песчаники Полярного Урала. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР и Севера Урала. Сыктывкар, 1973, с. 379-384. (Тр. VII геологической конференции Коми АССР. II).

Дембовский Б.Я., Попов М.Я. Медистые песчаники западного склона Полярного Урала. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Сб. 8. Сыктывкар, 1976, с. 319-325.

Другов Г.М., Халлиулина О.А. Оптимальное разложение химического состава горной породы. Геол. и геофизика, 1973, № 6, с. 127-129.

Еганов Э.А. Проблемы образования и размещения пластовых фосфоритов. Новосибирск, „Наука“, 1974. 183 с.

Елисеев А.И. Стратиграфия и литология каменноугольных отложений гряды Чернышева. М.-Л., Изд. АН СССР, 1963. 174 с.

Елисеев А.И. Формации зон ограничения северо-востока Европейской платформы. Л., „Наука“, 1978. 192 с.

Елисеев А.И., Мизин А.И. Известняковые брекчии карбона в бассейне Верхней Печоры. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1974, с. 42–47. (Ежегодник-1973 Института геологии Коми филиала АН СССР).

Елисеев А.И., Пучков В.Н., Тимонин Н.И., Юдович Я.Э., Юдин В.В. Перспективы нефтегазоносности западного склона Северного, Приполярного и Полярного Урала и севера краевого прогиба. Сыктывкар, 1975. 48 с. (Сер. препринтов „Научные рекомендации — народному хозяйству“. Коми фил. АН СССР. Вып. 5).

Жданов М.А., Гординский Е.В. Подсчет прогнозных запасов нефти и газа. М., „Недра“, 1968.

Забродцкий Н.Т., Вассерман Б.Я., Абрамов В.П., Беловол И.И. Основные результаты и важнейшие направления геологоразведочных работ Ухтинского ТГУ на 1975–80 гг. по развитию минерально-сырьевой базы Европейского Севера. — В кн.: Сырьевые ресурсы и перспективы промышленного развития Европейского Северо-Востока и Урала. Сыктывкар, 1976, с. 9–27. (Тр. 8-й геол. конф. Коми АССР, т. 1).

Заворотных И.Р. О замене минералогического анализа спектральным анализом шлихов. — Изв. Забайк. фил. Географ. о-ва СССР, 1971, т. 7, № 1, с. 49–59.

Завьялов В.А. Геохимия и микроэлементы доманиковых отложений Южного Притиманья. М., „Наука“, 1966. 156 с.

Зарицкий П.В. Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Харьков, 1970. 223 с.

Зильберманц А.В., Приставко В.А. Определение геохимической дисперсии по приближенно-количественным спектральным анализам. Колыма, 1968, № 10, с. 40–43.

Ибламинов Р.Г. Особенности распределения малых элементов по фракциям карбонатных пород нижнепермского возраста. — В кн.: Материалы 2-й научной конференции молодых ученых Башкирского филиала АН СССР. Геол. сер., Уфа, 1971, с. 63–64.

Ибламинов Р.Г., Кропачев И.И., Костин С.М. Отражение форм миграции марганца, хрома и никеля на характере их распределения в карбонатных отложениях артинского века. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Урала. Свердловск, 1969, с. 254–255. (Матер. 2-й Уральской конф. молодых геологов и геофизиков, ч. 1).

Иванова Т.И. Изучение вида распределения случайных погрешностей спектрального анализа. — В кн.: Ежегодник-1975 Ин-та геологии Коми филиала АН СССР, 1976, с. 136–141.

Казаринов В.П. О понятии „формация коры выветривания“. — Литол. и полезн. ископ., 1973, № 1, с. 117–120.

Калашников Н.В. Экология фауны и биомическое районирование каменноугольного моря Северного Урала. Л., „Наука“, 1967. 56 с.

Каминская В.Н., Киселева О.А., Михайлов М.А. Распределение по растворимости химических соединений рудных элементов в кремнистых и карбонатных породах. — В кн.: Вопросы геологии и геохи-

мии северо-западного сектора Тихоокеанского пояса. Владивосток, 1970, с. 208-210. (Матер. науч. сессии, 1969).

Карпинский А.П. О происхождении накоплений плавикового шпата в отложениях московского яруса каменноугольной системы и о некоторых других геологических явлениях. - Изв. импер. АН, 1915. Сер. V1, № 15, с. 1539-1558.

Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1959. 271 с. (Тр. Всес. нефт. геол.-разв. ин-та, вып. 143).

Кашик С.А. Определение минерального состава породы по валовому химическому анализу. - Сов. геология, 1973, № 10, с. 144-147.

Кейт М.Л., Дегенс Э.Т. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков. - В кн.: Геохимические исследования. М., ИЛ, 1961, с. 56-84.

Кетрис М.П. Петрохимическая характеристика терригенных пород. - В кн.: Ежегодник-1974 Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. ВИНТИ, 1976, № 824-76 деп., с. 32-38.

Кетрис М.П., Грешных Л.В. К геохимии силурийских карбонатных пород западного склона Приполярного Урала. - В кн.: Тезисы пятой Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 1972, с. 171-172.

Кетрис М.П., Иванова Т.И., Юдович Я.Э., Грешных Л.В., Пучков В.Н. Геохимия смешанных терригенно-карбонатных пород из пермских отложений Средней Печоры. - В кн.: Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Сыктывкар, 1972 а, с. 91-101. (Тр. Ин-та геол. Коми ФАН СССР, вып. 12).

Кетрис М.П., Юдович Я.Э., Шупепова А.Н. Диабазы в районе верховьев Ильча. - В кн.: Магматизм, метаморфизм и металлогения севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1972 б, с. 39-41.

Кизильштейн Л.Я. Геохимические индикаторы условий древнего торфонакопления. - Химия тверд. топлива, 1973, № 4, с. 42-49.

Киссин И.Г., Пахомов С.И. К геохимии углекислоты в глубоких зонах подземной гидросферы. - Геохимия, 1969, № 4, с. 460-471.

Климовский В.Г., Юдин В.С., Изотов В.М. Меденосность палеозойских осадочных отложений Тимана и Северного Приуралья. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Т. 8. Сыктывкар, 1976, с. 326-329.

Коган Б.И. Редкие металлы. Прошлое, настоящее, будущее. М., „Наука“, 1978. 347 с.

Конторович А.Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., „Недра“, 1976. 249 с. (Тр. Сиб. НИИ геол. геофиз. и минеральн. сырья, вып. 229).

Конторович А.Э., Минина Л.Д. Использование метода просыпки - воздушного дутья для количественного спектрального анализа горных пород на основные породообразующие и малые элементы группы железа и щелочноземельной группы. - В кн.: Материалы VIII совещания работников лабораторий геологических организаций. Вып. 4. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Конторович А.Э., Трушков П.А., Фомичев А.С. Условия накопления и преобразования органического вещества в осадочных породах. - В кн.: Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. М., „Недра“, 1972, с. 201-227. (Тр. СНИИГТИМС, вып. 131).

К о р о б о в Д.С. О роли стронция в карбонатных породах как индикаторе солености древних водоемов. - Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1960, т. 74, вып. геол., с. 249-251.

К о с с о в с к а я А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины и Западного Верхоянья. М., Изд. АН СССР, 1962. 204 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 63).

К о ч е т к о в О.С. Древние коры выветривания базитов и связь с ними полезных ископаемых Канино-Тиманской провинции. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР и севера Урала. Сыктывкар, 1973, с. 333. (Тр. VII геологической конференции Коми АССР, т. II).

К о ч у р и н Н.Н. Тимано-Печорский комплекс. Проблемы строительства. Сыктывкар, 1979. 168 с.

К р ю к о в П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск, „Наука“, 220 с.

К у д е н к о А.А., К у д е н к о А.Г. Об изоморфном свинце в карбонатах карбонатных пород. - В кн.: Международный геохимический конгресс (Москва, 20-25 июля 1971 г.). Тезисы докл., т. 2, М., 1971, с. 887-888.

Л а п у т ь В.А. Геохимическая характеристика палеозойских отложений Припятской впадины. М., „Недра“, 1970. 206 с.

Л а р и о н о в В.В., Ш в а р ц м а н М.Д. Некоторые особенности распределения естественных радиоактивных элементов в карбонатных горных породах. - Геохимия, 1967, № 2, с. 221-227.

Л е б е д е в Б.А. Сопоставление морских и пресноводных глин по содержанию малых химических элементов. - Геохимия, 1967, № 8, с. 1004-1007.

Л е б е д е в Б.А. и др. Влияние эпигенетических процессов на параметры коллекторов и покрышек в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., „Недра“, 1976. 131 с. (Тр. ВНИГРИ, вып. 361).

Л и с т о в а Л.П. Физико-химические исследования условий образования окисных и карбонатных руд марганца. М., Изд-во АН СССР, 1961. 119 с.

Л и с т о в а Л.П. Осаждение некоторых соединений свинца, цинка и меди в морской воде. - В кн.: Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М., „Наука“, 1973, с. 205-225.

Л и с т о в а Л.П., Р я б и н и н а А.А. Экспериментальное исследование осаждения некоторых соединений меди. - Геохимия, 1972, № 11, с. 1380-1388.

Л и т в и н И.И. Малые химические элементы в альб-сеноманских отложениях Днепровско-Донецкой впадины. Харьков, Изд. Харьковского ун-та, 1964. 121 с.

М а й д л ь Т.В., А н и щ е н к о Л.А., Б е л о г о л о в а Т.И. Микроэлементный состав смол нефтей и битумоидов Тимано-Печорской провинции. - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1978, вып. 26, с. 64-71.

М а к е д о н о в А.В. Угленосная формация и ее основные признаки. - В кн.: История угленакопления в Печорском бассейне. М.-Л., „Наука“, 1965, с. 47-129.

М а к е д о н о в А.В. К истории проблемы специфики конкреций и ее современное состояние. - В кн.: Минерало- и рудообразующие конкреции в осадочных породах. Казань, Изд-во Казанск. ун-та, 1976, с. 15-33.

М а к е д о н о в А.В. Формации и фации Урало-Тиманского прогиба и закономерности размещения полезных ископаемых. - В кн.: Литология и

осадочный рудогенез Европейского Северо-Востока и севера Урала. Сыктывкар, 1978, с. 3-8.

Македонов А.В., Зарицкий П.В. Конкрециеобразование и стабильность литогенеза. - В кн.: Конкреции и конкреционный анализ. М., „Наука“, 1977, с. 5-17.

Македонов А.В., Родный Н.И. Состав нижнепермских осадочных формаций Печорского каменноугольного бассейна. - Геохимия, 1957, № 6, с. 538-552.

Матвеева А.А., Недбайло М.А. О закономерностях изменения свойств битумов в отложениях неогена Соловинской зоны Закарпатского внутреннего прогиба. - В кн.: Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 14. Киев, „Наукова думка“, 1968, с. 57-60.

Мигдисов А.А. О соотношении титана и алюминия в осадочных породах. - Геохимия, 1960, № 2, с. 149-163.

Мигдисов А.А. Геохимия титана в гумидном бассейне осадконакопления. - В кн.: Химия земной коры. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 336-351.

Муравьев И.С. Карбон Печорского Приуралья. Казань, Изд-во Казанск. ун-та, 1968. 226 с.

Муравьев И.С. Стратиграфия и условия формирования пермских отложений Печорского Приуралья. Казань, Изд-во Казанск. ун-та, 1972. 202 с.

Неелов А.Н. Петрохимическая классификация метаморфизованных осадочных и вулканических пород. Л., „Наука“, 100 с.

Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Капченко Л.Н. Главная фаза газообразования - один из этапов катагенетической эволюции сапропелевого рассеянного органического вещества. - Геол. и геофизика, 1973, № 10, с. 14-16.

Никитин Н.М., Ясырев А.П. О среднем содержании золота в осадочных породах. - Геохимия, 1974, № 8, с. 1237-1239.

Пачаджанов Д.Н. Геохимия редких элементов в меловых красочетных отложениях Таджикской депрессии и их индикаторные свойства в палеорекострукциях. - Автореф. дис. на соиск. уч. степ. доктора геол.-минер. наук. М., 1975. 46 с.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М., „Недра“, 1972.

Перельман А.И. Биокосные системы Земли. М., „Наука“, 1977. 160 с.

Перельман А.И. Геохимия. М., „Высшая школа“, 1979. 423 с.

Першина А.И., Петров С.Д. Девонские бокситоносные горизонты Полярного Урала. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1974, с. 67-73. (Ежегодник-1973 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

Першина А.И., Цыганко В.С., Щербakov Э.С., Боринцева Н.А. Биостратиграфия силурийских и девонских отложений Печорского Урала. Л., „Наука“, 1971. 130 с.

Пилипчук М.Ф., Севастьянов В.Ф. Мышьяк в современных осадках Черного моря. - Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3, с. 697-700.

Покидин В.К., Кузнецов Ю.В., Прозорович Э.А., Асадуллаева Ф.А. Радиоактивность и скорость образования осадков Каспийского моря. - Геохимия, 1972, № 7, с. 834-843.

Польстер Л.А. К оценке качественного состава битума по данным люминесцентно-капиллярного анализа. - В кн.: Вопросы геохимии нефтегазоносных областей. М., Гостоптехиздат, 1962, с. 79-83.

Попова Т.Г. О совместном осаждении некоторых микрокомпонентов природных вод с карбонатом кальция. - Геохимия, 1961, № 12, с. 1125-1128.

Предовский А.А. Геохимическая реконструкция первичного состава метаморфизованных вулканогенно-осадочных образований докембрия. Апатиты, 1970. 115 с.

Предовский А.А. Реконструкция условий седиментогенеза и вулканизма раннего докембрия. Л., "Наука", 1980. 152 с.

Пунанова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М., "Недра", 1974. 215 с.

Пустовалов Л.В., Холодов В.Н. Хром. - В кн.: Металлы в осадочных толщах. Черные металлы. Цветные легкие металлы. М., "Наука", 1964, с. 171-196.

Пучков В.Н. Новые данные по стратиграфии и тектонике палеозоя лембинского типа в бассейне Верхней Печоры. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1973, с. 9-15. (Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

Пучков В.Н. Рифтогенные окраины континентов и их реликты в палеозоидах Лавразии. Сыктывкар, 1974. 48 с. (Коми фил. АН СССР. Сер. препринтов "Научные доклады", вып. 9).

Пучков В.Н. Структурные связи Приполярного Урала и Русской платформы. Л., "Наука", 1975. 203 с.

Ронов А.Б., Балашов Ю.А., Гирин Ю.П. и др. Закономерности распределения редкоземельных элементов в осадочной оболочке и в земной коре. - Геохимия, 1972, № 12, с. 1483-1514.

Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Ермишкина А.И. и др. Геохимия фтора в осадочном цикле. - Геохимия, 1974, № 11, с. 1587-1612.

Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Казаков Г.А., Илюхин М.Н. Сравнительная геохимия геосинклинальных и платформенных осадочных толщ. - Геохимия, 1965, № 8, с. 961-976.

Ронов А.Б., Гриненко В.А., Гирин Ю.П. и др. Влияние тектонического режима на концентрацию и изотопный состав серы в осадочных породах. - Геохимия, 1974, № 12, с. 1772-1798.

Ронов А.Б., Ермишкина А.И. Распределение марганца в осадочных породах. - Геохимия, 1959, № 3, с. 206-225.

Ронов А.Б., Корзина Г.А. Фосфор в осадочных породах. - Геохимия, 1960, № 8, с. 805-829.

Ронов А.Б., Мигдисов А.А., Хаин В.Е. О достоверности количественных методов исследования в литологии и геохимии. - Литол. и полезн. ископ., 1972, № 1, с. 3-26.

Ронов А.Б., Ратынский В.М. Метод установленных средних проб. - Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 4, с. 779-782.

Савинкин П.Т. Геологическое строение и условия формирования крупных залежей газоконденсата в карбонатных коллекторах североуральской части Предуральского краевого прогиба. - Автореф. канд. дис. М., 1972. 24 с.

Самойлов Я.В. Биолиты как орудие постижения жизни прежних геологических эпох. - Там же, с. 61-76. (Перепечатано из журнала "Природа", 1921, №№ 1-3, с. 25-44).

Самойлов Я.В. Палеофизиология (палеобиохимия) и ее геологическое значение. — Там же, с. 77–92.

Самойлов Я.В. Эволюция минерального состава скелетов организмов. — Там же, с. 93–106. (Перепечатано из Тр. Ин-та прикл. минер. и петрограф., 1923а, вып. 3, № 5).

Самойлов Я.В. Очередные работы в области изучения осадочных пород. — Там же, с. 107–124. (Перепечатано из Тр. Ин-та прикл. минер. и петрограф., 1923б, вып. 3, № 5).

Самойлов Я.В. О сульфате бария в теле животных. — В кн.: Биолиты. Л., Науч. хим.-техн. изд-во, 1929, с. 37–39. (Перепечатано из Изв. АН, 1911, вып. 5, с. 175).

Севастьянов Г.И. Предварительные данные о распределении золота в конгломератах тельпосской свиты на Приполярном Урале. — Тр. Зап.-Сиб. науч.-исслед. геол.-разв. нефт. ин-та, 1972, № 52, с. 159–163.

Силаев В.И. Минералогия и литогенез ордовикских отложений Центрального Пай-Хоя. Л., „Наука“, 1978. 88 с.

Симаков Г.В. Гипабиссальные интрузивные комплексы западного склона Северного Урала. — Автореф. канд. дис., Л., 1973. 26 с.

Ситникова З.И. Элементы-примеси в аутигенных пиритах. — В кн.: Ежегодник-1971 Института геологии и геохимии Уральского Научного Центра АН СССР. Свердловск, 1972, с. 82–84.

Соколов В.А. Геохимия природных газов. М., „Недра“, 1971.

Страхов Н.М. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. Опыт сравнительно-литологического исследования. М., АН СССР, 1951. 372 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 124, Геол. серия, № 45).

Страхов Н.М. Химическое изучение осадочных пород в генетических и корреляционных целях. — В кн.: Методы изучения осадочных пород. Ч.3. Химическое изучение осадочных пород. М., Изд. АН СССР, 1957, с. 157–188.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. — Т.3. Закономерности состава и размещения аридных отложений. М., Изд-во АН СССР, 1962. 550 с.

Страхов Н.М. К теории геохимического процесса в гумидных зонах. — В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968, с. 102–133. (Матер. 7-й литол. конф., 1965).

Страхов Н.М. Бурение на дне океанов и его значение для познания послерифейского литогенеза. — Литол. и полезн. ископ., 1971, № 5, с. 3–21.

Страхов Н.М. Баланс редукционных процессов в осадках Тихого океана. — Литол. и полезн. ископ., 1972, № 4, с. 65–92.

Страхов Н.М. Об объеме осадочного чехла Русской платформы и глобальной количественной геохимии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 5, с. 3–12.

Страхов Н.М. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., „Наука“, 1976. 293 с. (Тр. ГИН АН СССР, вып. 292).

Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С. Геохимия осадочного марганцеворудного процесса. М., „Наука“, 1968. 492 с. (Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 185).

Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. М., Изд. АН СССР, 1961. 231 с.

Теодорович Г.И. Учение об осадочных породах (применительно к геологии угля и нефти). Л., Гостоптехиздат, 1958. 572 с.

Ткачев Ю.А. Парагенетические ассоциации элементов-примесей в юрских углях Киргизии. — В кн.: Рассеянные элементы в осадочных формациях Тянь-Шаня. Фрунзе, „Илим“, 1967, с. 62–74.

Ткачев Ю.А., Юдович Я.Э. Статистическая обработка геохимических данных. Методы и проблемы. Л., „Наука“, 1975. 233 с.

Трущелев М.Г. Медно-свинцово-цинковые месторождения на р. Ильч. (Западный склон севера Урала). М., Изд. АН СССР, 1960. 146 с.

Федоренко Я.Д., Менакер Е.А. Распределение свинца в девонских отложениях Латвии. — Сов. геология, 1969, № 10, с. 92–106.

Федоренко Я.Д., Менакер Е.А. Закономерности распределения меди в девонских отложениях Латвии. — Литол. и полезн. ископаемые, 1971, № 3, с. 57–66.

Фишман М.В., Юшкин Н.П., Голдин Б.А., Калинин Е.П. Основные этапы магматизма в Центральной зоне Полярного и Приполярного Урала. — Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1969, вып. 13, с. 7–25.

Флоровская В.Н., Мелков В.Г. Введение в люминесцентную битуминологию. М., Госгеолиздат, 1946. 152 с.

Фридендер Н.Г. Способ эмиссионного спектрального анализа порошковых проб с применением горячей подставки. — В кн.: Спектральный анализ в геологии. М., 1971, с. 247–253.

Фридендер Н.Г., Корельская Т.В., Юдович Я.Э. Новый метод геохимического исследования кларковых количеств природных битумов. — В кн.: Нефтегазоносность Северо-Востока европейской части СССР и севера Урала. Сыктывкар, 1977, с. 152–153. (Тр. 8-й геол. конф. Коми АССР, вып. 3).

Цыганко В.С. Высокоглиноземистые метаморфические сланцы в девоне западного склона Северного и Приполярного Урала. — Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 710–713.

Чалышев В.И. О связи накопления цветных металлов с выветриванием и перспективах меденосности уфимских отложений перми севера Предуралья прогиба. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1971, с. 53–60. (Тр. 7-й геол. конф. Коми АССР, т. 1).

Чалышев В.И. Ритмичность флиша и моласс. Л., „Наука“, 1976. 276 с.

Чалышев В.И., Сорвачев Н.С. Ритмичность карбонатных отложений. Л., „Наука“, 1977. 39 с.

Чернов А.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Коми АССР. — В кн.: Материалы совещания по итогам геологических и геологоразведочных работ, проведенных различными организациями на территории Коми АССР за период 1948–1953 гг. Сыктывкар, 1955, с. 9–20.

Чернов Г.А. Палеозой Большеземельской тундры и перспективы его нефтегазоносности. М., „Наука“, 1972. 316 с.

Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. М., Госгеолиздат, 1956. 246 с.

Чумаков А.А. Нижнекаменноугольные сидериты р. Кожима. (Приполярный Урал), — Уч. зап. Карело-финского гос. ун-та, 1948, т. 2, геол. науки. 52 с.

Шейнерман Н.А., Баранова Т.Э. Применение флуориметра ФО-1 для исследования люминесценции битумоидов и нефтей. — Нефтегаз. геол. и геофиз., 1970, № 3, с. 49–53.

Ш и ш к и н а О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., „Наука“, 1972. 228 с.

Ш и ш к и н а О.В., Б а т у р и н Г.Н., Б ы к о в а В.С. Фтор в осадках и иловых водах высокопродуктивных зон океана. – Геохимия, 1972, № 8, с. 988–996.

Ш и ш к и н а О.В., П а в л о в а Г.А., Б ы к о в а В.С. Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. – М., „Наука“ 1969. 117 с.

Ш у т о в В.Д. и др. Граувакки. М., „Наука“, 1972. (Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 238).

Ш е р б а к о в Э.С. Терригенный девон западного склона Северного Урала. Л., „Наука“, 1977. 160 с.

Ш е р б а к о в Э.С., П р о с к у р и н Г.Ф., Л у п ц о в Ю.И. Гранаты, хромшпинелиды и оливин из терригенных отложений девона западного склона Северного Урала. – В кн.: Очерки общей и региональной минералогии. Сыктывкар, 1971, с. 85–88. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 15).

Ш е р б и н а В.В. Основы геохимии. М., „Недра“, 1972. 296 с.

Ш е р б и н а В.В., У р у с о в В.С., Г е р а с и м о в с к и й В.И. Изоморфные пути марганца. – Геохимия, 1971, № 12, с. 1403–1412.

Ю д и н В.В. Разрывные нарушения западного склона Северного Урала в связи с перспективами нефтегазоносности. – Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1978, вып. 26, с. 30–40.

Ю д о в и ч Я.Э. Геохимия угольных включений в осадочных породах. – Л., „Наука“, 1972 а. 84 с.

Ю д о в и ч Я.Э. К геохимии карбонатного марганца. – В кн.: Тезисы 5-й Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 1972 б, с. 168–169.

Ю д о в и ч Я.Э. Особенности генезиса терригенной толщи нижнего карбона Тимано-Уральской области. – В кн.: Ежегодник–1973 Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, 1974, с. 34–41.

Ю д о в и ч Я.Э. Геохимия органического вещества в палеозойских отложениях Печорского Урала в связи с прогнозом нефтегазоносности. – Сыктывкар, 1975 а. 43 с. (Серия препринтов „Научные доклады“. Коми фил. АН СССР, вып. 17).

Ю д о в и ч Я.Э. Об одной закономерности в геохимии рассеянных битумов. – В кн.: Геология и нефтегазоносность Тимано-Печорской провинции. Сыктывкар, 1975 б, с. 72–79.

Ю д о в и ч Я.Э. Оценка возможной роли гидрогенизации рассеянного органического вещества при нефтегазообразовании. – Геол. нефти и газа, 1975 в, № 7, с. 43–49.

Ю д о в и ч Я.Э. Введение в геохимическую диагностику фаций. М., ВИНТИ, 1976 а, № 296–76 деп. 112 с.

Ю д о в и ч Я.Э. Диагностика процессов первичной миграции во флиш-оидных толщах. – В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Вып. 8. Сыктывкар, 1976 б, с. 193–198.

Ю д о в и ч Я.Э. Особенности жильной кварц-кальцитовой минерализации в палеозойских отложениях Печорского Урала. – В кн.: Минералогия рудных месторождений севера Урала и Пай-Хоя. Минер. сб., № 2. Сыктывкар, 1976 в, с. 90–102. (Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР, вып. 20).

Ю д о в и ч Я.Э. Природа стронциевых аномалий в палеозойских толщах Печорского Урала. – В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-

Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1976 г., с. 107-112. (Ежегодник-1975 Ин-та геологии Коми фил. АН СССР).

Ю до в и ч Я.Э. Геохимия ископаемых углей. (Неорганические компоненты). Л., „Наука“, 1978а, 262 с.

Ю до в и ч Я.Э. Пай-Хойский геохимический феномен. (Горизонт визейских известняков, обогащенных Sr и Ba). - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1978б, вып. 27, с. 21-26.

Ю до в и ч Я.Э. К кларковой геохимии карбонатных пород. - Геохимия, 1980а, № 6, с. 91-92.

Ю до в и ч Я.Э. Опыт вещественно-генетической классификации конкреций и конкрециодных пород. - Литол. и полезн. ископ., 1980б, № 4, с. 110-123.

Ю до в и ч Я.Э., Г о л ь д б е р г Ю.И., Ю ш к о в а Г.Е. и др. Полуколичественный спектральный анализ для геологических целей. - Литол. и полезн. ископ., 1970, № 5, с. 131-142.

Ю до в и ч Я.Э., Д е м б о в с к и й Б.Я., К е т р и с М.П. Геохимические признаки перетолжения кор выветривания в ордовикских отложениях Печорского Урала. - В кн.: Ежегодник-1976 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1977, с. 133-140.

Ю до в и ч Я.Э., З а к р у т к и н В.Е., С т е п а н о в Ю.В. Особенности геохимии нижнекарбонатов углей Южного Тимана в связи с парагенезисом углей и бокситов. - В кн.: Первая республиканская научно-техническая конференция. Тезисы докладов. Воркута, 1973, с. 60-61.

Ю до в и ч Я.Э., И в а н о в а Т.И., Ч е р м н ы х В.А. К геохимии фтора в карбонатных породах (на примере толщи карбона западного склона Северного Урала). - Литол. и полезные ископаемые, 1975, № 4, с. 91-99.

Ю до в и ч Я.Э., К е т р и с М.П. Марганцевые карбонатные руды на Пай-Хое. - Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 4, с. 989-991.

Ю до в и ч Я.Э., К е т р и с М.П., И в а н о в а Т.И. Проблемы геохимии карбонатных пород. М., ВИНТИ, 1976, № 2978-76 Дел. 110 с.

Ю до в и ч Я.Э., К е т р и с М.П., М о р о х и н а Л.П. и др. Геохимия и минералогия хрома (на примере палеозойских толщ Печорского Урала). - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1980, № 2, с. 115-128.

Ю до в и ч Я.Э., К о р е л ь с к и й В.П., Ю д и н а М.А., К а п а т у р и н Г.Г. О составе углефицированного древесного ствола из верхнепермских пестроцветов района Средней Печоры. - В кн.: Первая республиканская научно-техническая конференция. Тезисы докладов. Воркута, 1973, с. 65-67.

Ю до в и ч Я.Э., К о р ы ч е в а А.А. О представлении результатов полуколичественного анализа содержания битумоидов в породе. - Геол. нефти и газа, 1969, № 7, с. 45-46.

Ю до в и ч Я.Э., М а й д л ь Т.В., А н д р е е в Г.И. и др. Геохимия опорных разрезов перми и нижнего карбона на р. Кожим (Приполярный Урал). - В кн.: Литология и геохимия осадочных формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979, с. 3-36. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 28).

Ю до в и ч Я.Э., М а й д л ь Т.В., И в а н о в а Т.И. Геохимия стронция в карбонатных отложениях. Л., „Наука“, 1980. 152 с.

Ю до в и ч Я.Э., М а ш т а к о в В.В. Рассеянные газы в карбонатных толщах палеозоя западного склона Северного Урала. - В кн.: Еже-

годник-1971 Института геологии Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, 1972, с. 95-99.

Юдович Я.Э., Никифоров В.С., Кетрис М.П., Фридендер Н.Г. Количественное определение битумов на модернизированном флуориметре ФО-1. - Геол. нефти и газа, 1973, № 9, с. 68-72.

Юдович Я.Э., Пучков В.Н. Геохимические индикаторы глубоководных отложений. - В кн.: Литология и геохимия осадочного чехла Северо-Востока европейской части СССР. (Ежегодник-1974 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР). ВИНТИ, 1976, № 824-76 Деп.

Юдович Я.Э., Пучков В.Н. Геохимическая диагностика глубоководных осадочных пород. - Геохимия, 1980, № 3, с. 430-449.

Юдович Я.Э., Пучков В.Н., Галкин А.И. и др. Предварительные результаты изучения геохимии палеозойских отложений бассейна р. Шугор (Приполярный Урал). - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР и севера Урала. Т. 2. Сыктывкар, 1973, с. 62-65.

Юдович Я.Э., Степанов Ю.В., Юдина М.А. Геохимия угловых включений в верхнепермских отложениях Средней Печоры. - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1972, вып. 12, с. 56-72.

Юдович Я.Э., Степанов Ю.В., Юдина М.А. Особенности химического состава угловых включений как отражение различия в составе вмещающих пород. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР и севера Урала. Т. 2. Сыктывкар, 1973, с. 270-276.

Юдович Я.Э., Судаков Б.В. Сингенетичный пирротин в карбонатной толще ордовика западного склона Северного Урала. - В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока европейской части СССР. Вып. 8. Сыктывкар, 1976, с. 332-341.

Юдович Я.Э., Черных В.А., Пучков В.Н. Геохимические особенности нижнекаменноугольных отложений Усть-Войского месторождения точильного камня. - В кн.: Геохимия осадочных формаций и подземных вод Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции. Сыктывкар, 1972, с. 3-23. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 12).

Юдович Я.Э., Шулеева А.Н. Оолитовые руды железа в ордовикских известняках Печорского Урала. - В кн.: Геология и полезные ископаемые Северо-Востока европейской части СССР. Сыктывкар, 1973, с. 21-27. (Ежегодник-1972 Ин-та геол. Коми фил. АН СССР).

Юдович Я.Э., Шулеева А.Н., Проскурин Г.Ф. Минералогические особенности и генезис железных руд в нижнем карбоне севера Урала. - В кн.: Региональная минералогия и генезис минералов. Сыктывкар, 1975, с. 89-104. (Тр. Ин-та геол. Коми филиала АН СССР, вып. 21).

Юдович Я.Э., Шанов М.Ф., Павлов Л.П. Химико-спектральное определение органического углерода в осадочных горных породах. - Журн. прикл. спектроскопии, 1971а, т. 14, № 4, с. 575-578.

Юдович Я.Э., Щербачев Э.С., Кононенко Л.Я. Эпигенетическая железистая минерализация на р. Подчерем (Сев. Урал). - Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1971б, вып. 14, с. 105-115.

Юдович Я.Э., Юдин В.В., Шулеева А.Н., Хорошилова Л.А. Новые данные об оолитовых железных рудах в среднем ордовике Северного Урала. - В кн.: Литология и условия образования докембрийских и палеозойских отложений Урала. Свердловск, 1981.

Ю до в и ч Я.Э., Ю д и н а А.Б., Т и м о н и н Н.И., П а в - л о в Л.П. Новые данные о проявлениях барита и серного колчедана в среднедевонских отложениях Пай-Хоя. - В кн.: Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979, с. 43-54. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 28).

Ю ф а Б.А., Г у р в и ч Ю.М. Применение медианы и квартилей для оценки нормальных и аномальных значений геохимического поля. - Геохимия, 1964, № 8, с. 817-824.

Ю ш к и н Н.П. Барит и целестин Гайхойско-Южноновоземельской провинции. Месторождения, минералогия, перспективы. Сыктывкар, Изд. Коми фил. АН СССР. 1977. 48 с. (Сер. препринтов Коми фил. АН СССР „Научные рекомендации - народному хозяйству“, вып. 13).

Ю ш к и н Н.П., В о л к о в а Н.В., К у н ц А.Ф. Флюорит Уральско-Новоземельской провинции и проблемы его использования. Сыктывкар, Изд. Коми фил. АН СССР, 1977. 47 с. (Сер. препринтов Коми фил. АН СССР „Научные рекомендации - народному хозяйству“, вып. 12).

Ю ш к о в а Г.Е. Типоморфизм лития и других примесей в кварце. Автореф. канд. дис. Казань, 1973. 34 с.

Ю ш к и н Н.П., Д а в ы д о в В.П., О с т а щ е н к о Б.А. Магматические образования Центрального Пай-Хоя и их металлогенические особенности. - В кн.: Вопросы петрографии севера Урала и Тимана. Сыктывкар, 1972, с. 3-34. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 17).

Ю ш к о в а Г.Е., А н т о н о в а Л.А., Ф р и д л е н д е р Н.Г. Определение органического углерода в осадочных породах спектральным методом. - В кн.: Литология и геохимия палеозойских формаций севера Урала и Пай-Хоя. Сыктывкар, 1979, с. 76-82. (Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, вып. 28).

Я н о ч к и н а З.А. Распределение бария и стронция в отложениях верхнепермского возраста Актюбинского Приуралья. - В кн.: Вопросы геологии Южного Урала и Поволжья. Вып. 3, ч. I. Саратов, изд-во Саратовского ун-та, 1967, с. 178-190.

Я р о ш е в с к и й А.А. Физико-химическое моделирование процесса дифференциации Земли. К вопросу о методе теоретического моделирования. - В кн.: Пути познания Земли. М., „Наука“, 1971, с. 187-192.

A d a m s J.S., W e a v e r C.E. Thorium - to-uranium ratios as indicators of sedimentary process: example of concept of geochemical facies. - *Bul. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1958, vol. 42, N 2, p. 387-430.

A m i e l A.J., F r i e d m a n G.M., M i l l e r D.S. Distribution and nature of incorporation of trace elements in modern aragonitic corals. - *Sedimentology*, 1973, vol. 20, N 1, p. 47-64.

B e r n e r R.A. Principles of chemical sedimentology. - McGraw Hill, New-York, N. Y., 1971. 256 p.

B o y e r B.W. Grain accretion and related phenomena in unconsolidated surface sediment of the Florida reef tract. - *J. Sed. Petrol.*, 1972, vol. 42, N 1, p. 205-210.

C h a v e K.E. Aspects of the biogeochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. - *J. Geol.*, 1954, vol. 62, p. 266-283.

C r e s s m a n E.R. Nondetrital siliceous sediments. - *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1962, 440-T. 23 p. (Data of Geochemistry, 6 ed. Chapter T.)

- Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. Aluminum in quartz as geothermometer. - *Contr. Miner. and Petrol.*, 1970, vol. 27, N 4, p. 332-342.
- Ernst W. Geochemical facies analysis. (Methods in Geochemistry and Geophysics, vol 11). Elsevier, New York, N.Y., 1970. 152 p.
- Flexer A., Starinsky A. Correlation between phosphate content and the foraminiferal plankton/benthos ratio in chalks (Late Cretaceous, northern Israel): paleoenvironmental significance. - *Sedimentology*, 1970, vol 14, N 3-4, p. 245-258.
- Flügel H.W. Some notes in the insoluble residues in limestones. - In: *Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe*. G. Müller, G.M. Friedman, Eds. Springer, Heidelberg, 1968, p. 46-54.
- Frietz P. Geochemical characteristics of dolomites and  $^{18}\text{O}$  content of Middle Devonian oceans. - *Earth and Planet Sci. Lett.*, 1971, vol. 11, N. 4, p. 277-282.
- Gevirtz J.I., Friedman G.M. Deep-sea carbonate sediments of the Red Sea and their implications on marine lithification. - *J. Sed. Petrol.*, 1966, vol. 36, N 1, p. 143-151.
- Goldberg E.D., Arrhenius G.O.S. Chemistry of Pacific pelagic sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958, vol. 13, N 2/3, p. 153-212.
- Graf D.L. Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonates. P. 1-4. - *Illinois State Geol. Surv. Circ.*, 1960, vol. 297, 298, 301, 308. 250 p.
- Graf D.L. Minor element distribution in sedimentary carbonate rocks. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, vol. 26, N 8, p. 849-856.
- Gvirtzman G., Friedman G.M., Miller D.S. Control and distribution of uranium in coral reefs during diagenesis. - *J. Sedim. Petrol.*, 1973, vol. 43, N 4, p. 985-997.
- Hirst D.M., Nicholls G.D. Techniques in sedimentary geochemistry. (1). Separation of the detrital and non-detrital fractions of limestones. - *J. Sedim. Petrol.*, 1958, vol. 28, N 4, p. 461-468.
- Hückel U. Geochemischer Vergleich der Plattenkalke Solnhofens und des Libanon mit anderen Kalken. - *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 1974, Bd 145, Hf 3, S. 279-305.
- Ingerson E. Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1962, vol. 26, N 8, p. 815-847.
- Katz A., Sasse E., Starinsky A., Holland H.D. Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40-98°. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, vol. 36, N 7, p. 481-496.
- Klement K., Krutský N. Die Bedeutung der Spurenelemente in Kalksteinen für die geologische Forschung und die Praxis. - *Zem.-Kalk-Gips*, 1971, vol. 24, N 2, p. 86-66.
- Krauskopf K.B. Introduction to Geochemistry. New York, McGraw-Hill, 1967. 721 p.

Krejci - Graf K. Geochemische Faziesdiagnostik. Leipzig, 1966. 805 S. (Freib. Forschungsh., C224).

Livingston H.D., Thompson G. Trace element concentrations in some modern corals. - *Limnol. and Oceanogr.*, 1971, vol. 16, N 5, p. 786-796.

Stockman K.W., Ginsburg R.N., Shinn E.A. The production of lime mud by algae in South Florida. - *J. Sed. Petrol.*, 1967, vol. 37, N 2, p. 633-648.

Swanson V.E., Love A.H., Frost I.C. Geochemistry and diagenesis of tidalmarsh sediment northeastern Gulf of Mexico. - *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1972, N 1360. 83 p.

Thompson G. Geochemical study of some lithified carbonate sediments from the deep sea. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, vol. 36, N 11, p. 1237-1253.

Till R. The relationship between environment and sediment composition (geochemistry and petrology) in the Bimini lagoon, Bahams. - *J. Sed. Petrol.*, 1970, vol. 40, N 1, p. 367-385.

Turan J., Vančová L. Výskyt fluoritu v karbonátových horninách rušbašského mezozoického ostrova. - *Miner. slovac*, 1971, 3, N 10, p. 155-157.

Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. - *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1961, vol. 71, N 2, p. 175-192.

Veizer J. Employment of semiquantitative spectral analysis for stratigraphic and lithofacial investigation in limestones from the Mantle Series of the High Tatra Mountains. - *Geol. Sb.*, 1967, Jahrg. 18, Hf 1, S. 79-85.

Veizer J., Demovič R. Geochemistry of sedimentary carbonate rocks. (Mantle Series of High Tatra Mountains and Middle Triassic of the Slovak Karst region). - *Geol. Sb.*, 1969, Jahrg. 20, Hf 2, S. 303-332.

Weaver C.E. Geochemical study of a reef complex. - *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 1968, vol. 52, N 11, p. 2163-2169.

Weber J.N. Chloride ion concentration in liquid inclusions of carbonate rocks as a possible environmental indicator. - *J. Sed. Petrol.*, 1964, vol. 34, N 3, p. 677-679.

Weber J.N. Temperature dependence of magnesium in Echinoid and Asteroid skeletal calcite: a reinterpretation of its significance. - *J. Geol.*, 1973, vol. 81, N 5, p. 543-556.

Wedepohl K.H. *Geochemie*. Berlin, de Gruyter, 1967, 220 S.

Wedepohl K.H. Geochemische Daten von sedimentären Karbonaten und Karbonatgesteinen in ihrem faziellen und petrogenetischen Aussagewert. - *Verh. geol. Bund.-Anst.*, 1970, Bd 4, S. 692-705.

	Стр.
В в е д е н и е . . . . .	3
Г л а в а 1. <u>Методика среднемасштабного регионального геохимического изучения осадочных толщ</u> . . . . .	8
§ 1. Место среднемасштабной региональной геохимии среди других направлений . . . . .	8
§ 2. Задачи и этапы регионально-геохимического исследования . . . . .	11
§ 3. Методика регионально-геохимических исследований . . . . .	13
§ 4. Проблемы содержательной интерпретации геохимических данных . . . . .	35
Г л а в а 2. <u>Геохимическое описание палеозойского разреза севера Урала</u> . . . . .	39
§ 1. Некоторые общие сведения . . . . .	39
§ 2. Отложения нижнего-среднего ордовика . . . . .	41
§ 3. Отложения среднего-верхнего ордовика . . . . .	60
§ 4. Отложения силура . . . . .	64
§ 5. Отложения нижнего-среднего девона . . . . .	71
§ 6. Отложения верхнего девона-турнейского яруса нижнего карбона . . . . .	76
§ 7. Отложения карбона. Досерпуховские карбонатные отложения $C_1$ . . . . .	78
§ 8. Терригенные отложения $C_1$ . . . . .	86
§ 9. Серпуховские и среднекарбоновые отложения . . . . .	87
§ 10. Верхнекарбоновые и ассельские отложения . . . . .	92
§ 11. Терригенные отложения нижней перми . . . . .	95
§ 12. Отложения верхней перми . . . . .	103
Г л а в а 3. <u>Использование региональных данных для выявления закономерностей распределения индикаторных элементов-примесей</u> . . . . .	107
§ 1. Типизация элементов-примесей . . . . .	107
§ 2. Титан . . . . .	110
§ 3. Хром . . . . .	127
§ 4. Барий . . . . .	133
§ 5. Фосфор . . . . .	137
§ 6. Марганец . . . . .	140
§ 7. Стронций . . . . .	148
§ 8. Фтор . . . . .	151
§ 9. Уран и торий . . . . .	156
§ 10. Мышьяк и сурьма . . . . .	160
Г л а в а 4. <u>Региональные закономерности распределения компонентов ОВ</u> . . . . .	163
§ 1. Региональные закономерности распределения $C_{орг}$ , ХВ и $\beta$ ХВ . . . . .	164

	§ 2. Региональная закономерность состава битумоидов . . . . .	167
	§ 3. Рассеянные газы в палеозойских толщах . . . . .	169
Г л а в а 5.	<u>Региональная оценка влияния эпигенетических процессов на перераспределение малых элементов и компонентов ОБ.</u> . . . . .	172
	§ 1. Геохимические особенности жильной минерализации . . . . .	172
	§ 2. Влияние катагенеза на битуминозность флиш-идных толщ . . . . .	179
	§ 3. Влияние катагенеза на газоносность жильных кальцитов . . . . .	182
Г л а в а 6.	<u>Региональная геохимия как предпосылка прогноза рудоносности и нефтегазоносности</u> . . . . .	184
	§ 1. Отложения ордовика . . . . .	184
	§ 2. Отложения силура . . . . .	189
	§ 3. Отложения нижнего-среднего девона . . . . .	192
	§ 4. Отложения верхнего девона-турнейского яруса нижнего карбона . . . . .	193
	§ 5. Терригенные отложения нижнего карбона . . . . .	194
	§ 6. Карбонатные и черносланцевые отложения карбона и нижней перми . . . . .	197
	§ 7. Терригенные отложения перми . . . . .	203
	§ 8. Геохимические предпосылки прогноза нефтегазоносности . . . . .	204
Г л а в а 7.	<u>Использование региональных материалов в проблеме химической эволюции осадочных пород</u> . . . . .	206
Г л а в а 8.	<u>Региональная геохимия как основа для постановки новых геохимических проблем</u> . . . . .	215
	§ 1. Сходство карбонатных пород с углями и его методическое следствие . . . . .	215
	§ 2. О составе нерастворимых остатков карбонатных пород . . . . .	217
	§ 3. О формах нахождения элементов-примесей в карбонатных породах . . . . .	223
	§ 4. О биогенном накоплении элементов-примесей карбонатных пород . . . . .	231
Г л а в а 9.	<u>Использование региональных данных в проблеме геохимической диагностики фаций</u> . . . . .	234
	§ 1. Постановка задачи. Основная литература . . . . .	234
	§ 2. Факторная схема фаций . . . . .	235
	§ 3. Краткий обзор геохимических индикаторов . . . . .	237
	§ 4. Три примера фациальной диагностики . . . . .	248
З а к л ю ч е н и е . . . . .		254
Л и т е р а т у р а . . . . .		259

3 руб.

3808



ЛЕНИНГРАД  
• Н А У К А •  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1981